

POLİPİROL KAPLI BAKIR ELEKTROT YÜZEYİNDE
KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL
İNDİRGENMESİ

HÜLYA ÖZTÜRK

MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERSİN

ÖZ

Bu çalışmada CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi polipirol (PPy) kaplı bakır elektrot ile gerçekleştirilmiştir.

Bakır elektrot yüzeyinde sentezlenen PPy'ün özellikleri belirlenmiş ve PPy elektrodun sodyum oksalat ve CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitlerindeki elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. PPy elektrodun uygulanan potansiyele bağlı olarak yükseltgenme indirgenme reaksiyonu verdiği yani elektroaktif olduğu gözlenmiştir.

Bakır yüzeyinde sentezlenen PPy filmi ile CO₂ indirgenmesi potansiyele, CO₂ basıncına, elektroliz süresine ve PPy film kalınlığına bağlı olarak incelenmiştir. PPy kaplanmış ve kaplanmamış Cu ile elde edilen CO, C₂H₄, C₂H₆, HCOOH ve CH₃COOH'in miktarlarının ve ürün verimlerinin farklı olması, mekanizmanın farklı olduğunu göstermektedir.

Literatürde daha önce bakır yüzeyinde sentezlenen PPy filmi ile CO₂ indirgenmesine rastlanmamıştır. Bu çalışmada bakır yüzeyinde sentezlenen PPy elektrodun CO₂ indirgenmesi için kullanılabilir bir elektrot materyali olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Polipirol, Karbondioksit, Elektrokimyasal İndirgenme.

ABSTRACT

In this study, electrochemical reduction of CO₂ was achieved at a copper electrode coated with polypyrrole (PPy).

PPy which was synthesis at a copper electrode surface was determined its properties and electrochemical behaviours of PPy electrode was investigated with cyclic voltammetry in sodium oxalate and CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ electrolytes. PPy electrode was observed to be electroactive or to give redox reaction depend on the applied potential.

Reduction of CO₂ was investigated depend on potential, CO₂ pressure, electrolysis time and PPy thickness at copper electrode coated with PPy film. Quantities and efficiencies of CO, C₂H₄, C₂H₆, HCOOH and CH₃COOH were different at PPy coated and uncoated copper so it was obtained that its mechanism was different.

As far as in literatue, reduction of CO₂ wasn't achieved at a PPy film which synthesis on copper surface. It has been concluded by this study that PPy electrode can be used as a electrode material to reduction of CO₂.

Key Words: Copper, Polypyrrole, Carbon Dioxide, Electrochemical Reduction.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında bana her zaman yardımcı olan Hocam Yrd. Doç. Dr. Rezzan Aydın'a, fikirlerinden yararlandığım Hocam Prof. Dr. Fatih Köleli'ye çok teőekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalıőmalarında yardımını esirgemeyen Arő.Gör. Derya Dünder'a, her zaman manevi olarak yanımda bulunan aileme, arkadaşlarım Ayőe Yurdakul ve Fatma Gerçek Őaőmaz'a sonsuz teőekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR	xi
1.GİRİŞ	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1.KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ	3
2.2. BAKIRIN ÖZELLİKLERİ	10
2.3. BAKIR ELEKTROT ÜZERİNDE CO ₂ 'İN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ	13
2.4. BAKIR ELEKTROTTA CO ₂ 'İN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ İÇİN ÖNERİLEN REAKSİYON MEKANİZMALARI	19
2.5.DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ–ELEKTROKİMYASAL SPEKTROSKOPİ	22
2.6. POLİMERLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE POLİPİROL	24
2.7. BAKIR VE POLİPİROL	29
3. MATERYAL VE METOD	32
3.1. ELEKTROTLAR	32
3.2. ÜÇLÜ ELEKTROT HÜCRESİ	33
3.3. YÜKSEK BASINÇ HÜCRESİ	33
3.4. KULLANILAN KİMYASALLAR	34

3.5. KULLANILAN CİHAZLAR	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	36
4.1. POLİPİROL ELEKTRODUN HAZIRLANMASI	36
4.2. KARBONDİOKSİT İNDİRGENMESİ	43
4.3. YÜKSEK BASINÇ HÜCRESİNDE CO ₂ 'İN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ VE ÜRÜN ANALİZİ	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme ürünlerinin elektrotlara göre değişimi	4
Çizelge 2.2. Karbondioksitin indirgenme reaksiyonlarına ait standart serbest entalpi (ΔG^0) (25^0C , $pH=0$) ve standart elektrot potansiyelleri (E^0)	7
Çizelge 2.3. Cu elektrotta 0,1 M hidrojen karbonat çözeltilerinde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme ürünlerinin akım verimleri	10
Çizelge 2.4. Bakır elektrotta CO_2 'in elektrokimyasal indirgenme ürünleri olan metan ve etilenin Faradaik verimleri	18
Çizelge 4.1. İndirgenme ürünlerinin derişimlerinin elektrot materyaline göre değişimi ($-3,0$ V, 20 bar CO_2 basıncı, $CH_3OH/0,1$ M $LiClO_4/1,5 \times 10^{-3}$ M H^+ elektroliti, 1,39 μm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresi)	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>SEKİL</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Polimer film yüzeyinde CO ₂ 'in adsorpsiyon mekanizması	8
Şekil 2.2. Bakır metali için Pourbaix diyagramı	11
Şekil 2.3. CO ₂ indirgenmesi için potansiyel-pH değişim grafiği	14
Şekil 2.4. Bakır elektrot yüzeyinde CO ₂ indirgenme reaksiyonunun ilerleyişi	15
Şekil 2.5. LiClO ₄ -metanol elektrolitindeki bakır elektrodun dönüşümlü voltamogramı	18
Şekil 2.6. Geçiş metalleri üzerinde CO ₂ 'in indirgenme mekanizması	19
Şekil 2.7. NaOH ve KOH içeren metanol elektrolitindeki bakır elektrotta CO ₂ 'in elektrokimyasal indirgenmesinin şematik gösterimi	21
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametri yöntemine göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı	22
Şekil 2.9. Durağan bir elektrolit içinde bulunan tersinir bir sistemin ilk çevrimde elde edilen dönüşümlü voltamogramı	23
Şekil 2.10. Pirok molekülü	25
Şekil 2.11. Pirok'ün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması	26
Şekil 2.12. Nötralk polipirok filminin yapısı	27
Şekil 2.13. Polipirok filminin yükseltgenmiş yapısı	27
Şekil 3.1. Yüksek basınç hücresi	33
Şekil 4.1. Bakır elektrotun 0,2 M NaOks çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı; $v=20$ mV/s	37
Şekil 4.2. Polipirok sentezi için 1. çevrim, 0,2 M NaOks+0,5M pirol çözeltisi, $v=20$ mV/s	38
Şekil 4.3. Pirok moleküllerinin 0,2 M NaOks ortamında bakır elektrotta 20 çevrim boyunca polimerleşmesi, $v=20$ mV/s	39

Şekil 4.4. 20 çevrim sentezlenmiş PPy elektrodun 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı, $v = 20$ mV/s	40
Şekil 4.5. 20 çevrim PPy filminin farklı tarama hızları ile 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı	40
Şekil 4.6. Farklı monomer derişiminde (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 M) sentezlenen PPy filmlerinin 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.	41
Şekil 4.7. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s	42
Şekil 4.8. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin farklı tarama hızı ile 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı	42
Şekil 4.9. Bakır elektrotun CO ₂ ile doyurulmuş ve doyurulmamış CH ₃ OH/0,1 M LiClO ₄ /1,5x10 ⁻³ M H ⁺ elektrolit sistemindeki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.	43
Şekil 4.10. PPy kaplı bakır elektrotun CO ₂ ile doyurulmuş ve doyurulmamış CH ₃ OH/0,1 M LiClO ₄ /1,5x10 ⁻³ M H ⁺ elektrolit sistemindeki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.	44
Şekil 4.11. 20 çevrim PPy'ün CO ₂ ile doyurulmuş ve doyurulmamış CH ₃ OH/0,1 M LiClO ₄ elektrolitindeki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.	45
Şekil 4.12. 20 çevrim PPy'ün asitli ve asitsiz CO ₂ ile doyurulmuş CH ₃ OH/0,1 M LiClO ₄ elektrolit sistemindeki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.	46
Şekil 4.13. PPy ile kaplanmış ve kaplanmamış bakır elektrotun CO ₂ ile doyurulmuş CH ₃ OH/0,1 M LiClO ₄ /1,5x10 ⁻³ M H ⁺ elektrolitindeki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.	47
Şekil 4.14. PPy kaplı Cu elektrot ile CO ₂ indirgenmesinin, polimer film kalınlığı ile değişimi, $v=20$ mV/s.	47
Şekil 4.15. CH ₃ OH/0,1 M LiClO ₄ /1,5x10 ⁻³ M H ⁺ elektrolit ortamında 20 çevrim PPy kaplanmış Cu elektrotta CO ₂ indirgenmesinin tarama hızına göre değişimi.	49

- Şekil 4.16. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin CO₂ doyurulmuş ve doyurulmamış CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitindeki elektrokimyasal davranışı, v=20 mV/s. 50
- Şekil 4.17. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin CO₂'li ortamda farklı tarama hızlarındaki temel diyagramları. 50
- Şekil 4.18. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, -3,0 V, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin elektrot materyaline göre değişimi. 52
- Şekil 4.19. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin derişimlerinin potansiyele bağılı olarak değişimi. 53
- Şekil 4.20. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin Faradaik verim-potansiyel grafiğı. 54
- Şekil 4.21. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncı, -3,0 V ve 3 saatlik elektroliz süresinde PPy film kalınlığına bağılı olarak indirgenme ürünlerinin derişimlerinde meydana gelen değişimler. 55
- Şekil 4.22. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, -3,0 V ve 3 saatlik elektroliz süresinde PPy film kalınlığına bağılı olarak indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinde meydana gelen değişimler. 55
- Şekil 4.23. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve -3,0 V potansiyelde oluşan indirgenme ürünlerinin derişimlerinin elektroliz süresine bağılı olarak değişimi. 56

- Şekil 4.24. $\text{CH}_3\text{OH}/0,1 \text{ M LiClO}_4/1,5 \times 10^{-3} \text{ M H}^+$ elektrolitinde, 20 bar CO_2 basıncında, 1,39 μm kalınlıkta PPy ve -3,0 V potansiyelde oluşan indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin elektroliz süresine bağlı olarak değişimi. 57
- Şekil 4.25. $\text{CH}_3\text{OH}/0,1 \text{ M LiClO}_4/1,5 \times 10^{-3} \text{ M H}^+$ elektrolitinde, -3,0 V, 1,39 μm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde CO_2 basıncına bağlı olarak indirgenme ürünlerinin derişimlerdeki değişim. 57
- Şekil 4.26. $\text{CH}_3\text{OH}/0,1 \text{ M LiClO}_4/1,5 \times 10^{-3} \text{ M H}^+$ elektrolitinde, -3,0 V, 1,39 μm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin CO_2 basıncına bağlı olarak değişimi. 58

SİMGE VE KISALTMALAR

Cu: Bakır

PPy: Polipirol

PAn: Polianilin

NaOks: Sodyum Oksalat

CO₂: Karbondioksit

CV: Dönüşümlü Voltametri

CH₃OH: Metanol

LiClO₄: Lityum Perklorat

CH₄: Metan

CO: Karbon monoksit

C₂H₄: Etilen

C₂H₆: Etan

HCOOH: Formik Asit

CH₃COOH: Asetik Asit

DKE: Doygun Kalomel Elektrot

NHE: Normal Hidrojen Elektrot

1. GİRİŞ:

Karbondioksitin küresel ısınmaya yol açan gazlardan biri olduğu düşünülmektedir. İnsanların enerji elde etme girişimleri nedeniyle atmosferdeki derişimi hızla artan bu atık gazın indirgenerek daha değerli ürünlere dönüştürülme girişimleri son yıllarda hız kazanmıştır.

Karbondioksitin indirgenme yöntemleri arasında en çok tercih edileni elektrokimyasal indirgenmedir. Elektrokimyasal indirgenme sırasında kullanılan farklı elektrotlar ile farklı ürünler elde etmek mümkündür. Pek çok araştırmacı bu farktan dolayı çeşitli ürün dağılımlarını gözlemleyerek, istedikleri ürünün miktarca daha fazla oluşmasını sağlamışlardır.

Bakır doğada oldukça fazla bulunan bir metaldir. Havada kolayca oksitlenerek korozyona uğrar. Bakır yüzeyinde korozyondan kaynaklı +1 ve +2 yüklü bakır iyonları oluşmakta ve bu iyonlar hızla bakır oksitlerini oluşturmaktadır.

Son zamanlarda organik polimerler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Organik polimerler arasında polianilin, polipirol ve politiyofen diğerlerine göre daha fazla araştırma konusu olmaktadır. Bu polimerlerin ortak özellikleri, uygulanan potansiyele göre yalıtkanlık ile iletkenlik arasında özellik göstermeleridir. İletken polimerler, metallere yakın bir iletkenlik sergileyebildiklerinden, elektrot materyali olarak kullanılabilirler. Polimerleştirme sürecinde monomerin radikal katyonlara yükseltgenmesini sağlamak için yüksek potansiyellere gerek vardır. Elektrot materyali olarak Fe, Cu ve Al gibi aktif metallerin kullanıldığı durumlarda, anodik potansiyellerle metal çözünmesi birlikte olabilmektedir. Bu nedenle, polimerizasyonun başladığı potansiyellerde elektrot yüzeyinin pasifleştirilmesi gereklidir.

Literatürlerde bakır elektrodun PPy ve PAn gibi iletken polimerler ile kaplanarak korozyon hızı üzerinde meydana gelen değişimlerin belirlendiği çalışmalar mevcuttur [1,2]. Ancak Cu yüzeyine kaplanan iletken polimerlerin elektrokatalizör olarak kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Elektrokimyasal olarak platin yüzeyinde sentezlenen polianilin [3], yine platin yüzeyinde sentezlenen polipirol [4] ve altın yüzeyinde ayrıştırılan polipirol [5] gibi iletken organik polimerlerden oluşan elektrotlar kullanılarak karbondioksit indirgenmesi gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvarımızda CO₂ indirgenmesi uzun yıllardır çalışılmaktadır. CO₂'nin elektrokimyasal indirgenme mekanizması sulu ve susuz ortamlarda farklı elektrotlarla incelenmiştir [3,4,6-15]. CH₃OH/LiClO₄ ortamında ve Pt elektrot üzerine sentezlenen çeşitli iletken polimerler ile oluşturulan elektrotlarla yapılan indirgenmelerde literatürdeki en düşük aşırı gerilime ulaşılmış ve reaksiyon mekanizmasında elektrot yüzeyinde oluşan H_{ad}'ın oldukça önemli olduğu görülmüştür. İletken polimer altında kalan ana metalin değiştirilmesinin reaksiyonda oluşan ürünlerin verimlerinde yani reaksiyon mekanizmasında meydana getireceği değişimlerin belirlenmesi bu çalışmada ulaşılmaması istenen hedeftir. Bakır üzerine polipirolün elektrokimyasal olarak ayrıştırılması sonucu elde edilen elektrot materyali kullanılarak karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi incelenecektir. İndirgenme ürünlerinin kalitatif ve kantitatif tayini yapılacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

Karbondioksit; CO₂; renksiz, kokusuz, havadan ağır, suda çözüldüğünde asidik özellik gösteren ve atmosferin doğal yapısında bulunan bir gazdır.

CO₂, karbonlu bileşiklerin oksidasyonundaki son üründür. Karbendioksit miktarındaki artış, sıcaklığın küresel boyutta 2-5 °C artmasına neden olmaktadır (sera etkisi) [16].

Karbendioksit indirgenmesinde radyokimyasal, kimyasal, termokimyasal, fotokimyasal, biyokimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere çeşitli yöntemler uygulanmıştır [17]. Yapılan araştırmalarda karbendioksitin daha değerli kimyasal maddelere dönüşümü için elektrokimyasal indirgenmenin en etkin yöntem olduğu anlaşılmıştır. Elektrokimyasal yöntemin tercih edilmesinin iki nedeni vardır:

1) Farklı metaller katot olarak kullanıldığında oluşan gaz yada sıvı ürünler seçici olarak meydana gelmektedir.

2) Gerekli olan deneysel ekipmanlar yüksek vakuma ve yüksek sıcaklığa gereksinim duymadığından, ucuzdur.

Karbendioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde çok farklı problemlerle karşılaşmaktadır. İlk olarak karbendioksitin sulu ortamdaki düşük çözünürlüğü gelmektedir (sudaki çözünürlük: 0,33 mol/dm³). Düşük çözünürlüğe bağlı olarak, elektrolizlerde ulaşılan akım değerleri düşük kalmaktadır. Bir başka problem metal elektrotların kullanılmasıyla birlikte gözlemlenen yüksek aşırı gerilim değerleridir.

Genellikle aşırı gerilimin yüksek olduğu sulu çözeltilerde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesinde, hidrojen çıkış tepkimesi CO₂ indirgenmesi ile eş zamanlı olarak ilerler. Hidrojen çıkış tepkimesinin daha baskın olduğu gösterilmiştir

[17]. Bu nedenle hidrojen oluşum reaksiyonu çok önemlidir. Çünkü; uygulanan enerji CO₂'in indirgenmesinde kullanılmak yerine, daha kolay bir tepkime olan ve daha düşük potansiyelde gerçekleşen hidrojen çıkışı için harcanır.

Yüksek negatif potansiyel bölgelerinde (-4.5 ile -5.0 V) susuz ortamlarda (örneğin metanolde) CO₂'nin elektrokimyasal indirgenmesinde metan ve etilenin oluşması ilginçtir. Bu kadar yüksek negatif potansiyel değerlerine inilebilmesinin nedeni net değildir. Metanollü ortamda, katot yüzeyine CO₂'in difüzyonunun sulu çözeltilerdekenden daha hızlı olduğu öne sürülmektedir [17]. Bunun nedeni olarak düşük sıcaklıklarda, 243 K'de, metanolde CO₂'nin çözünürlüğünün sudaki çözünürlüğünün yaklaşık 19 katı olması gösterilmektedir [17].

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde oluşan ürünler, kullanılan elektrot malzemesine göre değişiklik gösterir (Çizelge 2.1) [17].

Çizelge 2.1. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme ürünlerinin elektrotlara göre değişimi [17].

ELEKTROLİT	ELEKTROT	ÜRÜN
Sulu	Metalik In, Sn, Hg ve Pb	Formik asit
	Metalik Zn, Au ve Ag	Karbonmonoksit
	Metalik Cu	Hidrokarbonlar,aldehitler ve alkoller
	Metalik Al, Ga ve VIII B grubu elementleri (Pd hariç)	CO ₂ indirgenmesinde düşük aktivite gösterir.
Susuz	Pb, Tl ve Hg	Oksalik asit
	Cu, Ag, Au, In, Zn ve Sn	Karbonmonoksit
	Ni, Pd ve Pt	Karbonmonoksit
	Al, Ga ve VIII grup elementleri (Ni, Pd ve Pt hariç)	Hem CO hem de oksalik asit

CO₂'in elektroindirgenmesinde, sulu destek elektrolitleri kullanıldığında Hg, In, Sn ve Pb gibi sp grubu metallere hazırlanan elektrotlar üzerinde formik asit ana üründür. Pt ve Pd gibi d grubu metallere ana ürün olarak CO oluşur. Diğer d

grubu metali olan Ru'un ise, formaldehite ek olarak hidrokarbonlar (metan ve etilen) ve alkoller (metanol ve etanol) gibi farklı organik bileşikler için uygun elektrokatalitik özellik gösterdiği bulunmuştur. Aynı metaller susuz elektrolitlerde farklı davranırlar; sp grubu metalleri olan Tl, Pb ve Hg ile seçici olarak oksalik asit oluşur; Fe, Cr, Mo, Ti ve Nb gibi çoğu d grup metallerinde ana ürünler oksalik asit ve CO'tir; buna karşın çoğu sp grubu metal elektrotlarda (In, Sn, Cd, Zn, Cu, Ag ve Au) ve d grubu metal elektrotları (Pd, Pt ve Ni) ile sadece CO oluşur.

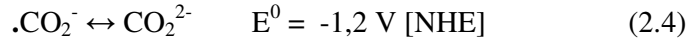
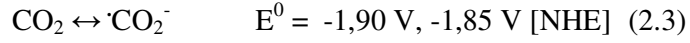
Karbondioksitin hidrokarbonlara ve diğer organik maddelere indirgenmesinde elektrot olarak kullanılan metal çok önemlidir. Buna ek olarak karbondioksitin indirgenme hızı ve indirgenme ürünlerinin akım verimleri; elektrodun yapısına, yüzey morfolojisine, sıcaklığa, elektrolit anyonunun yapısına ve konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği bilinmektedir [17]. Ayrıca aynı elektrot malzemesinde; uygulanan potansiyel, karbondioksitin kısmi basıncı, sıcaklık, karıştırma, çözeltinin pH'ı, tampon çözeltilerin tuzu ve konsantrasyonu da önemli parametreler olarak karşımıza çıkmaktadır [18].

Kaneco ve ark 0,1 M KOH-metanol elektrolitindeki gümüş [19] ve altın [20] elektrotlar ile CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesini düşük sıcaklıklarda (248, 258 ve 273 K'de) araştırmışlardır. Her iki elektrot materyalinde CO₂'in ana indirgenme ürünlerinin CO ve HCOOH olduğu, ancak CO oluşumunun baskın reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın azalması ve negatif potansiyele inilmesi ile CO'in oluşum veriminin arttığı, bununla beraber hidrojen oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle, KOH-metanol elektrolitinde hidrojen oluşumunun hızını yavaşlatmak için düşük sıcaklığın daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki eşitlikler ile gösterilmiştir.



İlk basamakta, CO₂ molekülleri elektron transferiyle .CO₂⁻ radikallerine elektrokimyasal olarak indirgenebilir. Sonra .CO₂⁻ radikallerinden CO ve formik asit oluştuğu görülür. İlk basamakta üretilen .CO₂⁻ radikallerinin elektrokimyasal dengeden dolayı Au elektrot yüzeyinde biriktiği ve adsorplandığı düşünülmüştür. Elektrot yüzeyinde adsorplanan .CO₂⁻ radikallerinin Lewis asidi gibi davranarak CO₂ molekülleri ile birleşme eğiliminde olması ve CO oluşum veriminin formik asitinkinden büyük olması beklenen bir durumdur.

Karbondioksitin indirgenmesine ait redoks potansiyelleri aşağıdaki reaksiyonlarda verilmiştir [21].



İlk indirgenmede (.CO₂⁻), CO₂'in geometrisi lineerden uzaklaşmaktadır. Bu yapı değişikliği, CO₂'ten .CO₂⁻'e kendiliğinden değişim hızını bir miktar yükseltmekle birlikte CO₂'in indirgenmesinde aşırı gerilimi önemli ölçüde arttırmaktadır.

Karbondioksitin sulu ortamda 2, 4, 6 ve 8 elektronla indirgenmesine ait standart serbest entalpi ΔG⁰ (25 °C, pH=0) ve bunlara karşılık gelen standart elektrot potansiyelleri (E⁰) Çizelge 2.2'de özetlenmiştir [21].

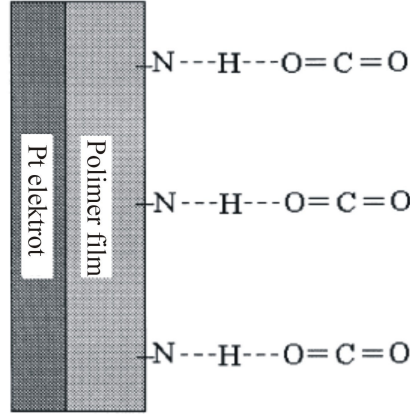
Sulu ortamda karbon içeren maddelerin davranışları pH'ya bağlı olarak değişir. Çizelge 2.2'deki bu reaksiyonların düşük pH değerlerinde daha istemli gerçekleşmesi beklenen bir durumdur.

Çizelge 2.2. Karbondioksitin indirgenme reaksiyonlarına ait standart serbest entalpi (ΔG^0) (25^0C , $\text{pH}=0$) ve standart elektrot potansiyelleri (E^0) [21].

Reaksiyon	ΔG^0 (kJ/mol)	E^0 /V[NHE]
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+91,8	-0,475
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}(\text{aq})$	+38,4	-0,199
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+1,99	-0,103
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+27,5	-0,071
$\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	-17,3	+0,030
$\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-130,8	+0,169

Karbondioksit'in elektrokimyasal indirgenmesinde sadece metal elektrotlar değil polimer esaslı elektrotlar da kullanılmıştır. Aydın ve Köleli [3], platin üzerine ayrıştırılarak hazırlanan polianilin elektrot ile literatürde karşılaşılan en pozitif aşırı gerilim olan -0,4 V'da (DKE) CO_2 indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirmişler; indirgenme ürünleri olarak HCOOH, HCHO ve CH_3COOH belirlenmiştir. Yine bu çalışmada, CO_2 indirgenmesine film kalınlığının etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak; film ince olursa, Pt elektrodun etkisinin daha baskın olduğu ve uygulanan -0,4 V'da (DKE) potansiyelde reaksiyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir. Film çok kalın olduğu zaman, reaksiyonun akım değerinin dikkati çeker bir şekilde azaldığı ve reaksiyon ürünlerinin tespit edilemediği belirlenmiştir. Polimer filme substrat moleküllerinin adsorplanması yerine, destek metal elektrotta muhtemelen daha çok gözlenen H_{ad} 'ın uzun süreli difüzyonu akım yoğunluğunun azalmasının sebebi olarak gösterilebilir. Filmin ana görevi; hidrojen bandına karşı substrat moleküllerinin adsorpsiyonunu sağlamaktır. Bu yüzden H_{ad} atomunun transferi CO_2 molekülünden daha kolay olmaktadır. Bütün deneysel sonuçlar indirgenmede PAn üzerinde CO_2 adsorpsiyonunun hidrojen oluşumundan esasen zor olduğunu ve destekleyici metal elektrot yüzeyinde H_{ad} atomlarının oluşumuyla reaksiyonun başladığını göstermektedir. Polimer filmde oluşan H_{ad} , adsorplanmış CO_2 moleküllerine eklenir ve HCOO_{ad} ürünü oluşur. Bu ürün H_{ad} ile birleşerek formik asit verir veya format

iyonuna indirgenebilir ve sonraki basamakta bir proton alınışıyla formik asite dönüşüm gerçekleşir. Bununla birlikte, elektrolit ortamında oluşan HCOO_{ad} molekülünün, çözücü moleküllerine (CH_3OH) kolayca saldırması sonucu ürün olarak asetik asit elde edilmektedir.



Şekil 2.1. Polimer film yüzeyinde CO_2 'in adsorpsiyon mekanizması [3].

Aydın ve Köleli tarafından polipirol elektrot ile metanol- LiClO_4 elektrolitinde -0,4 V (Ag/AgCl) gibi literatürlere göre oldukça pozitif potansiyelde CO_2 'in elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleştirilmiştir [4]. İndirgenme ürünleri olarak, PAN'de olduğu gibi HCHO, HCOOH ve CH_3COOH tespit edilmiştir. Elektroliz süresinin artışı ile ürünlerin Faradaik verimlerinin zamanla azaldığı belirlenmiştir. Ürünlerin Faradaik verimlerindeki bu azalma, elektrot yüzeyinde H_2 çıkışının artışı ile açıklanmıştır. Ayrıca, PPy elektrot ile hem yüksek basınç hem de basınç uygulanmayan oda koşullarında indirgenme gerçekleştirilmiştir. Elektrot materyali olarak PPy kullanılması durumunda basıncın uygulanmadığı oda koşullarında ana indirgenme ürünü formik asit olarak tespit edilirken, yüksek basınçta en yüksek Faradaik verim asetik asitte gözlenmiştir. Elektrot materyaline göre uygulanan basınç değerinin değişimi ile ürün dağılımlarının birbiri ile yarışmalı reaksiyonlar üzerinden gerçekleştiği belirtilmiştir.

Polipirol ile yapılan bir başka çalışmada ise Au elektrot üzerine Re ve Cu-Re alaşımları ayrıştırılmış, elde edilen bu elektrot materyali üzerinde PPy sentezlenmiştir. Yeni elektrot materyali üzerinde CO_2 indirgenmesi sonucu CO, CH_4

ve H₂ indirgenme ürünleri olarak belirlenmiştir [5]. Bu elektrot yüzeyinde, PPy kaplanmamış elektrot materyaline göre hidrojen çıkışının daha pozitif potansiyelerde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Negatif potansiyellere inilmesi ile CO'nun Faradaik veriminin azaldığı, metanın Faradaik veriminin arttığı tespit edilmiştir. Bu durum CO₂ indirgenmesi sırasında ilk reaksiyonun CO'e indirgenmesi olduğu düşünülerek açıklanabilir. Bununla beraber, çok daha negatif potansiyelerde CO molekülleri CH₄'a kadar indirgenebilir, bu son ürünün faradaik veriminin artışıyla uyumaktadır. Negatif potansiyelerde her iki ürünün faradaik veriminin azalışı hidrojen çıkış reaksiyonunun önemli bir şekilde başladığını göstermektedir.

Kaneco ve ark. [22], karbondioksit indirgenmesinde kullanılan katyonların çapının önemli olduğunu belirtmektedirler. Li⁺ ve Na⁺ gibi küçük katyonlar büyük çaplı katyonlarla karşılaştırıldığında, elektrot yüzeyine adsorplanmaları kolay değildir. Çünkü bunlar güçlü hidrotasyon gücüne sahiptirler. Buna ek olarak, küçük katyonlar katoda metanoldeki su moleküllerinin büyük bir kısmını taşırlar ve bu yüzden elektroindirgenme için proton sağlarlar.

Kaneco ve ark.'na göre metanol içeren elektrolit içinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesinde katyon ve anyonların etkisi şöyle özetlenebilir [22]:

1) Metanın Faradaik verimi Cs⁺, Rb⁺, K⁺, Na⁺ ve Li⁺ sırasına göre katyon yarıçapının azalmasıyla artar.

2) Na tuzları kullanıldığında metan için yüksek akım verimi gözlenmiştir ve bu değer Li⁺/metanol elektrolitindeki çok yakın olması şaşırtıcıdır.

3) Katyon yarıçapının azalmasına bağlı olarak hidrojen miktarında azalma ile karşılaşmıştır.

4) Anyon etkisi araştırılırken asetat kullanıldığında hidrojenin oluşum veriminin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Cu elektrotta 0,1 M hidrojen karbonat çözeltilerinde farklı katyonların ürün verimi üzerine etkisi Murata ve Hori tarafında da incelenmiş ve sonuçları Çizelge 2.3'te gösterilmiştir [23].

Çizelge 2.3. Cu elektrotta 0,1 M hidrojen karbonat çözeltilerinde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme ürünlerinin akım verimleri ^{a)} [23].

% Akım verimleri										
Katyon	Potansiyel V/SHE	CH ₄	C ₂ H ₄	CO	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	HCOO ⁻	H ₂	Toplam	C ₁ /C ₂
Li ⁺	-1,45	32,2	5,2	Tr	1,6	Tr	4,7	60,5	104,2	6,19
Na ⁺	-1,45	55,1	12,9	1,0	4,2	06	7,0	25,1	105,9	4,27
K ⁺	-1,39	32,0	30,3	0,5	10,9	1,6	8,3	14,5	98,1	1,06
Cs ⁺	-1,38	16,3	30,5	2,4	7,2	4,4	15,8	24,4	101,0	0,534

a) 5,0 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 18,5 °C

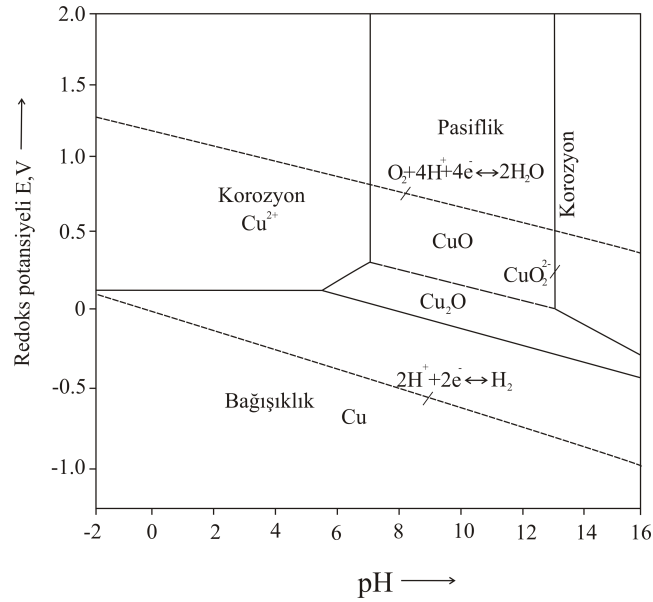
2.2. BAKIRIN ÖZELLİKLERİ

Geçiş elementlerinden biri olan bakır, bileşiklerinde +1 ve +2 yükseltgenme basamaklarında bulunur. Bileşikleri renklidir ve genellikle kompleks iyonlar oluşturma eğilimindedir. Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi
2. Elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması
3. Endüstriyel önemi yüksek pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması

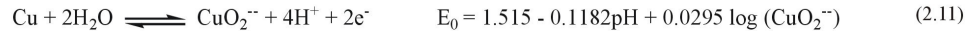
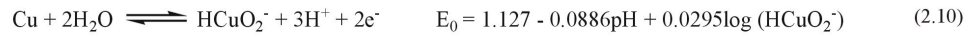
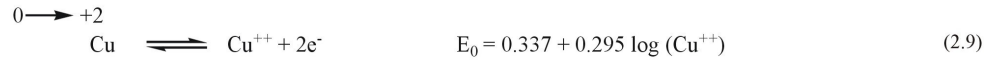
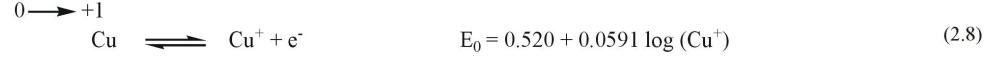
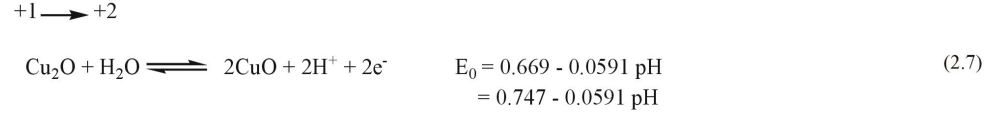
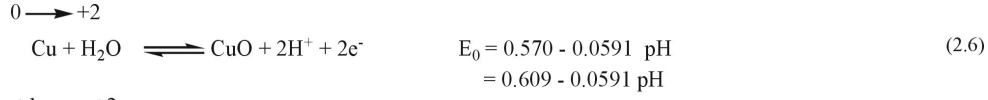
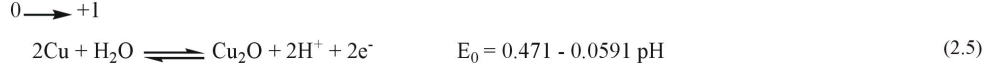
Bakır, oda sıcaklığında yavaş yavaş ısıtıldığında hızla yüzeyinde önce Cu₂O sonra CuO oluşur. Bu ince oksit filmleri bakırı koruyucu etki yapar. Bakır asidik ve kuvvetli bazik ortamlarda hızla çözünür. Seyreltik sulu ortamlardaki davranışı ise

Pourbaix diyagramları ile açıklanabilir. Bu diyagramlar potansiyel-pH ilişkisini değerlendirmek için Pourbaix tarafından teorik olarak geliştirilmiştir [24]. Bu diyagramlara göre potansiyel ve pH'a bağlı olarak bağışıklık, korozyon ve pasiflik bölgeleri görülebilmektedir. Bakır için Pourbaix diyagramı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bakır metali için Pourbaix diyagramı [24].

Bakır elektrot hem nötral hem de bazik ortamlarda oldukça fazla alanda çalışma konusu olmuştur. Pourbaix diyagramı da çok çeşitli çalışmalarda bakır elektrodun davranışını incelemek için yardımcı olmaktadır. Pourbaix diyagramında gözlenen bağışıklık, korozyon ve pasiflik bölgelerinde bakır üzerinde farklı reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bazı reaksiyonlar ve bu reaksiyonlara ait potansiyel değerleri aşağıda verilmiştir.



Cascalheria ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada uygulanan potansiyele göre farklı oksidasyon durumlarında hem çözülebilir hem de çözünemez ürünlerin oluşabileceği kaydedilmiş ve bakırın sulu ortamlarda tepkimesinin çok karmaşık olduğu belirtilmiştir. Bazik çözeltilerde oluşan filmler üzerinde yapılan araştırma, uygulama koşullarına bağlı olarak Cu_2O ve $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ve $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'nin varlığına işaret etmektedir [25]. Bakır ve bakır alaşımları yüzeyinde oluşan pasif koruyucu oksitler/hidroksitler kolayca çözülemediğinden bakır elektroda yüksek korozyon direnci özelliği kazandırır.

Bakır elektrodun nötral sodyum salisilat elektrolitindeki elektrokimyasal davranışı laboratuvarımızda incelenmiştir [26]. Bu çalışmada bakır elektrodun 0,1 M ve 1 M sodyum salisilat ortamındaki elektrokimyasal davranışı belirlenmiştir. Bu elektrolit sisteminde Cu elektroda ait dört yükseltgenme piki (Cu^+ , Cu^{+2} ve salisilat anyonunun yükseltgenmesine ait pikler) gözlenmiştir. Cu ile ilgili piklerin potansiyel değerleri ve akım yoğunlukları elektrolit konsantrasyonunun artırılması ile çok küçük değişiklik gösterirken, salisilat iyonlarının yükseltgenmesini karşılayan piklerin akım yoğunlukları konsantrasyon ile artış göstermiştir.

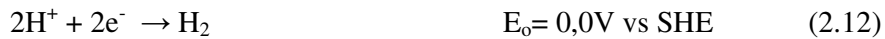
Endüstride bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, yüksek aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme, dövülebilme özellikleri ile heterojen ve homojen reaksiyonlarda katalitik etkisi sayılabilir. Ayrıca Cu alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır.

2.3. BAKIR ELEKTROT ÜZERİNDE CO₂'İN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

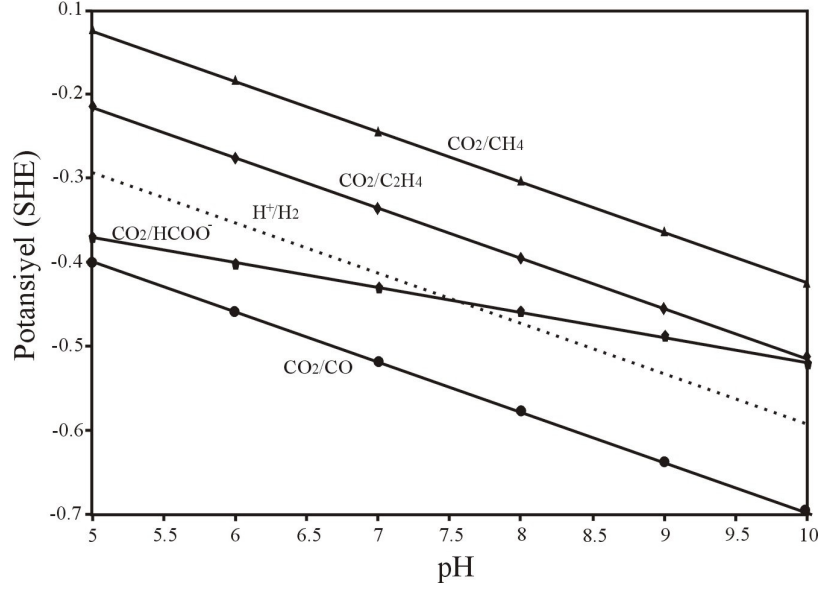
Bakır elektrot üzerinde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde CH₄, C₂H₄, C₂H₆, HCOOH ve CH₃COOH gibi değerli ürünler elde edilmiştir. Bakır metalinin ve alaşımlarının doğada bol bulunması ve sanayi açısından değerli ürünlerin elde edilmesine olanak sağlaması sebebiyle bakır ve alaşımları üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi konusunda oldukça fazla çalışma mevcuttur [27-30].

Bakır elektrot kullanılarak yapılan CO₂ indirgenmesinde sulu ortamda genellikle KCl, KClO₄, K₂SO₄ ve KHCO₃ destek elektroliti olarak kullanılmıştır [27-29]. En yaygın kullanılan elektrolit KHCO₃'dür [27]. Sulu ortamda Cu elektrot ile CH₄, C₂H₄, CO gibi gaz ürünler ve HCOOH, CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH gibi sıvı ürünler oluşabilmektedir.

CO₂ indirgenmesi sırasında bakır elektrotta meydana gelen ürünler için önerilen mekanizmalar (oluşum enerjileri kullanılarak hesaplanan standart potansiyeller ile birlikte) aşağıda listelenmiştir:



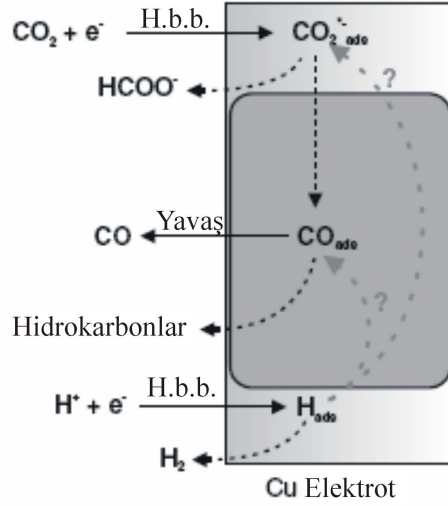
Bu reaksiyonlara ait pH değerlerine bağlı olarak potansiyeldeki değişim Şekil 2.3'te verilmiştir [31].



Şekil 2.3. CO₂ indirgenmesine ait potansiyel-pH diyagramı [31].

Çözeltinin pH değerlerine göre, denge potansiyelleri hesaplanmıştır. Bu pH değerlerinde reaksiyonların olabilirliği incelendiğinde, termodinamik olarak metan ve etilen hidrojenen daha pozitif potansiyelerde oluşabileceği fakat kinetik olarak bunun gerçekleşmeyeceği ve potansiyelin negatif değerlere kaydığı bildirilmiştir [31].

Bakır elektrot yüzeyinde CO₂ indirgenme reaksiyonunun ilerleyişi şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir [31].



Şekil 2.4. Bakır elektrot yüzeyinde CO₂ indirgenme reaksiyonunun ilerleyişi [31].

Şekil 2.4'e göre CO₂ indirgendiğinde iki farklı reaksiyon yolu meydana gelir. Birincisinde format iyonları, ikincisinde ise CO ve hidrokarbon ürünler oluşur. CO bakır yüzeyinin zehirlenmesine neden olan bir moleküldür. Bakır elektrodun CO ile zehirlenmeyen bölgelerinde hem CO₂ indirgenmesi hem de hidrojen çıkışı meydana gelir. İndirgenme reaksiyonunda hidrojenasyon ile hidrojen çıkışı olmalıdır. Bu durumda mekanizmayı tamamen anlayabilmek için bakır üzerinde hidrojen çıkışının anlaşılması gerektiğinden söz edilmektedir. Burada hidrokarbonlar, CO⁻ veya CO₂⁻ gibi diğer ara ürünler burada gösterilmemiştir fakat 2 ve 3 karbonlu alkoller ve asitlerin oluşması olasıdır.

Bakır elektrot ile sulu ve susuz ortamlarda yapılan elektrokimyasal indirgemede -7 V'a (Ag/AgCl) kadar inilen çok yüksek aşırı gerilimlere gereksinim duyulmaktadır [30]. Karbondioksit indirgenmesinin aşırı gerilimini düşürmek ve reaksiyon ürünlerinin Faradaik verimlerini artırmak için bakır ile farklı metallerin alaşımları hazırlanmış, Cu-Ni, Cu-Sn, Cu-Pb, Cu-Zn, Cu-Cd ve Cu-Ag alaşım elektrotlarının etkileri incelenmiştir [32-36]. Cherashev ve Khrushch saf bakır ile 1 M NaHCO₃ elektrolitinde metanol oluşmadığını; buna karşın Cu-Ni ve Cu-Cd alaşımlarında metanol oluşumunu gözlemlemişlerdir [37]. Diğer taraftan Cu-Zn ve Cu-Cd ile sadece CO'nun oluşum miktarında artış gözlenmiştir.

Ishimaru saf Cu ve Ag metal elektrotları ile 0,1 M KHCO₃ elektrolitinde -2,0 V(Ag/AgCl) potansiyel değerinde elde edilen C₂H₄, C₂H₅OH ve CH₃CHO gibi C₂ moleküllerinin Faradaik verimlerinin bu iki metal ile hazırlanan Cu-Ag alaşımında yükseldiğini gözlemişlerdir [38].

Watanabe ve ark.'nın ana metali Cu olan alaşımların elektrokatalitik aktivitesini inceledikleri deneylerde Cu-Sn ve Cu-Zn alaşım elektrotları ile düşük sıcaklıkta (275 K) sulu ortamda HCOOH, CH₃OH ve CO üretilmiştir. Cu ve Cu kaplı elektrotların hidrokarbonlar ve alkollerin sentezlenmesinde etkili olduğu belirtilmiştir [17].

CO₂'nin elektroindirgenmesinde önemli parametrelerden biri de elektrotun yüzey alanıdır. Ikeda ve ark. CO₂'nin indirgenmesi için bakır kaplı gaz difüzyon elektrotlarını kullanmışlar ve ürünlerin çoğunun bir Cu plaka elektrot üzerinde oluşturulan (CH₄, C₂H₄, C₂H₅OH, CO ve HCOO gibi) ürünlerle aynı olduğunu gözlemişlerdir [39]. Hidrokarbonlar ve CO için yüksek r_f değerlerinin küçük parçacıklı yani yüzey alanı genişletilmiş Cu tozları ile elde edildiğini gözlemişlerdir.

Komatsu ve ark. CO₂'i gaz fazında elektrokimyasal indirgenmek için bakır destekli komposit elektrotlarla çalışmışlardır [40]. Bu elektrotlar bir katı polimer elektrolitte bakır biriktirilerek yapılmıştır. Bir katyon değiştirici membran üzerinde Cu kullanıldığı zaman ana ürünün C₂H₄, tersine anyon değiştirici membran üzerinde ise çoğunlukla HCOOH'in seçici olarak üretilebildiğini belirlemişlerdir. Ürünlerdeki bu fark, C₂H₄'ün oluşumu sırasında daha fazla elektrona ihtiyaç duyulmasından kaynaklandığı, katyon değiştirici membranın bunu sağladığından söz edilmektedir.

Kyriacou ve Anagnostopoulos [41], 0,5 M KHCO₃ elektrolitinde bakır elektrot kullanıldığında oluşan C₂H₄'in, elektroliz zamanının artması ile karşıt elektrotta harcanarak CO'e dönüştüğünü ileri sürmektedirler.

Udapa ve ark. [42], pH'ı 7 ve 9 arasında olan elektrolitte sistemindeki Cu elektrot üzerinde CO₂ indirgenmesinde, artan sıcaklıkla C₂H₄'in arttığını, CH₄ miktarının azaldığını gözlemlemişlerdir. Teorik olarak, sıcaklık artışı daha yüksek aktivasyon enerjisi ile reaksiyonu seçimli yapar. Artan sıcaklık ürünlerin miktarını ve indirgenme aşırı gerilimini arttırabilir fakat CO₂ çözünmesini ve elektrotta adsorplanmış ürünlerin miktarını azaltabilir.

Birçok araştırmacı tarafından CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi değişik metal elektrotlar üzerinde organik çözücü ortamlarında çalışılmaktadır [19, 20, 43]. Metanol, DMSO, DMF, PC ve ACN gibi organik çözücülerde CO₂ sudan çok daha fazla çözünür. Bu ortamlarda özellikle düşük sıcaklıklarda CO₂'in çözünürlüğü daha da fazladır. Örneğin oda sıcaklığında metanolde CO₂'in çözünürlüğü suyun yaklaşık olarak beş katıdır ve 273 K'den daha düşük sıcaklıklarda artış 8-15 kata ulaşır [44]. Ayrıca sulu ortamlarda yarışmalı olarak meydana gelen H₂ çıkış tepkimesinin engellenmesi ve indirgenme sırasında çok düşük sıcaklıklara inilebilmesi bir diğer avantajlı durumdur.

Dimetil sülfoksit (DMSO), N,N-dimetil formamit (DMF), propilen karbonat (PC) ve asetonitril (AN) gibi aprotik elektrolitlerde, karbon monoksit, metanol ve formik asitin az miktarda, oksalik asitin ise ana ürün olarak oluştuğu belirlenmiştir [45,46].

CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesinde, indirgenme ürünleri arasında metanol de elde edilmektedir. İndirgenme sonucu oluşan metanol miktarını tespit etmek amacıyla; elektrolit olarak CO₂-C₂H₅OH-H₂O-LiCl sisteminde bakır katotta 60 atm gibi yüksek basınçta indirgenme gerçekleştirilmiştir [47]. İndirgenme reaksiyonunda -1,1 V'da (Ag/AgCl) ve 9 mA/cm² akım yoğunluğunda, %40 maksimum akım verimi ile metanol tek ürün olarak sentezlenmiştir.

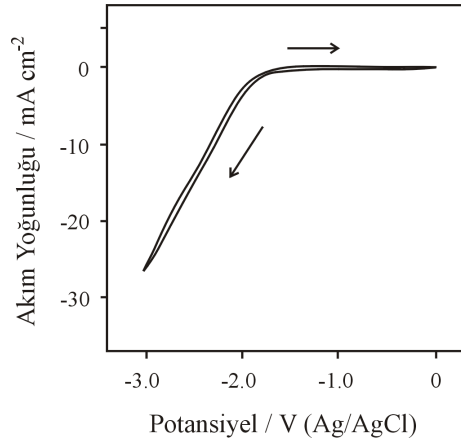
Literatürde yer alan bilgilere göre düşük sıcaklıkta farklı organik çözücülerle karşılaştırıldığında hidrokarbon oluşumu için en iyi elektrolitin metanol olduğu belirlenmiştir [48].

Metanol içinde lityum, potasyum ve sezyumun gibi farklı destek tuzları ve bakır elektrot ile CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi Kaneco ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Lityum tuzlarının metan oluşumu için özellikle uygun olduğu ileri sürülmüştür (örneğin; LiClO₄'ta %71,8'dir) [49]. Diğer taraftan, destek tuzu olarak KOH seçildiğinde, maksimum verim etilene aittir. Kaneco ve ark [50] tarafından elde edilen etilen ve metanın Faradaik verimleri ve bu verimlerin elektrolitte bulunan katyonlarla nasıl değiştiği Çizelge 2.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Bakır elektrotta CO₂'in elektrokimyasal indirgenme ürünleri olan metan ve etilenin Faradaik verimleri [50].

Destek tuzu katyonu	% Faradaik verim					
	Metanol			Su		
	C ₂ H ₄	CH ₄	oran	C ₂ H ₄	CH ₄	oran
Li ⁺	14,7	63,0	0,23	4	26	0,15
K ⁺	37,5	16,0	2,3	14	16	0,88
Rb ⁺	31,0	4,6	6,7	-	-	-
Cs ⁺	32,7	4,1	8,0	13	15	0,87

Aynı araştırmacıların 243 K'de CO₂ ile doyurulmuş LiClO₄-metanoldeki Cu elektrodun dönüşümlü voltamogramı Şekil 2.5'de gösterilmiştir [49].



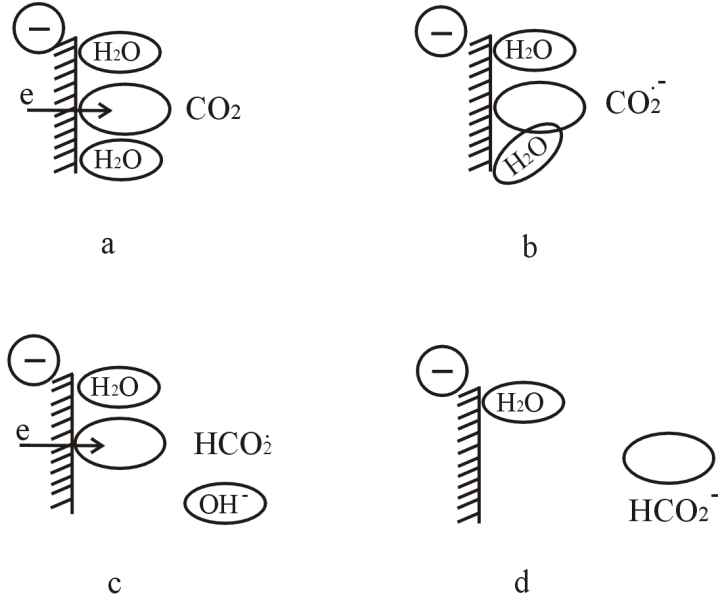
Şekil 2.5. LiClO₄-metanol elektrolitindeki bakır elektrodun dönüşümlü voltamogramı [49].

Bu voltamogramda bakır elektrot üzerinde yaklaşık -1,8 V değerinden itibaren hidrojen çıkışının arttığı belirtilmektedir.

2.4. BAKIR ELEKTROTTA CO₂'İN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ İÇİN ÖNERİLEN REAKSİYON MEKANİZMALARI

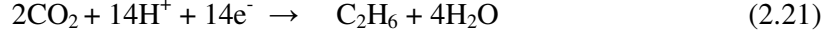
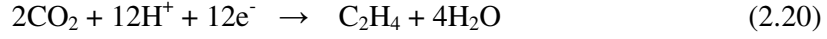
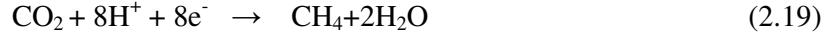
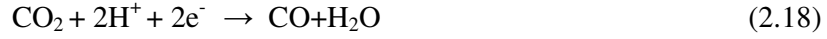
Literatürlerde bakır elektrot CO₂ indirgenmesinde hem sulu hem de susuz ortamda oldukça sık kullanılan metallere biridir. Bakır elektrot üzerinde CO₂ indirgenmesi gerçekleştirildiğinde sulu ortam ve susuz ortam için önerilen mekanizmalar da birbirinden farklılık göstermektedir.

CO₂'in sulu ortamda elektrokimyasal indirgenmesinde önerilen mekanizmalardan en çok kabul göreni Şekil 2.6'daki gibidir.

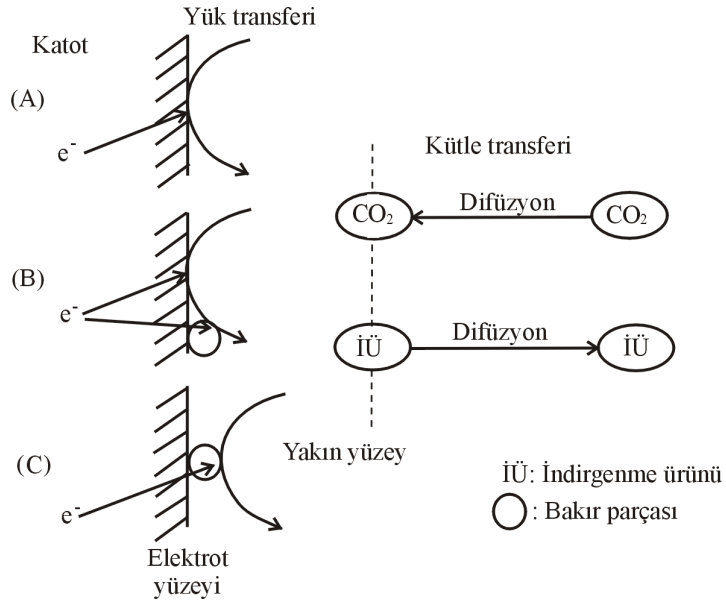


Şekil 2.6. Geçiş metalleri üzerinde CO₂'in indirgenme mekanizması [17].

[22]. CO₂ indirgenmesinde önerilen mekanizma aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilmiştir.



Kaneco ve ark [52], NaOH ve KOH içeren metanol elektrolitindeki bakır elektrotta, -2,3 ve -2,9 V (Ag/AgCl) potansiyel değerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesinin incelemişlerdir. Önerilen reaksiyon mekanizmasının şematik olarak gösterimi Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. NaOH ve KOH içeren metanol ortamındaki bakır elektrotta CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesinin şematik gösterimi [52].

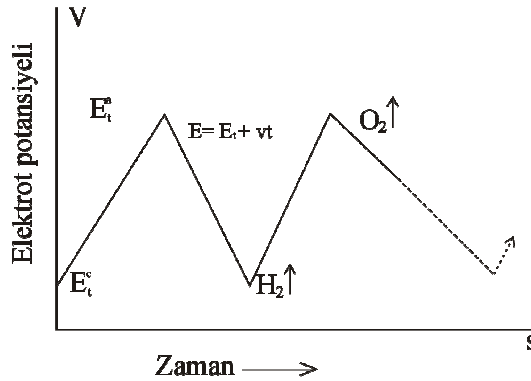
NaOH ve KOH içeren metanol elektrolitindeki bakır partiküllerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesinde, elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu için elektrot yüzeyinde üç adsorpsiyon/indirgenme ürünü söylenebilir; (A) katot yüzey ürünü, (B) bakır partikülü ve katot yüzeyi arasındaki ara ürün ve (C) bakır partikülünün yüzey ürünüdür. Adsorpsiyon/indirgenme ürünü (B), kimyasal türlerin,

CO₂, hem elektrot yüzeyinden hem de bakır partikülünden bir elektron transferiyle oluşur.

2.5. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRİ-ELEKTROKİMYASAL SPEKTROSKOPİ

Klasik elektrokimyasal yöntemler içinde en tanınmış olanı polarografi olmasına rağmen son yıllarda en büyük gelişmeyi dönüşümlü voltametri göstermiştir (CV) [53]. Bunun sebebi; deneysel şartların hem ucuz hem de her yerde gerçekleştirilebilir olmasıdır. Diğer bir avantajı ise reaksiyon hakkında tüm verilerin bu deneyler sonucu elde edilebilmeleridir. Dönüşümlü voltamogramlardan; redoks prosesleri hakkında bilgi, termodinamik verilerin çıkarılması, elektron transferi ve arkadan gelen kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde edilebilir. Bu yüzden dönüşümlü voltametri elektrokimyasal spektroskopisi de denir.

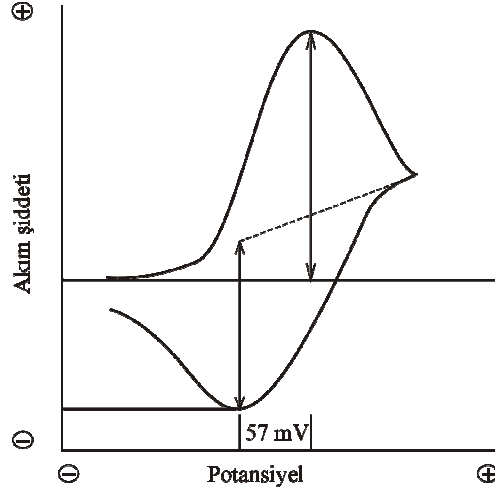
Dönüşümlü voltametri, çalışma elektroduna üçgen şeklinde zamana bağlı olarak potansiyel sinyali gönderilir (Şekil 2.8) ve bir X-Y yazıcısıyla potansiyel zaman diyagramı kaydedilir. Çalışma elektroduna verilen potansiyel belirli bir alan içinde hem ileri hem de geriye doğru olabilecektir. Bunun için “potansiyostat” adı verilen potansiyel tarayıcı cihaz kullanılır.



Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametri yöntemine göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı.

Üç elektrodun kullanıldığı deney düzeneklerinde, çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasına belli hızla değiştirilen potansiyel uygulanır ve bu sırada geçen akım bir X-Y kaydedicisi ile kaydedilir. Elde edilen voltamogramların şekli elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonun tersinir ya da tersinmez olmasına bağlı olarak değişir. Şekil 2.8’de tersinir reaksiyonun meydana geldiği bir sistemdeki akım-potansiyel ilişkisi görülmektedir.

İnert elektrotlar ile sulu çözeltilerde potansiyel aralığı, katodik kesimde hidrojen, anodik kesimde de oksijen çıkışına kadar uzanabilir; bu gazların çıkmasıyla elektrot yüzeyinde olabilecek kirlilikler uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 2.9. Durağan bir elektrolit içinde bulunan tersinir bir sistemin ilk çevrimde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Eğer yükseltgenen madde kimyasal bir reaksiyona girmemiş ise pik potansiyelinin aşılmasından kısa bir süre sonra 57 mV’luk bir kayma ile ikinci ters yönlü pik oluşur. Bu durumda pik yükseklikleri eşit olacaktır [53].

Potansiyel değişim hızı yükseldiğinde, bu pik arasındaki potansiyel farkı yükselecek pik arası mesafe artacaktır. Pik yüksekliği konsantrasyona, difüzyon sabitine ve potansiyel tarama hızına bağlıdır. Yalnız, difüzyon ile yük geçişi parametreleri kıyaslanabilir durumda iseler tarama hızına olan bağımlılık ihmal edilebilecek kadar küçülecektir. Yük geçişinin hızlı olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri sabit olacaktır. Yük geçişinin engelli olduğu durumlarda pik

potansiyelinin yeri, tarama hızına bağı olarak değişecek, ileri ve geriye doğru olan piklerin kıyaslanması sonucu elektrotlardaki kimyasal reaksiyonların kinetik parametreleri de elde edilebilecektir.

Özellikle reaksiyonun tersinirliği hakkında önemli bilgiler sunan dönüşümlü voltametri, reaksiyon mekanizmasının tayininde de kullanılmaktadır. İletken polimer kinetiğinin incelenmesi yanında, birbirini takip eden taramalar sonucunda elektrot yüzeyinde pek çok tabakadan oluşan iletken polimerler sentezlenebilir. Bu durum, özellikle birden fazla molekül kullanılarak yapılan iletken polimer sentezinde bir avantaj olarak karşımıza çıkar ve homojen bir polimer sentezi sağlamaktadır.

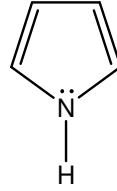
2.6. İLETKEN POLİMERLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE POLİPİROL

Organik kökenli polimerler genellikle yalıtıcıdır. Buna karşılık 70'li yılların sonunda pirol, anilin, indol, tiyofen vb. organik maddelerin polimerizasyonu sonucunda ortaya çıkan ince filmlerin elektrik akımını iletibildikleri saptanmıştır. Bunun üzerine bu polimerlerin değişik özellikleri incelenmeye başlanmıştır. Heterosiklik organik moleküllerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elde edilen iletken polimerler, birçok alanda kullanılabilir durumdadır. Örneğin, akümülatörlerde elektrot meteryali, metallerde ve yarı iletkenlerde korozyon önleyici, bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör, sensörlerde ve mikroelektronik endüstrisinde (örneğin elektrokromik cihazlarda) kullanılmaktadır.

Organik iletken polimerler, genelde elektrokimyasal yöntemler kullanılarak elde edildikleri gibi kimyasal yükseltgenme sonucu da elde edilebilmektedirler. Fakat, aromatik bileşiklerin elektrokimyasal polimerizasyonu ile sentezlenen ince filmler, redoks özelliği göstermeleri nedeniyle daha ilginç davranışlar gösterebilmektedirler. Her şeyden önce, bu sistemler uygulanan potansiyele bağı olarak yalıtıcı, yarı-iletken ve iletken olabilmektedir. İnce filmler şeklinde oluşturulan ve sentetik metal olarak adlandırılan bu malzemelerin büyük bir kesiminde, potansiyele bağı olarak renk değişimi (elektrokromi) gözlenebilmektedir.

Metal elektrotlar üzerine sentezlenen iletken polimerler, elektrot yüzeyine ilave özellikler kazandırmakta ya da kullanım amacına göre olumsuz olan özellikleri azaltmaktadır. Buna modifikasyon veya geliştirme denir. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden varolan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçicilik ya da katalizör özelliği kazanabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrotun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır.

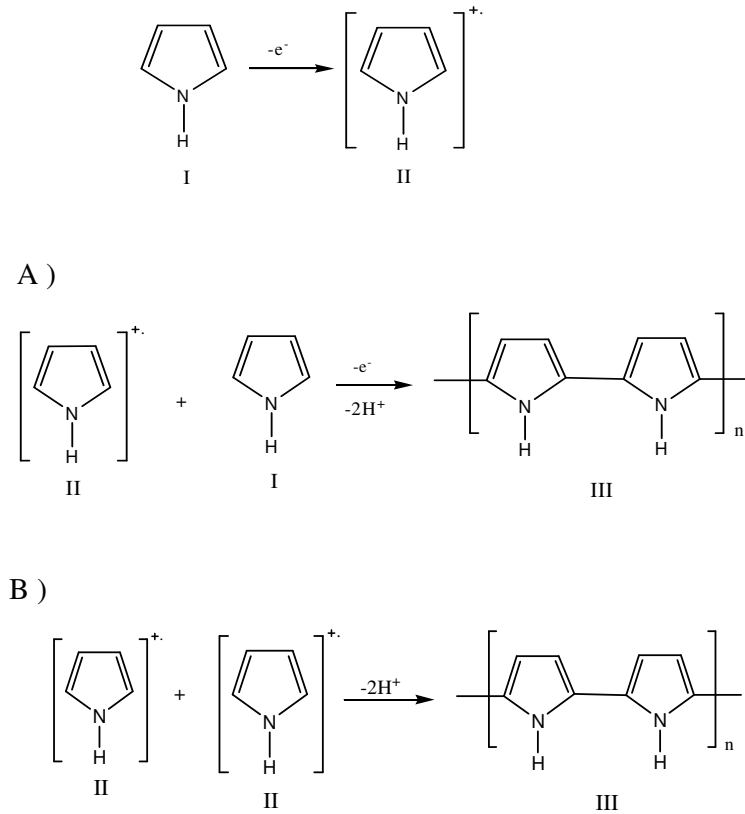
Elektrot yüzeylerinde oluşturulan filmler, anodik şartlarda iletken konumda iken, katodik şartlara dönülmesi sonucu nötral konuma geçebilmektedir. Yükseltgenmeleri esnasında, sistemin elektron vermesi sonucu ortaya çıkan “+” yüklü deliklere elektronların hareket etmeleri sonucu iletkenlik sağlanmaktadır. İletken polimerler, konjuge π bağlarına sahip olan ve polimerleşebilen pirol, tiyofen, anilin, indol gibi organik bileşiklerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elde edilmektedirler. Şekil 2.10’da pirol molekülü gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Pirol molekülü.

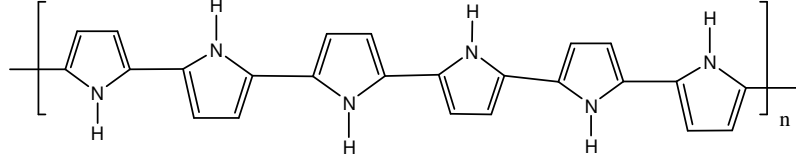
Polipirol (PPy), pirol monomerinin sahip olduğu düşük oksidasyon potansiyeli, sulu çözeltilerde polimerin kolay hazırlanması, yüksek kararlılık ve iyi elektriksel iletkenliğinden dolayı çok sayıda çalışmanın konusu olmuştur [25].

Genies ve arkadaşlarının önerdiği polimerizasyon mekanizmasına göre, pirol monomeri, I, bir elektron vererek radikal katyonik yapıya, II, yükseltgenmektedir. Daha sonra, elektrofilik aromatik substitusyon reaksiyonu ile (A), yada radikalik birleşme reaksiyonu ile (B), meydana gelen yapıdan iki proton eliminasyonu sonucu bir dimer, III, oluşmaktadır. Aromatik dimer ve daha büyük molekül ağırlığa sahip oligomerler, aynı reaksiyon mekanizması gereğince polimeri oluşturmaktadır. Her iki polimerizasyon mekanizması da radikal katyon üzerinden gerçekleşmektedir. Genies ve arkadaşları tarafından pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu ile polipirol oluşumu için önerilen mekanizma Şekil 2.11'de gösterilmiştir [54].



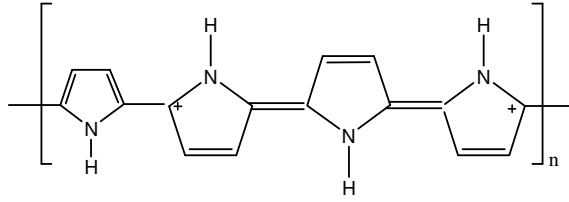
Şekil 2.11. Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen reaksiyon mekanizması. A:Elektrofilik aromatik substitusyon ; B:Radikal birleşme reaksiyonu.

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu meydana gelen nötral polimerin yapısı Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Nötral polipirol filminin yapısı.

Polipirol filmi nötral halde yalıtkandır. Ancak film yükseltgindikten sonra ortaya çıkan yapı yüksek iletkenlik gösterir. Polipirol'ün elektronik olarak iletken hali Şekil 2.13'te verilmiştir:



Şekil 2.13. Polipirol filminin yükseltgenmiş yapısı.

Polipirol'ün redoks reaksiyonu esnasında filmde renk değişimi (elektrokromi) gözlenmektedir. Polimer indirgenmiş durumda kahverengi-sarı renkte iken, yükseltgenmiş konumda siyah kadifemsi bir görünüşe sahip olmaktadır.

Elektrokimyasal olarak elde edilen polipirol filmlerinin niteliği ve fiziksel özellikleri; tabakalaşma şartlarına, substrata, kullanılan elektroda, çözücüye ve elektrolite bağlıdır. Yüksek oranda elektriksel iletkenlik gösteren iletken polimerler düşük mekanik dirence sahip olup kırılırlar. Bunun için esnek polimer filmlerinin sentezine önem verilmelidir. Film oluşumu ile elde edilen filmin fiziksel ve elektriksel özellikleri sıcaklık, monomer konsantrasyonu, potansiyel ya da akım yoğunluğu, çözücü ve destek elektroliti gibi parametrelere bağlıdır.

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezini gerçekleştirebilmek için, reaksiyon sonucu oluşan polimerlerin elektrot yüzeyinde birikmesi gerekir ancak bu birikme sonucu elektrot yüzeyi pasifleşmemelidir. Yalnız bir miktar polimer çözeltiliye geçmektedir. İdeal durumda elektrot yüzeyinde film halinde sentezlenen polimer, elektroda iletkenliğini kaybettirmemeli ve ileride yapılacak çalışmalarda elektrodun yeniden kaplanabilmesi için elektrot yüzeyinden kolayca uzaklaştırılabilmelidir.

Kullanışlı bir polimer hazırlamak için iyi mekanik özellikleri ve iletkenliği kadar çevresel kararlılığının da gözönüne alınması gereklidir. Polipirol havadaki oksijene karşı duyarlıdır. İletken polimer kendi haline bırakıldığında, bir yılda başlangıç iletkenliğinin %20'sini kaybetmektedir. Bu değişim, oksijenin pirol ile verdiği tersinmez bir reaksiyonun varlığını göstermektedir.

İyi bir iletken film hazırlamak için çalışma elektrodu ve karşıt elektrotla donatılmış üç elektrotlu sistemin kullanıldığı hücreler tercih edilmelidir. Üç elektrotlu bir sistem kullanılarak hazırlanan filmler için karşılaşılabilecek sınırlamalar; çalışma elektrodunun doğasından ve elektrolit çözeltisinin nükleofilik doğasından kaynaklanacaktır. Elektrotlar tanım olarak, çözelti içinde kimyasal olarak inert olan, reaksiyon hızını ve oluşan ürünün türünü etkilemeyen şekilde ifade edilse de kinetik faktörlerden dolayı akım çekildiği andaki elektrot potansiyeli ile dengedeki potansiyeli farklı olacaktır. Sonuç olarak da ürün oluşum hızı ve ürünlerin oranı, elektrot materyaline göre değişecektir. Çalışma elektrodunun seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlardan biri çalışılan potansiyelde yükseltgenme (veya indirgenme) vermemesidir. Uygulanan potansiyel yanında elektrolitte elektropolimerleştirme reaksiyonu ve film kalitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Destek elektrolit, çözeltinin iletkenliğini büyük oranda sağlayan faktördür. İdealde aranan durum, elektroliti meydana getiren anyon ve katyonun taşıma katsayılarının yakın olmasıdır.

PPy, gaz sensörler, teller, microişlemci, antielektrostatik kaplama, katı elektrolitik kapasitör, elektrokromik camlar, polimerik bataryalar, elektronik bağlayıcılar ve fonksiyonel membranlar gibi bir çok kullanım alanı bulmuştur [55]. PPy, pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ya da kimyasal yükseltgenmesi ile kolayca hazırlanabilir.

2.7. BAKIR VE POLİPİROL

Literatürde bakır elektrot üzerinde PPy sentezi ilk kez Fenelon ve Breslin tarafından gerçekleştirilmiştir [1]. Araştırmacılar homojen ve yapışkan PPy filmi üretmek için 0,125 M sodyum oksalat içinde bakır elektrot üzerinde 0,1 M pirolü başarıyla elektrokimyasal olarak polimerleştirmişlerdir. Bu elektropolimerizasyonun bakır elektrodun çözünmesini engelleyen ve polimerizasyonu mümkün kılacak kadar iletken olan kararlı bakır oksalat katmanının oluşumuyla gerçekleştirildiği belirtilmektedir. Bu filmlerin dayanıklı ve sekiz günü geçen sürelerde iletken kaldıkları ve asidik ve nötral 0,1 M NaCl çözeltileri içinde korozyondan koruma özellikleri gösterdiği belirtilmiştir.

Cascalheira ve ark [25], sulu salisilat çözeltisi içinde bakır elektrotlar üzerine PPy'yi başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak ayırtmışlardır. Metal substrat çözülmesi olmadan galvanik ya da potansiyostatik kontrollü homojen filmler sentezlemişlerdir. Sonuçta sodyum salisilat çözeltisi, içinde bakır ve pirol yükseltgenmesi ve daha sonra PPy filminin oluşumu gibi elektron transfer işlemi engellemeyen bir ortam olarak önerilmiştir. Ayrıca sentezlenen kaplamaların homojen olduğu ve galvanostatik yada potansiyostatik kontrollü elde edilebileceği ileri sürülmektedir.

Laboratuvarımızda daha önce gerçekleştirilen çalışmada, bakır elektrotla 1 M sodyum salisilat içerisinde 0,5 M pirol çözeltisi kullanılarak polipirol elde edilmiştir [26]. Elde edilen PPy filminin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Ayrıca bu filmin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ile çeşitli potansiyellerde elde edilen Nyquist ve Bode diyagramlarının simülasyonu ile çift tabaka kapasitansı,

çözelti direnci ve yük transfer direnci hesaplanmıştır. Bu çalışmada, sulu sodyum salisilat çözeltisine asetonitril ilavesi ile elde edilen polimerdeki değişim incelenmiştir. Asetonitrilin ortama eklenmesi ile polimer içine salisilat komplekslerinin çökmesi kısmen engellenmiş ve böylece polimer filmin elektroaktivitesinin belirgin bir şekilde artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu şekilde elektroaktif bir PPy filminin elektrokatalizör olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

Tüken ve ark [57], 0,3 M oksalik asit + 0,1 M pirol çözeltisinde, dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak, bakır ve pirinç elektrotlarda PPy sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen modifiye elektrotların elektroaktiflikleri, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde, hidrokinon (HQ)/kinon (Q) çiftinin reaksiyonu üzerinde araştırılmıştır. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri için aktivasyon enerjileri (E_a), sıcaklık katsayıları (($\delta E/\delta T$)_p), reaksiyon hız sabiti, reaksiyon dereceleri ve aşırı gerilim değerleri (η) hesaplanmıştır. Bakır/PPy ve pirinç/PPy elektrotların kaplı olmayan Pt elektrotla kıyaslandığında çok iyi katalitik etkiye sahip oldukları, sentez çözeltileri içindeki Cu(II) katyonların varlığının polimer üretimi, gelişen PPy filmin dayanıklılığını ve iletkenliğini artırdığı rapor edilmiştir. Yüzeyle oldukça sıkı tutunan, homojen ve yüksek iletkenliğe sahip kaplamaların, bu özelliklerini uzun süre korudukları belirlenmiştir. Bakır/PPy ve pirinç/PPy elektrotların birçok uygulamada, elektrokataliz için Pt elektrodun yerini alabileceğini belirtmişlerdir.

Martins dos Santos ve ark [56], tarafından yapılan çalışmada, oksalik asit, sodyum oksalat, sodyum/potasyum tartarat ve sodyum salisilat elektrolitlerindeki elektrokimyasal ölçümlerde, polipirolün elektrokimyasal olarak büyümeden önce bakırın pasifleştiği görülmüştür. Asidik ve nötral olan bu ortamlar arasında potansiyodinamik şartlar altında düşük akım yoğunluğu ile polipirol birikmesi için oksalik ve oksalat ortamlarının uygun olduğu belirlenmiştir.

0,3 M sodyum oksalat ortamında bakır elektrotta polipirol sentezlenmiştir [58]. Elektrolit ortamında bulunan oksalat anyonlarının bakır katyonları ile kararlı kompleksler oluşturduğu belirtilmektedir. Oksalat anyonları ile Cu⁺² katyonları

arasında 1:1 ve 1:2 stokiyometrik oranında bakır oksalat kompleksleri oluşumu gösterilmiştir.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. ELEKTROTLAR

İki farklı yüzey alanına sahip bakır, çalışma elektrotları olarak seçilmiştir. Sentezlenen polimerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için $3,5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip bakır tel kullanılmıştır. Bakır telin mekanik olarak yüzeyi oksitlerden ve kirliliklerden temizlenmiş, daha sonra yağlarını gidermek için aseton ve su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Temizlenen bakır tel bir yüzeyi açıkta kalacak şekilde akrilik içerisine gömülerek elektrot haline getirilmiştir. Yüksek basınç hücresi ile gerçekleştirilen elektroliz işlemleri için yüzey alanı 8 cm^2 olan bakır levha seçilmiştir.

Yüksek basınç hücresinde gerçekleştirilen elektroliz deneylerinde kullanılan bakır elektroda, yüzey alanını genişletmek amacı ile bakır kaplanmıştır. Bakır; $0,62 \text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2 + \%10$ etanol çözeltisi içinde bir doğru akım güç kaynağı kullanılarak $-3,0 \text{ V}$ sabit potansiyelde 20 dakikalık elektroliz süresinde elektrolitik olarak kaplanmıştır.

Deneylerde farklı yüzey alanına sahip platin karşı elektrotlar kullanılmıştır. Polimerleştirme reaksiyonu ve oluşan polimerin elektrokimyasal özellikleri için 1 cm^2 yüzey alanına sahip, elektroliz için 7 cm^2 yüzey alanına sahip $\% 99,99$ saflıkta (Degussa-Almanya) platin levha elektrotlar kullanılmıştır.

Referans elektrot olarak; voltametrik çalışmalarda Schot B:352 marka Ag/AgCl/Doymuş KCl (referans potansiyeli 196 mV [NHE]), yüksek basınçta gerçekleştirilen reaksiyonlar için ise, $\text{Pb}(\text{Hg})_x/\text{PbSO}_4/\text{SO}_4^{-2}$ (referans potansiyeli 250 mV [Ag/AgCl]) kullanılmıştır.

$\text{Pb}(\text{Hg})_x/\text{PbSO}_4/\text{SO}_4^{-2}$ referans elektrodu laboratuvarımızda hazırlanmıştır. Pb plaka zımparalanarak yüzeyi temizlenmiş daha sonra metalik Hg ile kaplanmıştır. Yüzeyinde öncelikle oksit tabakası oluşumu gerçekleştirilmiş ve derişik H_2SO_4 içerisinde SO_4^{-2} tabakasının oluşumu sağlanmıştır. Hazırlanan elektrodun potansiyeli

sık sık Ag/AgCl elektroduna karşı ölçülerek kontrol edilmiş ve sabit kaldığı gözlenmiştir.

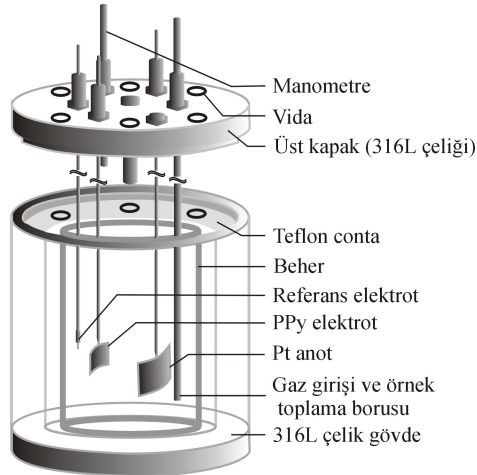
3.2. ÜÇLÜ ELEKTROT HÜCRETİ

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları, üçlü hücre veya H-hücresi adı verilen hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Üçlü hücrenin ortadaki bölümünde çalışma elektrotu ve diğer bölmelerde ise karşı elektrot ve referans elektrot yer almaktadır.

Potansiyostat, referans elektrot yardımıyla istenilen potansiyeli çalışma elektroduna uygulamaktadır. Cam membran ile (glas Fritte, G1) anot ve katot bölmeleri birbirinden ayrılmış olup Luggin kapileri ile çalışma elektroduna uygulanan potansiyel algılanmaktadır.

3.3. YÜKSEK BASINÇ HÜCRETİ

Yüksek basınç hücresi ayrılmamış hücre olarak tasarlanmıştır. Bu hücrede elektrotlar üçlü hücre sistemine göre yerleştirilmiş ve potansiyostat ile sisteme potansiyel uygulanmıştır. Yüksek basınç hücresi ile gerçekleştirilen deneylerde, basınç ve sıcaklık gibi parametreler kolayca değiştirilebilmektedir. Yüksek basınç hücresi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Yüksek basınç hücresi.

3.4. KULLANILAN KİMYASALLAR

Sodyum oksalat: Polipirol sentezinde elektrolit olarak sodyum oksalat (Merck) çözeltisi kullanılmıştır.

Pirol: Polipirol sentezinde monomer olarak kullanılan %99 saflıktaki pirol (Merck) polimerizasyon öncesi yeniden destillenmiştir.

Metanol: İndirgenme reaksiyonu için %99,9 saflıkta metanol (Merck) elektrolit olarak kullanılmıştır.

Lityum perklorat: Metanol içerisinde iletkenliği sağlamak amacı ile %98 saflıkta lityum perklorat (Fluka) kullanılmıştır.

Sülfürik asit: İndirgenme reaksiyonun gerçekleşeceği elektrolit çözeltisinde proton kaynağı olarak %97 saflıkta sülfürik asit (Merck) elektrolit çözeltisine eklenmiştir.

Gaz standartları: İndirgenme ürünü olarak oluşabilecek CO, CH₄, C₂H₄ ve C₂H₆'ın kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi amacı ile helyum içerisinde çözülmüş olarak bulunan 100 ppm miktarlarında CO, CH₄, C₂H₄ ve C₂H₆ (Alltech) gaz standartları kullanılmıştır.

3.5. KULLANILAN CİHAZLAR

CHI 660 B seri numaralı Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi: Dönüştürümlü voltametrik incelemeler için +250 mA akım ve ±10 V aralığında potansiyel uygulayabilen CHI 660 B marka Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi kullanılmıştır.

Metal Parlatici: Çalışma elektrodunun yüzeyinin parlatılması için Ontas marka metal parlatici kullanılmıştır.

Zımpara kağıdı: 600 ve 1500 gritlik zımpara kağıtları ile çalışma elektrolarının yüzeyleri parlatılmıştır.

Güç kaynağı ve ampermetre: Karbondioksitin elektroindirgenmesinde elektrolizi sağlamak için Nel marka PS2000 DC güç kaynağı ve Netes marka Digital Multimeter 1330 multimetre kullanılmıştır.

Gaz kromatografisi: Gaz kromatografisi uygulamalarında Hewlett Packard marka HP 6890 series GC system cihazı kullanılmıştır. Bu cihazdan alınan deneysel veriler ile indirgenme ürünlerinin kalitatif ve kantitatif analizleri gerçekleştirilmiştir.

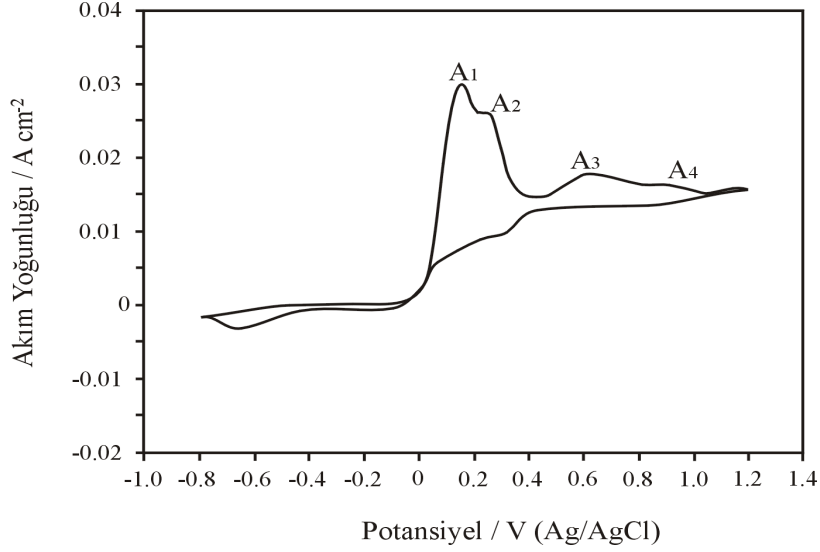
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Deneyleer iki aşamalı olarak planlanmıştır. Birinci aşamada CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesinde kullanılacak polipirol elektrodun sentezlenmesi için gerekli optimum şartların belirlenmesi (destek elektroliti seçimi, monomer derişiminin belirlenmesi, PPy sentezi için gerekli potansiyellerin oluşturulması ve tarama hızının seçimi) ve hazırlanan PPy elektrodunun CO₂ indirgenmesinin yapılacağı CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolit ortamındaki elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. İkinci olarak, Cu yüzeyine sentezlenen PPy ile CO₂ çözünürlüğünün artırıldığı bir yüksek basınç hücresi içinde sabit potansiyelde yapılan elektrolizlerin sonucu elde edilen ürünlerin kalitatif ve kantitatif analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1. POLİPİROL ELEKTRODUN HAZIRLANMASI

CO₂ indirgenmesine geçilmeden önce bakır yüzeyine polipirol ayrıştırma şartları araştırılmıştır. Bakır yüzeyine PPy ayrıştırılması için kullanılacak uygun elektrolitlerden biri sodyum oksalatır [56]. Bu çalışmanın ödenemelerinde sodyum salisilat, sodyum-potasyum tartarat ve sodyum oksalat içinde ayrıştırılan PPy ile hazırlanan elektrotlar ile CO₂ indirgenmesi denenmiş ve sodyum oksalatın elektrolit olarak kullanıldığı ortamda sentezlenen PPy'nin uygun verileri sunduğu belirlendiğinden, elektrolit olarak bu tuz seçilmiştir.

Bakır elektrodun 0,2 M sodyum oksalat (NaOks) ortamında, -0,8; +1,2 V potansiyel aralığındaki elektrokimyasal davranışı Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Bakır elektrotun 0,2 M NaOks çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı; $v=20$ mV/s.

Bakır elektrot ile 0,2 M NaOks çözeltisinde 0 ile +0,4 V aralığında yüksek oksidasyon akımına sahip, birleşme eğilimi gösteren iki pik (A_1 ve A_2 pikleri) gözlenmektedir. Literatürde oksalat çözeltileri içinde Cu elektrodun benzer davranış gösterdiği, bu potansiyel bölgesinde bakır çözünmesinin gerçekleştiği ve ardından bakır bileşiklerinin (oksit, hidroksit veya kompleksler gibi) oluşumuyla bu iki pikin gözlendiği vurgulanmaktadır [56]. +0,155 V'ta gözlenen pik (A_1 piki) Cu'nun Cu^{+1} iyonuna ve bu pikin hemen yanında gözlenen +0,25 V'taki pikin (A_2 piki) ise Cu^{+2} iyonuna yükseltgenmesini karşıladığı belirtilmektedir [56]. Bu bölgede gerçekleşen oksidasyon/pasivasyon olayları potansiyelleriyle birlikte aşağıda verilmiştir [59];

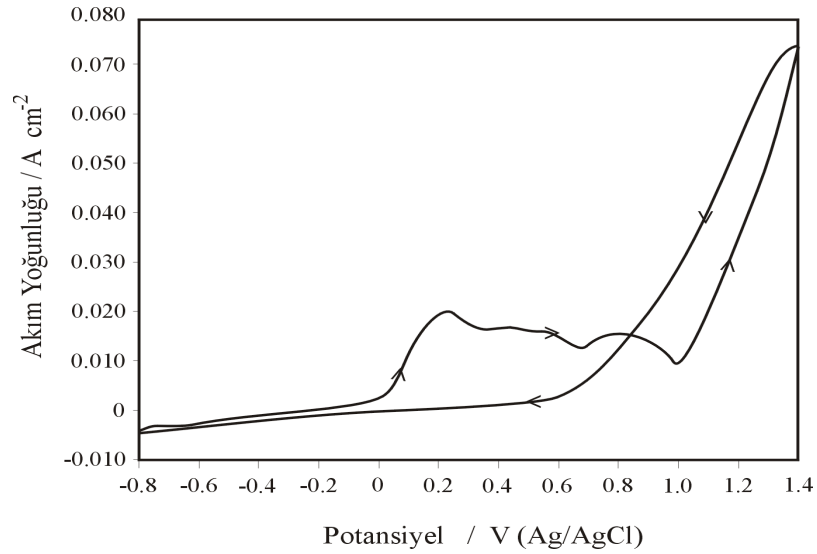


+0,4 V'dan daha pozitif potansiyel bölgesinde meydana gelen küçük pikler (A_3 ve A_4 pikleri), oksalat iyonları ile önceki potansiyellerde oluşan bakır (II) iyonları arasında meydana gelen bakır oksalat (CuC_2O_4) ve oksalat komplekslerine ($[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$) bağlanabilir [56]. Bakır oksalat komplekslerinin pH 3-11 arasında kararlı olduğu da vurgulanmaktadır [59] (çalışmamızda kullanılan 0,2 M NaOk için pH 6'dır). CuC_2O_4 çözünürlüğünün, $Cu(OH)_2/Cu_2O$ 'den çok daha büyük olması da

bu akım yoğunluğu küçük piklerin ilerleyen potansiyelerde gözlenmesinin nedeni olabilir (CuC_2O_4 için $K_{\text{çç}}=4,43 \times 10^{-10}$ ve Cu_2O için $K_{\text{çç}}=4,8 \times 10^{-20}$ [60]).

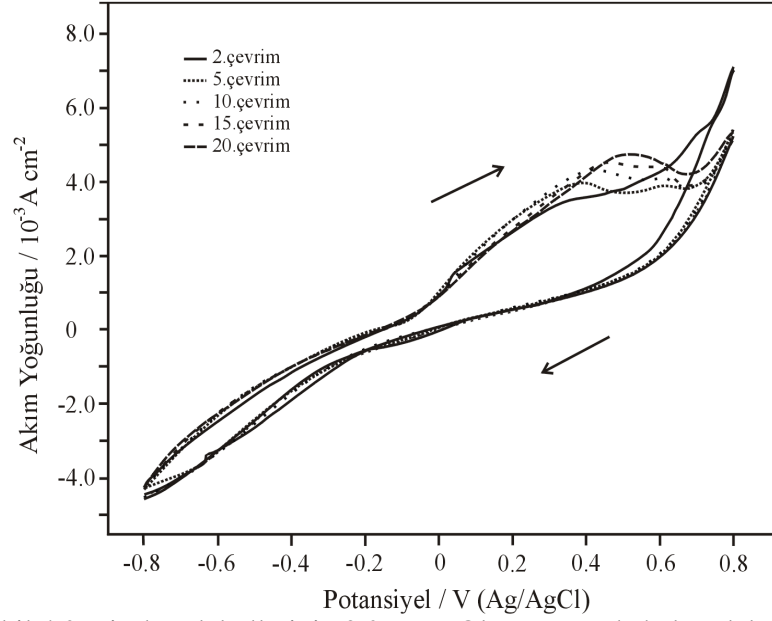
Geri dönüşe ait katodik akım değişimlerinin (0,31 ve 0 V) Cu (I ve II) bileşiklerinin indirgenmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir [59].

0,5 M pirol içeren 0,2 M NaOks çözeltisi içinde bakır elektrot yüzeyinde PPy sentezi için -0,8;+1,4 V potansiyel aralığındaki ilk çevrim Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Potansiyel 1 V’a erişinceye kadar Cu, yukarıda açıklanan elektrokimyasal davranışını sürdürmüş, bu potansiyelden başlayarak pirol moleküllerinin yükseltgenmesine bağlı hızlı akım artışı gerçekleşmiştir. İlk çevrimin ardından gelen 20 çevrim boyunca +0,8 V’dan dönülerek polimer büyümesi sağlanmıştır (Şekil 4.3).



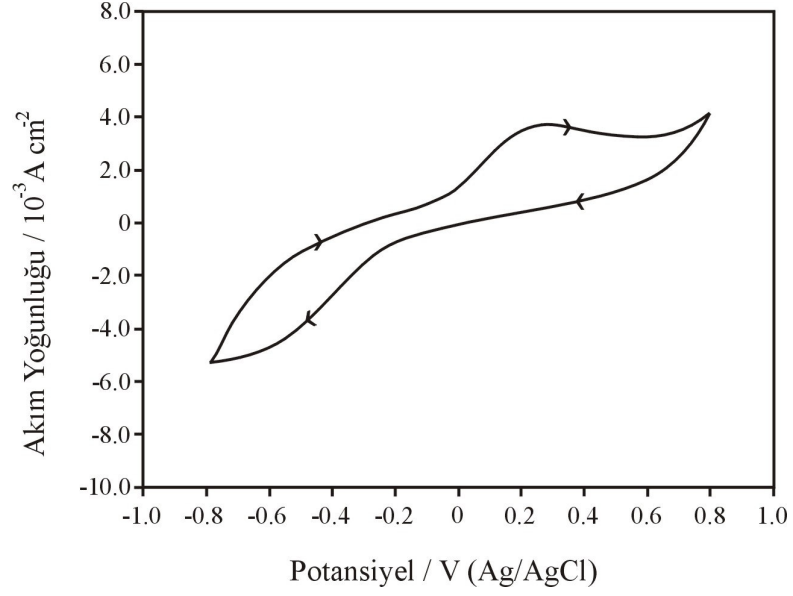
Şekil 4.2. Polipirol sentezi için 1. çevrim, 0,2 M NaOks+0,5M pirol çözeltisi, $v=20$ mV/s.

20 çevrim boyunca, bakırın NaOks içinde ortaya çıkan Cu’a ait yükseltgenme piklerinin görülmemesi, pirol moleküllerinin bakır yüzeyini tamamen kapatarak polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerleşme sırasında artan çevrim sayısına bağlı olarak 0,4-0,7 V aralığında akım değerlerinde artış gözlenmiştir.

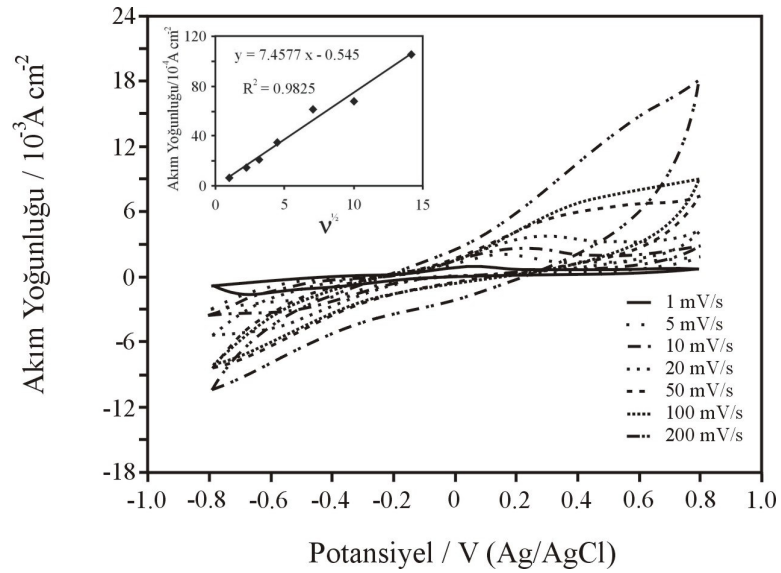


Şekil 4.3. Pirok moleküllerinin 0,2 M NaOks ortamında bakır elektrotta 20 çevrim boyunca polimerleşmesi, $v=20$ mV/s.

Bakır elektrot yüzeyinde sentezlenen polipirok filminin elektroaktif olduğu, monomer içermeyen 0,2 M NaOks içinde elde edilen temel diyagramda polimere ait yükseltgenme-indirgenme piklerinden izlenebilmektedir (Şekil 4.4). Geri dönüş eğrisinde indirgenme pikinin net olarak izlenememesi, polimer filmi içine giren bakır (I ve II) oksalata bağlanmıştır. Piklerin tarama hızının artışına bağlı olarak akım yoğunluklarının da arttığı Şekil 4.5'te görölmektedir. Bu grafikten yararlanılarak çizilen akım yoğunluğu-tarama hızının karekökü grafiğinin (Şekil 4.5'de iç grafik) bir doğru vermesi yüzeyin polimer filmi tarafından kapatıldığını ve difüzyon engeli nedeniyle elektron transferi için yeterli süre kalmadığını göstermektedir.



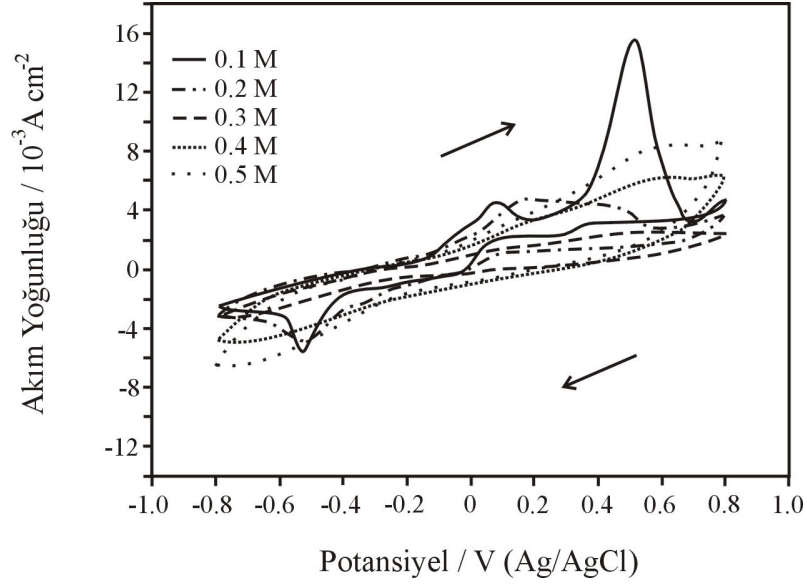
Şekil 4.4. 20 çevrim sentezlenmiş PPy elektrodun 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı, $v = 20 \text{ mV/s}$.



Şekil 4.5. 20 çevrim PPy filminin farklı tarama hızları ile 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı.

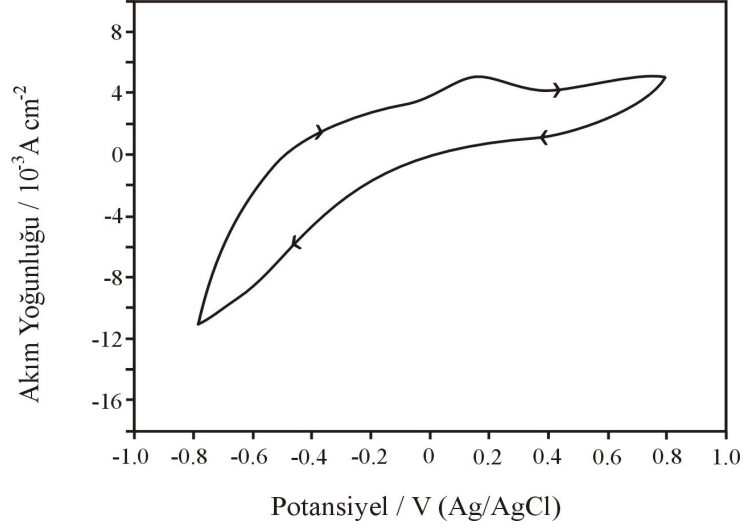
Monomer derişiminin 0,5 M olarak seçildiği bu deneylerde elde edilen PPy filminin elektrot yüzeyini tamamen kapadığı ve sentezlenen filmin homojen olduğu görülmüştür. Monomer derişimi 0,5 M'dan daha düşük olduğunda elektrot yüzeyini tam olarak kapatamadığı, Cu çözümlerinin bu kısmen açık bölgelerden yer yer

sürdüğü görülmüştür. Piyrol derişimi için 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 M seçilerek sentezlenen PPy ile 0,2 M NaOks çözeltisindeki temel diyagramlar Şekil 4.6'da gösterilmiştir. 0,1-0,3 M piyrol içeren çözeltilerdeki filmlerin tam kapatıcı olmadığı, 0; +0,4 V aralığında izlenebilen bakırın çözünme piklerinden görülebilmektedir.



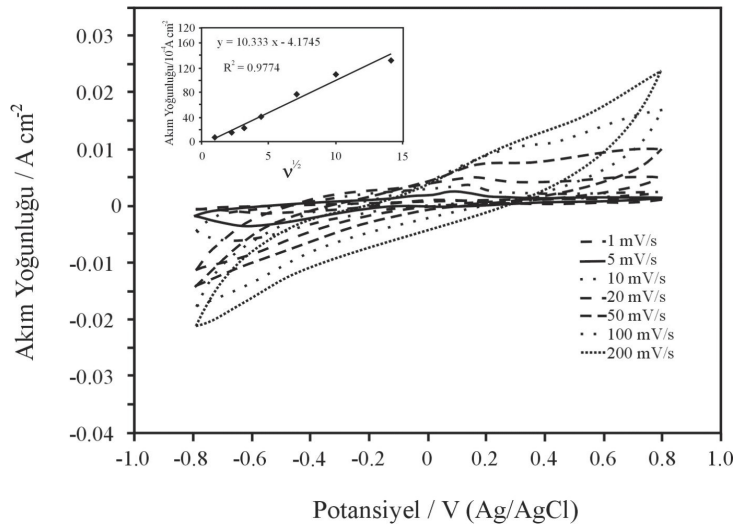
Şekil 4.6. Farklı monomer derişiminde (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ve 0,5 M) sentezlenen PPy filmlerinin 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.

Bakır üzerine sentezlenen bu PPy filmi çalışmamız kapsamında CO_2 indirgenmesi için kullanılacaktır. Ürün veriminin gözlenebilir büyüklükte olabilmesi için elektrot yüzeyinin genişletilmesi gerekmektedir. Elektrot yüzeyi çok büyüdüğünde dönüşümlü voltametri ile PPy filminin sentezlenmesi sırasında elektrot yüzeyinin yer yer kapanamadığı gözlenmiştir. Bu nedenle sabit potansiyelde PPy sentezlenmesine karar verilmiştir. PPy filmi, monomerin yükseltgenme potansiyeline yakın bir potansiyel değerinde uygulanan, +0,9 V sabit potansiyelde sentezlenmiştir. 20 çevrim polimer filmi ile aynı kalınlıkta PPy filmi elde edilecek şekilde (sistemden geçen yük hesaplanarak) sentez gerçekleştirilmiştir. Sabit potansiyelde sentezlenen PPy filminin 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı yani temel diyagramı Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Eğride yükseltgenme/indirgenme potansiyelleri ve akım yoğunlukları, dönüşümlü voltametriyle sentezlenen PPy filmindekilerle (Şekil 4.4) yaklaşık olarak eşittir.



Şekil 4.7. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.

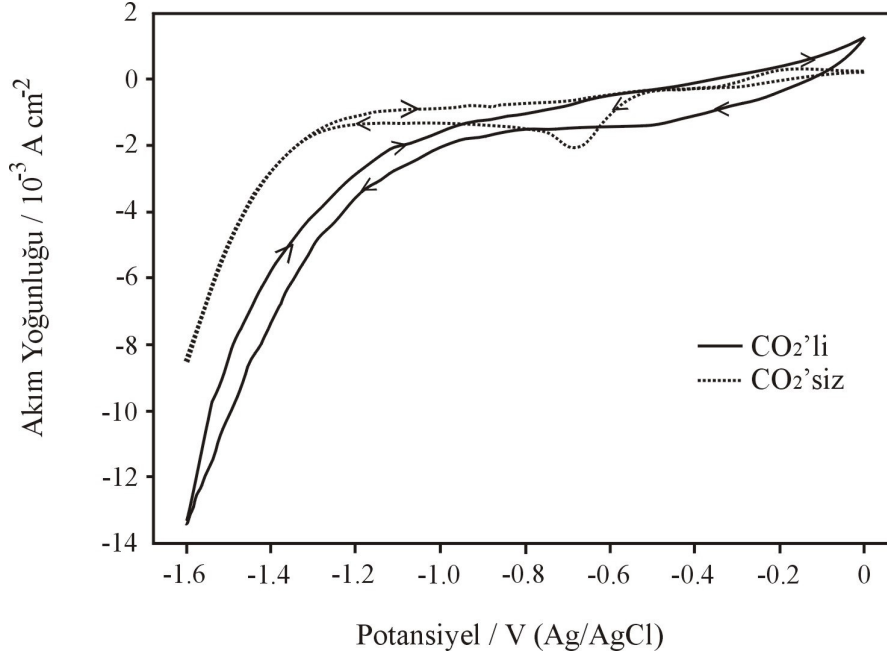
Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin farklı tarama hızlarına göre 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filmi için tarama hızının karekökü ile akım yoğunluğu grafiği çevrimsel elde edilen PPy filminde olduğu gibi bir doğru vermiştir. Bu iki doğrunun eğimleri hesaplandığında (sırasıyla $7,46 \times 10^{-4}$ ve $10,33 \times 10^{-4}$) birbirine yakındır ve her iki yöntemle elde edilen PPy filmlerinin birbirine benzer özellik gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.8. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin farklı tarama hızı ile 0,2 M NaOks ortamındaki elektrokimyasal davranışı.

4.2. KARBONDİOKSİT İNDİRGENMESİ

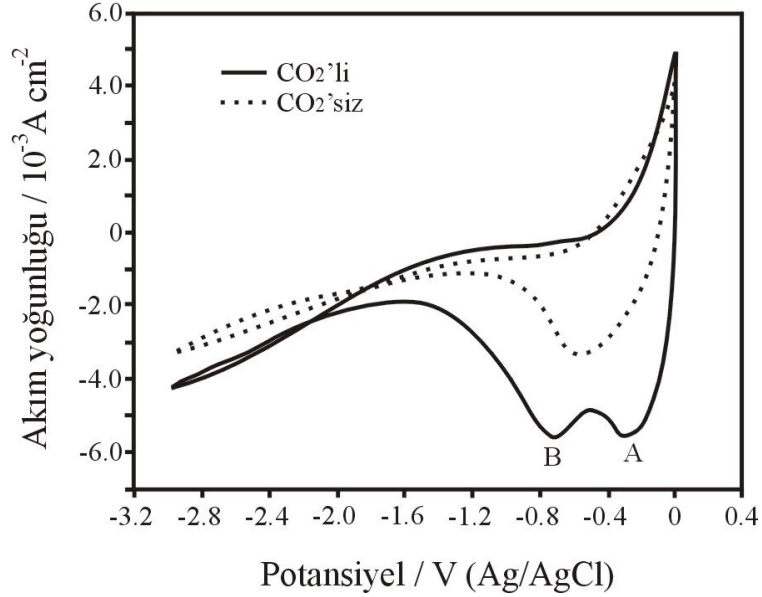
CO₂ indirgenmesi için elektrolit olarak; CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ sistemi kullanılmıştır. Öncelikle bu elektrolit çözeltisinde PPy kaplanmamış Cu'nun CO₂'siz ve CO₂'li ortamlardaki elektrokimyasal davranışı 0,0; -1,6 V potansiyel aralığında incelenmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Bakır elektrotun CO₂ ile doyurulmuş ve doyurulmamış CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolit sistemindeki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.

Şekil 4.9'daki bu grafiklerde -1,2 V'dan başlayarak hızlı akım artışı H₂ çıkışından kaynaklanmalıdır. Negatif potansiyellere inildikçe CO₂ indirgenmesi hızlı bir şekilde gerçekleşen H₂ çıkış reaksiyonunun yanında net bir şekilde izlenememektedir. Literatürde Cu yüzeyinde CO₂ indirgenmesi genellikle -5V'a [51, 61, 62] hatta -7V'a [30] kadar inen çok daha negatif potansiyellerde gerçekleştirilmektedir Bu nedenle potansiyel skalası -3 V'a kadar genişletilmiş, ancak bu diyagramda H₂ çıkışını gösteren akım salınımları dışında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Bakır yüzeyine 20 çevrim ile sentezlenen (1,39 μm) PPy elektrodun $\text{CH}_3\text{OH}/0,1 \text{ M LiClO}_4/1,5 \times 10^{-3} \text{ M H}^+$ sisteminde CO_2 ile doyurulmuş ve doyurulmamış elektrolit ortamlarındaki elektrokimyasal davranışı Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

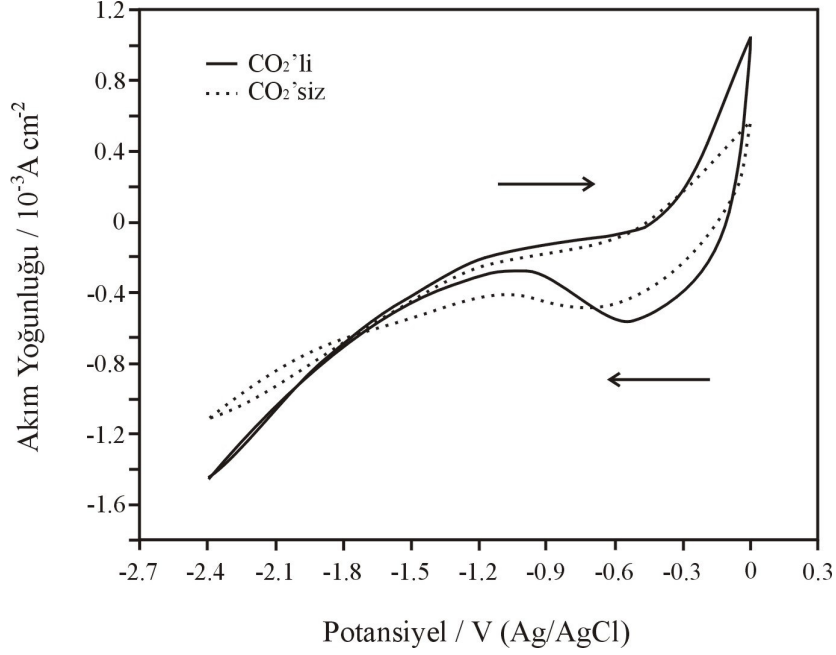


Şekil 4.10. PPy kaplı bakır elektrodun CO_2 ile doyurulmuş ve doyurulmamış $\text{CH}_3\text{OH}/0,1 \text{ M LiClO}_4/1,5 \times 10^{-3} \text{ M H}^+$ elektrolit sistemindeki elektrokimyasal davranışı, $\nu=20 \text{ mV/s}$.

PPy kaplı elektrodun CO_2 'siz ortamda $-0,6 \text{ V}$ 'da tek pik, CO_2 'li ortamda ise $-0,3$ (A piki) ve $-0,7 \text{ V}$ 'da (B piki) iki tane pik oluşturduğu görülmektedir. CO_2 indirgenmesinde ortaya çıkan bu piklerden birincisi (A piki) için gözlenen akım yoğunluğu bazı deneylerde daha küçülebilmektedir.

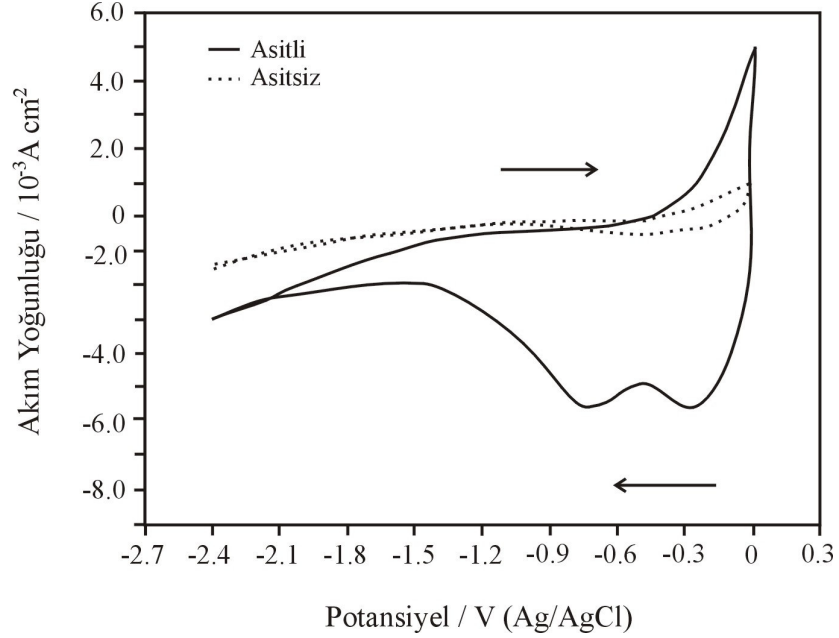
Laboratuvarımızda uzun yıllardır devam eden çalışmalarda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasında $\text{H}_{(\text{ad})}$ atomlarının önemi üzerinde durulmakta ve indirgenme mekanizmasının $\text{H}_{(\text{ad})}$ oluşumu üzerinden gerçekleştiği öne sürülmektedir [3,4,9,14]. Karbondioksitin voltametik olarak incelenmesinde A piki olarak gösterilen pikin $\text{H}_{(\text{ad})}$ atomuna ait olup olmadığının belirlenmesi amacıyla, 20 çevrim PPy'ün CO_2 ile doyurulmuş $\text{CH}_3\text{OH}/0,1 \text{ M LiClO}_4$ elektrolit sisteminde yani elektrolit içine H^+ iyonları ilave edilmeden elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve Şekil 4.11'da gösterilmiştir. Şekil 4.10'da gözlenen ikiye ayrılmış pik burada

gözlenmemiştir. Bu da ortamda proton kaynağı olmadığı için $H_{(ad)}$ atomunun oluşmadığını düşündürmektedir.



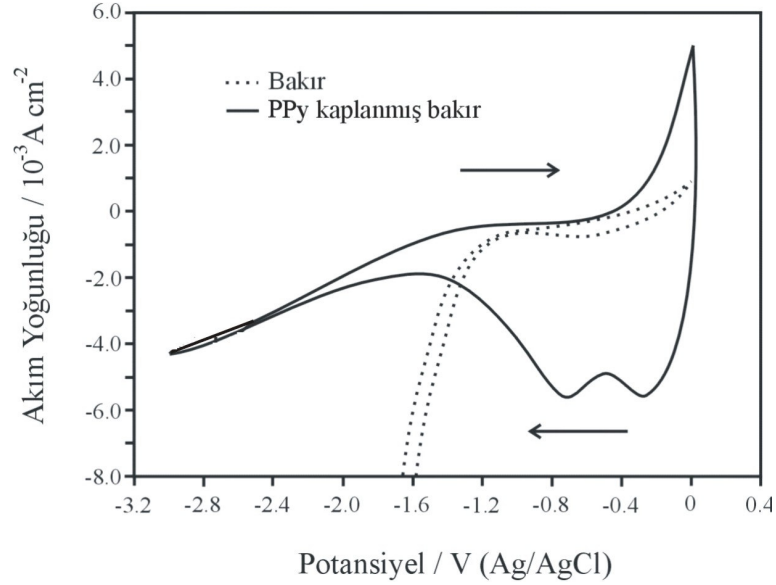
Şekil 4.11. 20 çevrim PPy'ün CO_2 ile doyurulmuş ve doyurulmamış $CH_3OH/0,1 M LiClO_4$ elektrolitindeki elektrokimyasal davranışı, $v=20 mV/s$.

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 arasındaki farkın daha detaylı anlaşılabilmesi için 20 çevrim sentezlenen PPy'ün CO_2 ile doyurulmuş, asit ilave edilen ve edilmeyen $CH_3OH/0,1 M LiClO_4$ elektrolit sistemindeki elektrokimyasal davranışları bir arada Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Elektrolit çözeltisi içine H^+ iyonları ilave edilmediği durumda CO_2 indirgenmesinin daha küçük akım yoğunluğunda ve daha zor gerçekleştiği görülebilmektedir.



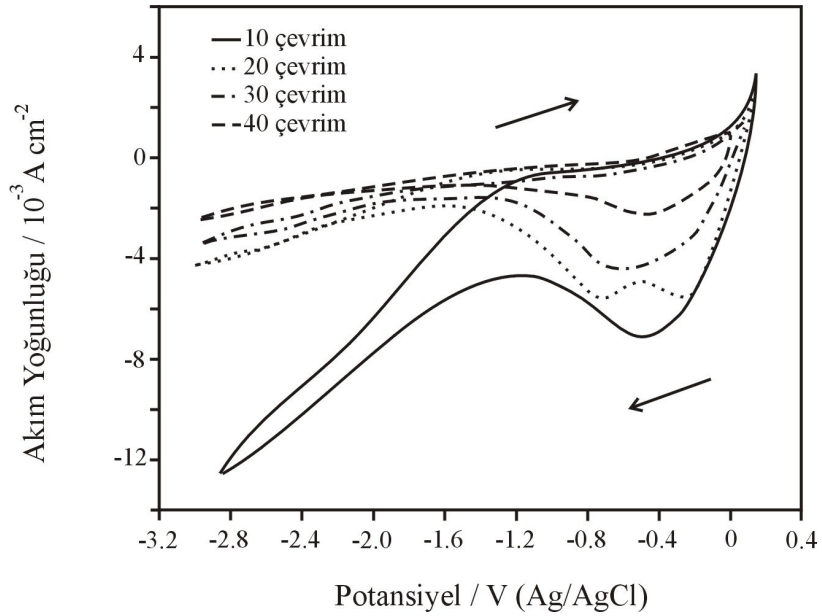
Şekil 4.12. 20 çevrim PPy'ün asitli ve asitsiz CO₂ ile doyurulmuş CH₃OH/0,1 M LiClO₄ elektrolit sistemindeki elektrokimyasal davranışı, $\nu=20$ mV/s.

Bakır üzerine sentezlenen PPy'nin yüzeyi tamamen kapadığı, CO₂ indirgenmesinin kaplanmamış Cu elektroda göre farklı bir mekanizma üzerinden yürüdüğü anlaşılmaktadır. PPy kaplanmış ve kaplanmamış bakır elektrodun CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ ortamındaki elektrokimyasal davranışı Şekil 4.13'de gösterilmiştir. PPy kaplı Cu elektrot ile meydana gelen ikili pik, PPy kaplanmamış elektrot ile elde edilen voltamogramda görülmemektedir. 0;-0,8V aralığında izlenen geniş piklerin, kullanılan elektrolit çözeltisinin CO₂ ile doyurulması sürecinde meydana gelen pH değişiminden etkilenmediği de tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. PPy kaplanmış ve kaplanmamış bakır elektrodun CO₂ ile doyurulmuş CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitindeki elektrokimyasal davranışı, $v=20$ mV/s.

Polimerin film kalınlığı da CO₂ indirgenmesini etkileyen bir parametredir. Film kalınlığının etkisini incelemek için, 10, 20, 30 ve 40 çevrim ile sentezlenen polimer filmleri denenmiştir. Bu polimerlerin CO₂ ile doyurulmuş elektroliz çözeltisindeki davranışı Şekil 4.14’de gösterilmiştir.

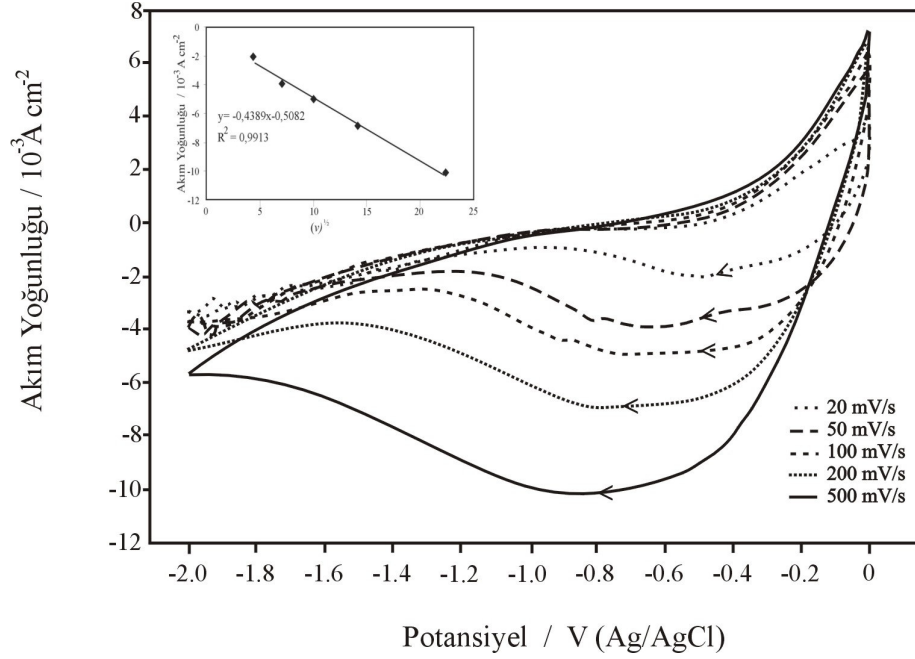


Şekil 4.14. PPy kaplı Cu elektrotta CO₂ indirgenmesinin polimer film kalınlığı ile değişimi, $v=20$ mV/s.

Şekil 4.14'den film kalınlığının artması ile yüzeyde gerçekleşen elektron transferlerinin engellendiği ve 10 çevrim polimerin bakır yüzeyini kapatmak için yeterli gelmediği görülmektedir. 10 çevrimden daha ince olarak sentezlenen filmlerde (örneğin 3 ve 5 çevrim ile sentezlenen) bakırın yüzeyinin kapanamadığı, buna bağlı olarak Şekil 4.9'da gösterilen eğriye benzer eğriler elde edildiği görülmüştür. 20 çevrim ve üzerindeki kalınlıkta filmlerin CO₂ indirgenmesi için gerekli olduğu düşünülmüştür. Film kalınlığı artıkça CO₂ indirgenmesinde gözlenen ikiye ayrılmış pikin akım yoğunluğunun azaldığı ve birleşme eğilimi içinde olduğu görülmektedir. CO₂ indirgenmesi için en uygun kalınlığın 20 çevrim ile sentezlenen filmde olduğu elektrolizde elde edilen akım verimleri de göz önünde bulundurularak, belirlenmiş ve deneyler bu çevrim sayısında sentezlenen polimer ile gerçekleştirilmiştir.

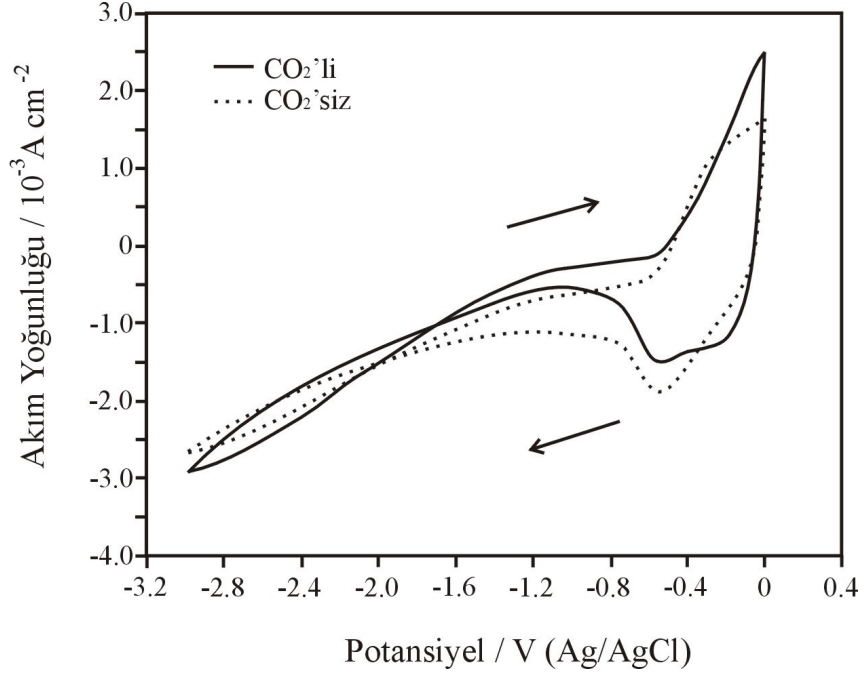
CO₂ indirgenmesinin elektrokimyasal incelenmesinde tarama hızı da reaksiyonun ilerleyişini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Tarama hızının etkisini gözlemleyebilmek için 20 çevrim ile sentezlenen PPy elektrot ile CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolit ortamında 20, 50, 100, 200 ve 500 mV/s tarama hızlarıyla deneyler tekrarlanmıştır. Elde edilen verilerin karşılaştırılması Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

Tarama hızının artışı ile polimer film yüzeyinde gerçekleşen elektron transferinin gerçekleşmesi için yeterli zaman kalmamakta ve böylece pik daha geniş bir görünüm kazanmaktadır. Ayrıca tarama hızının karekökü ile akım yoğunluğunun değişimi incelenmiş ve bir doğru elde edilmiştir (Şekil 4.15'de iç grafik). Grafiğin bir doğru vermesi yüzeyde difüzyon engelini göstermektedir.

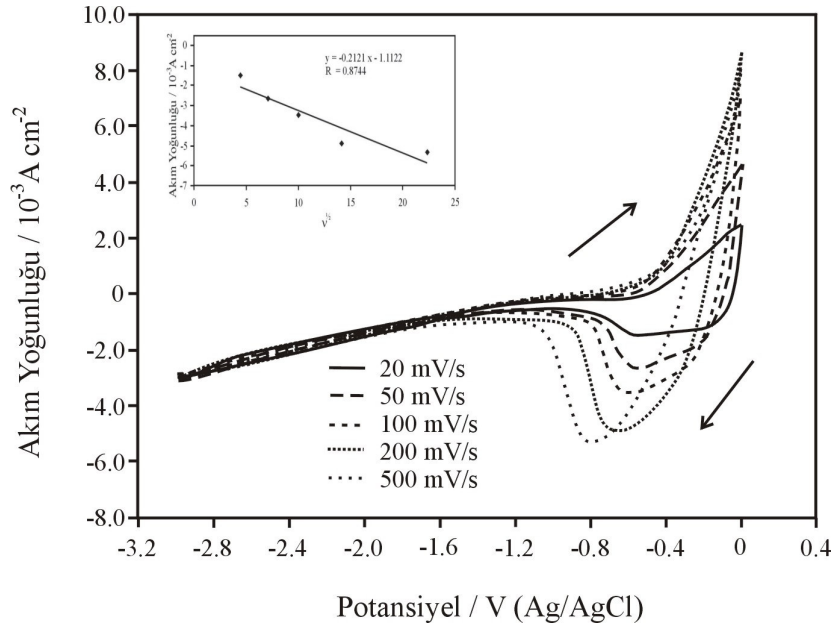


Şekil 4.15. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolit ortamında 20 çevrim PPy kaplanmış Cu elektrotta CO₂ indirgenmesinin tarama hızına göre değişimi.

CO₂ indirgenmesinde elektroliz sonucu oluşan ürünlerin kalitatif ve kantitatif incelenmesinde kullanılacak PPy elektrot +0,9V sabit potansiyelde sentezlendiği için bu elektrot ile de voltametrik incelemeler tekrarlanmıştır. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin CO₂ ile doyurulmuş ve doyurulmamış CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitindeki elektrokimyasal davranışı Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin CO₂ doyurulmuş ve doyurulmamış CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitindeki elektrokimyasal davranışı, $\nu=20$ mV/s.



Şekil 4.17. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin CO₂'li ortamda farklı tarama hızlarındaki temel diyagramları.

Sabit potansiyelde sentezlenen PPy filminin farklı tarama hızlarına göre CO₂ ile doyurulmuş CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolit sistemindeki elektrokimyasal davranışı Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile sentezlenen film (Şekil 4.10 ve 4.11) ile sabit potansiyelde sentezlenen (Şekil 4.16) karşılaştırıldığında CO₂ indirgenmesi için benzer elektrokimyasal davranışı göstermektedir.

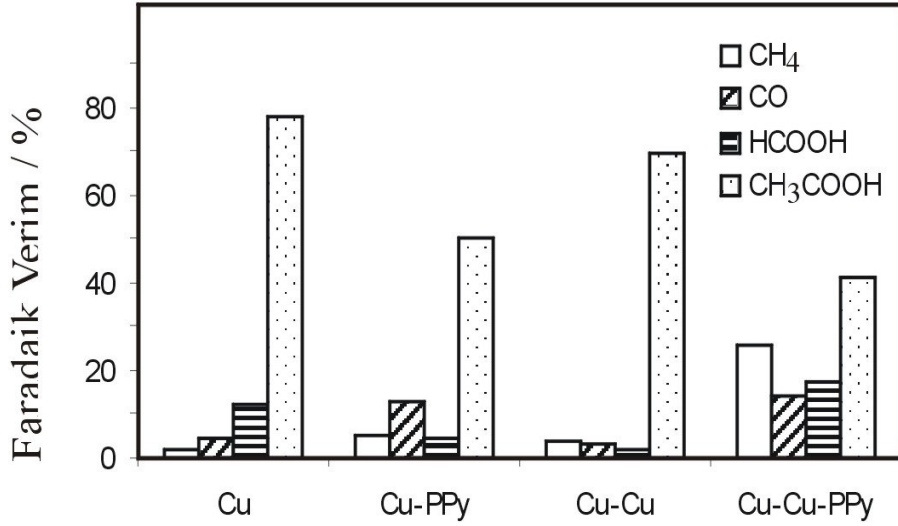
4.2. YÜKSEK BASINÇ HÜCRESİNDE CO₂’İN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ VE ÜRÜN ANALİZİ

Literatürlerde CO₂’in Cu elektrot üzerinde sulu ortamda [27] elektrokimyasal indirgenmesinde yaygın olarak CH₄, C₂H₄, CO gibi gaz ürünler ve HCOOH, CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH gibi sıvı ürünler oluşabilmektedir. Susuz ortamda ise indirgenme ürünleri olarak; CH₄, C₂H₄, CO ve HCOOH oluşumu belirlenmiştir [61]. Çalışmamızda kullanılan PPy kaplı bakır elektrot üzerinde CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolit ortamında kalitatif olarak gaz fazında CH₄, C₂H₆, C₂H₄ ve CO; sıvı fazda ise HCOOH ve CH₃COOH oluştuğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada, elektroliz sırasında geçen akımı büyütmek için bakır elektrot yüzeyinin genişletilmesi düşünülmüştür. Bu amaçla bakır yüzeyi bakır ile kaplanmış ve bunun üzerine PPy sentezlenmiştir. Bakır (Cu), bakır yüzeyine PPy sentezlenmesi (Cu-PPy), sonra bakır kaplı bakır (Cu-Cu) ve son olarak da bakır kaplanmış bakır elektroda PPy sentezlenmesi (Cu-Cu-PPy) şeklinde hazırlanan elektrotlarla yapılan elektrolizlerde oluşan ürünlerin derişimleri Çizelge 4.1’de ve Faradaik verimleri Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, -3,0 V, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin derişimlerinin elektrot materyaline göre değişimi.

Elektrot Materyali	Derişim / mM					
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	HCOOH	CH ₃ COOH
Cu	0,48	0,033	0,077	24,96	10,53	11,82
Cu-PPy	0,21	0,036	eser	5,38	1,57	8,82
Cu-Cu	0,95	0,045	0,21	13,18	3,72	15,04
Cu-Cu-PPy	0,5	0,11	0,13	11,54	2,4	7,12

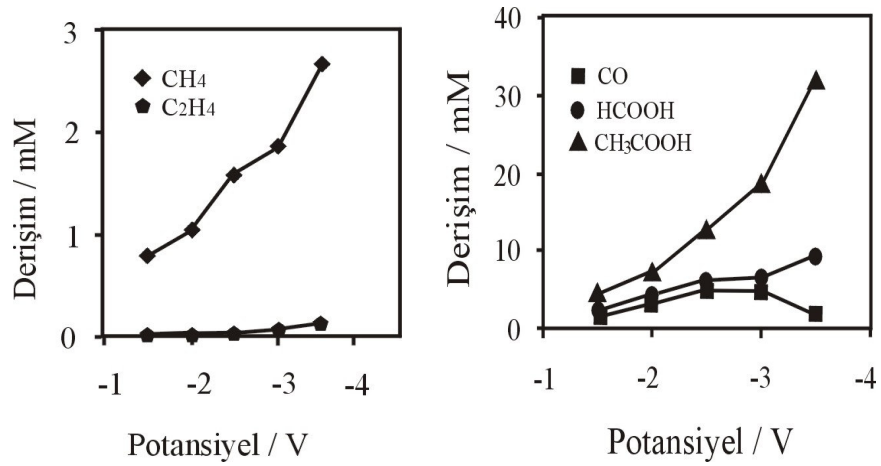


Şekil 4.18. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, -3,0 V, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin elektrot materyaline göre değişimi.

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.18 incelendiğinde bakır yüzeyinde PPy kaplanması ile gaz ürünler olan CO, CH₄ ve C₂H₄'ün Faradaik verimleri artış göstermiş, sıvı ürünler olan HCOOH ve CH₃COOH verimleri ise azalmıştır. Bakır yüzeyine kaplanan PPy'nin CO₂ indirgenmesinin mekanizmasını değiştirdiği düşünölmektedir.

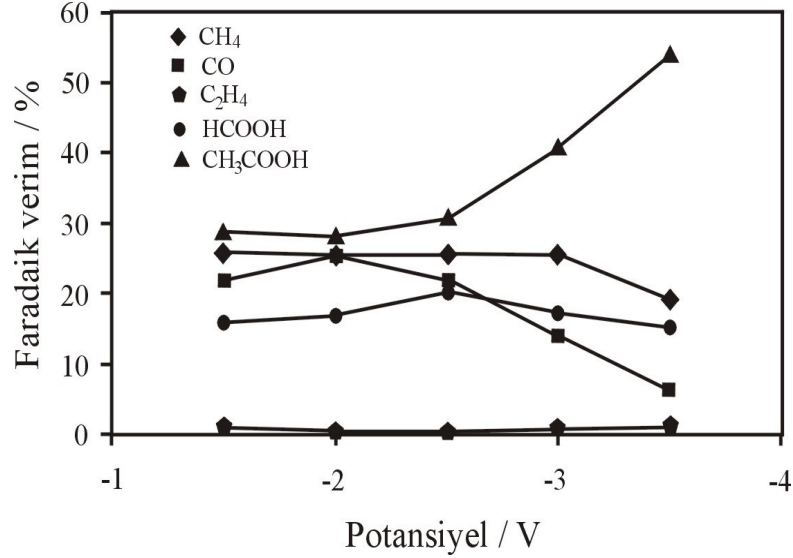
CO₂ çözünürlüğünü artırmak için deneyler yüksek basınçta gerçekleştirilmiştir. Yüksek basınç hücresi kullanılarak yapılan elektrolizlerde potansiyel, PPy film kalınlığı, zaman ve basınç parametreleri incelenmiştir.

CO₂ indirgenmesinde oluşan ürünlerin derişimlerinin potansiyel ile değişimini incelemek için -1,5; -2,0; -2,5; -3,0 ve -3,5 V (Pb(Hg)_x/PbSO₄/SO₄⁻²) potansiyellerde, 20 bar CO₂ basıncında, 3 saat elektroliz yapılmıştır. Potansiyele bağlı olarak indirgenme ürünlerinin derişimlerinde meydana gelen değişimler Şekil 4.19'da gösterilmiştir. İndirgenme sonucu oluşan CH₄ ve C₂H₄ derişimleri çok küçük olduğundan, derişimdeki değişimin izlenebilme kolaylığı sağlaması amacıyla ayrı bir grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.19. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin derişimlerinin potansiyele bağlı olarak değişimi.

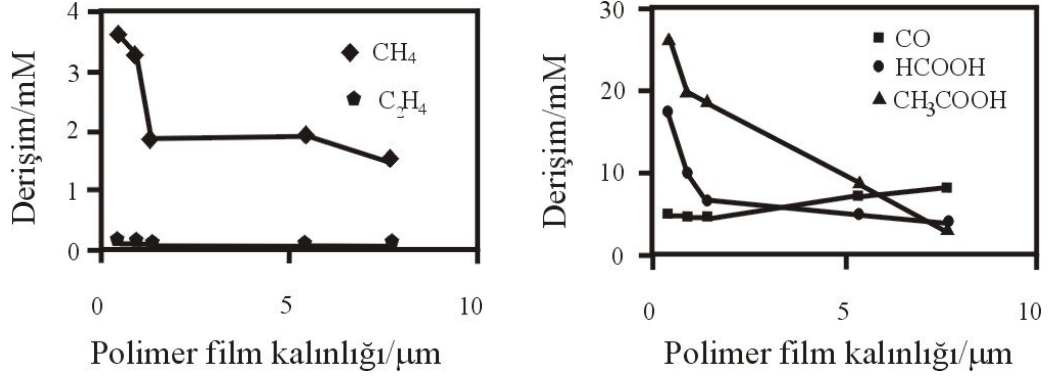
Aynı indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin potansiyel ile değişimi Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin Faradaik verim-potansiyel grafiği.

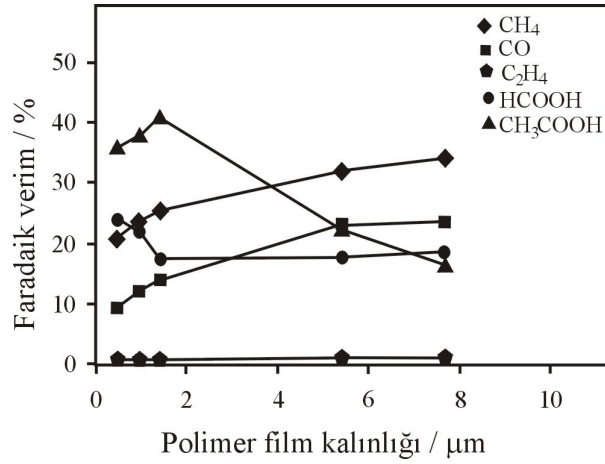
Potansiyel ile ürünlerin Faradaik verimlerinde meydana gelen değişim incelendiği zaman; negatif potansiyele inilmesi ile HCOOH, CH₄ ve CO veriminde azalış gözlenmektedir. Bunlar içinde özellikle CO verimi daha hızlı bir şekilde düşmektedir. CO₂'in indirgenme reaksiyonunda ilk aşamada CO oluşumu gerçekleşmektedir [63]. Verimin azalmasından yola çıkılarak CO'in diğer indirgenme ürünlerine dönüşme eğiliminde olduğu söylenebilir.

İndirgenme ürünlerinin derişim ve verimlerine polimer film kalınlığının etkisini incelemek için 0,45; 0,93; 1,39; 5,41 ve 7,68 µm kalınlıkta PPy filmleri (+0,9 V/Ag/AgCl sabit potansiyelde 1, 3, 5, 10 ve 15 dakikada sentezlenen PPy) kullanılmıştır. Polimer film kalınlıkları Holdcroft ve Funt tarafından verilen eşitlikten yararlanarak hesaplanmıştır [64]. -3,0 V sabit potansiyelde, 3 saatlik elektroliz süresinde ve 20 bar CO₂ basıncında; PPy film kalınlığına bağlı olarak indirgenme ürünlerinin derişimlerinde meydana gelen değişim Şekil 4.21'de gösterilmiştir. PPy filminin kalınlaşması ile hem gaz hem de sıvı ürünlerin derişimlerinde azalış gözlenmiştir. PPy filminin kalınlaşması reaksiyonun ilerleyişini yavaşlattığı ve indirgenme ürünlerinin derişimlerinde azalmaya neden olduğu söylenebilir.



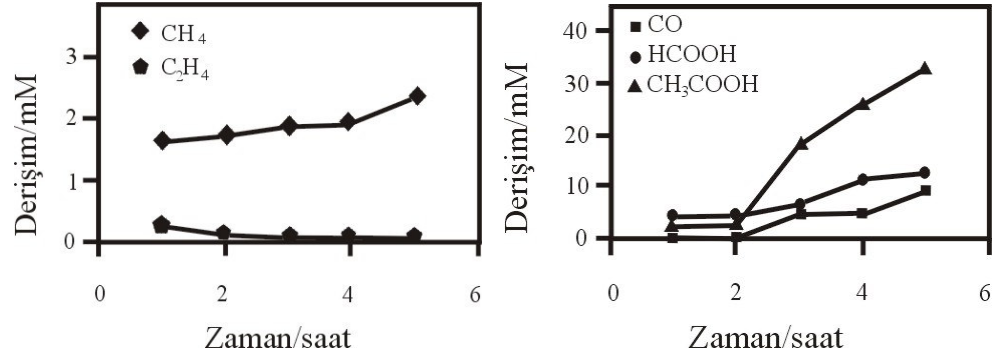
Şekil 4.21. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncı, -3,0 V ve 3 saatlik elektroliz süresinde PPy film kalınlığına bağlı olarak indirgenme ürünlerinin derişimlerinde meydana gelen değişimler.

PPy film kalınlığına bağlı olarak indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerindeki değişim Şekil 4.22’de gösterilmiştir. İndirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin polimer kalınlığına göre değişimi incelendiği zaman, PPy filminin gaz ürünler olan CH₄, CO ve C₂H₄ oluşumunu artırdığını aynı zamanda sıvı ürünler olan HCOOH ve CH₃COOH verimlerinin azalmasına neden olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.22. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, -3,0 V ve 3 saatlik elektroliz süresinde PPy film kalınlığına bağlı olarak indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinde meydana gelen değişimler.

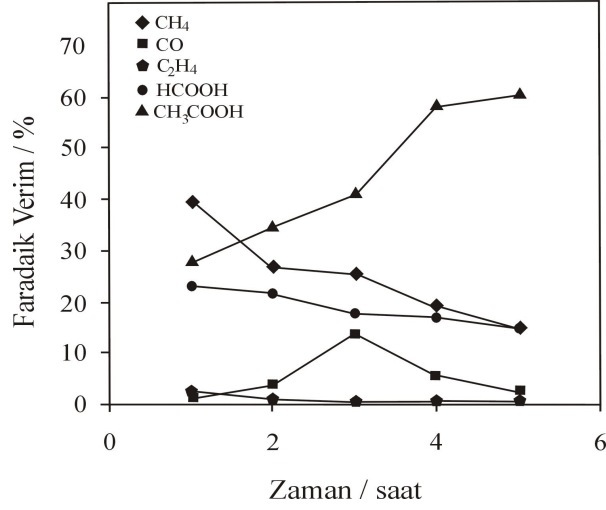
Elektroliz süresi de indirgenme ürünlerinin derişimleri ve Faradaik verimleri üzerine etki eden önemli parametrelerden birisidir. Elektroliz süresinin etkisini incelemek için 20 bar CO₂ basıncında, -3,0 V potansiyel değerinde ve 1,39 µm kalınlıkta PPy filmi kullanılarak; 1, 2, 3, 4 ve 5 saatlik elektrolizler gerçekleştirilmiştir. İndirgenme ürünlerinin derişimlerinin zamana göre değişimi Şekil 4.23’de gösterilmiştir.



Şekil 4.23. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve -3,0 V potansiyelde oluşan indirgenme ürünlerinin derişimlerinin elektroliz süresine bağlı olarak değişimi.

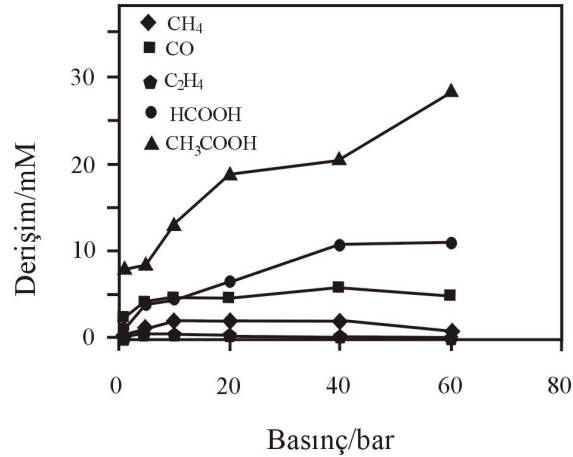
Şekil 4.23’de görüldüğü gibi elektroliz süresinin artışı ile indirgenme ürünlerinin derişimleri de genellikle artış göstermektedir. Artan elektroliz süresine bağlı olarak CH₃COOH derişiminde fark edilir bir artış gözlenmiştir. Reaksiyon mekanizmasında açıklanacağı üzere ara ürün olarak ortamda bulunan HCOO_(ad), metanol elektroliti ile reaksiyona girmiş ve CH₃COOH miktarında artış gözlenmesine neden olmuştur.

Elektroliz süresine bağlı olarak indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.24’te verilmiştir. Ürünlerin Faradaik verimleri incelendiğinde, artan elektroliz süresi ile CH₃COOH veriminin artış gösterdiği, gaz ürünlerin verimlerinin ise azaldığı belirlenmiştir.



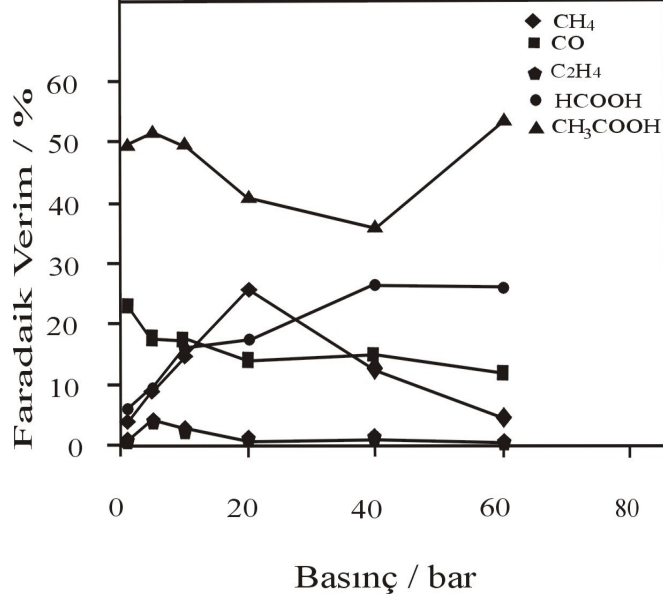
Şekil 4.24. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, 20 bar CO₂ basıncında, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve -3,0 V potansiyelde oluşan indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin elektroliz süresine bağlı olarak değişimi.

CO₂ basıncının indirgenme reaksiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla 1,39 µm kalınlıktaki PPy ile -3,0 V'da 3 saatlik elektroliz süresinde 1, 5, 10, 20, 40 ve 60 bar basınçlarda indirgenme gerçekleştirilmiştir. Basınca bağlı olarak indirgenme ürünlerinin derişimlerinde meydana gelen değişim Şekil 4.25'te gösterilmiştir. Basıncın artırılması ile çözünen CO₂ miktarı artmış ve böylece bütün ürünlerin miktarı da artış göstermiştir.



Şekil 4.25. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, -3,0 V, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde CO₂ basıncına bağlı olarak indirgenme ürünlerinin derişimindeki değişim.

Basınca bağı olarak indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinde meydana gelen değişim Şekil 4.26’da verilmiştir. Basıncın artışı ile her bir ürünün Faradaik verimi farklı değişimler göstermektedir. Basınç artışı reaksiyonun sıvı ürünlerin oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 4.26. CH₃OH/0,1 M LiClO₄/1,5x10⁻³ M H⁺ elektrolitinde, -3,0 V, 1,39 µm kalınlıkta PPy ve 3 saatlik elektroliz süresinde oluşan indirgenme ürünlerinin Faradaik verimlerinin CO₂ basıncına bağı olarak değişimi.

Literatürde çeşitli elektrotlarla sulu ve/veya susuz ortamlarda CO₂ indirgenmesi için çeşitli mekanizmalar önerilmiştir [14,17,22,28,30,31,45,48-52,61,63,65-71]. CH₄ ve C₂H₆ gibi değerli kimyasallar oluşturması nedeniyle Cu, diğer elektrotlar içinde özel bir yere sahiptir. Elektrot olarak Cu kullanılan çalışmalarda ilk elektron transferinin .CO₂⁻ anyon radikalinin oluşumu ile meydana geldiği belirtilmektedir [30].



Bu reaksiyon için -1,9 V (NHE) potansiyeline erişilmesi gerekir. Oysa gerek dönüşümlü voltamogramlardan gerekse -1,5 V (Ag/AgCl) ve daha pozitif

potansiyelerde gerçekleştirilen elektrolizlerde indirgenmenin çok daha düşük potansiyelerde başladığı görülmektedir.

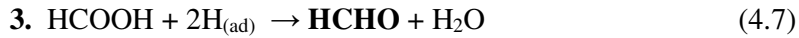
Elektroda negatif potansiyel uygulandığında tek elektron transferi ile H^+ iyonları yüzeyde adsorplanır (Denklem 4.4).



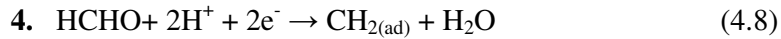
Ardından gelen reaksiyonların bu basit tepkime üzerine kurulu olduğu düşünülmektedir. HCOOH oluşumunda önce CO_2 molekülünün hidrojenlemesi sonucu $HCOO_{(ad)}$ meydana gelir ve bu adsorbe ürün yeniden hidrojenlenir (Denklem 4.5 ve 4.6).

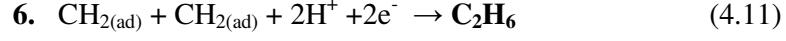


$H_{(ad)}$ ve $HCOO_{(ad)}$ oluşumu çok çeşitli metal ve iletken polimer kaplanmış metal elektrotlarla yapılan daha önceki çalışmalarımızda [3,4,9-15] detaylı olarak araştırılmış ve tartışılmıştır. Cu elektrot üzerinde ise gaz ürünlerin oluşumu özellikle de CH_4 'a kadar indirgenme oldukça ilginçtir. CH_4 oluşumu için çeşitli mekanizmalar önerilebilir. Bunlardan biri ortamda oluşması mümkün olan HCHO moleküllerinin indirgenmesi sonucu CH_4 oluşabilir. HCHO, Denklem 4.6'da gösterilen HCOOH moleküllerinin indirgenmesi sonucu ortaya çıkmalıdır.



Cu yüzeyinde CO_2 indirgenmesinde HCHO kalitatif olarak belirlenememiştir. Ancak Pt üzerinde aynı elektrolit ortamındaki çalışmalarımızda [3,4] HCHO kalitatif ve kantitatif olarak ortaya çıkarılmıştır. Oluşan bu ürünün hidrojenlenmesi sonucu $CH_{2(ad)}$ oluşmalı, ardından CH_4 , C_2H_4 ve C_2H_6 'a dönüşmelidir.



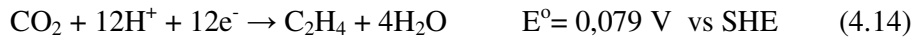


Elektrolit olarak ortamda CH_3OH bulunduğu için $\text{HCOO}_{(\text{ad})}$ ara ürününün metanol ile etkileşmesi sonucu CH_3COOH ürününe dönüşebilir [3,4].



Önerilen bu mekanizmada ilk basamak olan $\text{H}_{(\text{ad})}$ oluşumu (Denklem 4.4) özel bir önem taşımaktadır. Platin üzerine sentezlenen PPy ve PAn ile laboratuvarlarımızda yapılan çalışmalarda, -0,4 V gibi literatürde raslanan en düşük aşırı gerilimde CO_2 indirgenmesi gerçekleştirilmiştir [3,4]. Bu kadar düşük aşırı gerilim, indirgenmenin $\text{H}_{(\text{ad})}$ atomu üzerinden yürüdüğünü düşündürmüştür. PPy ayrıştırılmış bakır elektrot ile H^+ iyonu ilave edilerek ve edilmeden alınan voltamogramlarda da (Şekil 4.10-4.13) $\text{H}_{(\text{ad})}$ oluşumunun önemi anlaşılmaktadır.

İndirgenme ürünleri arasında bulunan CH_4 , C_2H_4 ve C_2H_6 oluşumu için çeşitli mekanizmalar önerilebilir. İndirgenme aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilmektedir:



Eğer literatürde verilen ve Denklem 14 ve 15’de gösterilen reaksiyonlarla bu ürünler doğrudan CO_2 indirgenmesine bağlı olsalardı E° değerlerine bakılarak pozitif potansiyellerde oluşmaları gerekirdi. Oysa çalıştığımız elektrolit ortamında yapılan elektrolizlerde -1,3 V’dan daha pozitif potansiyellerde CO_2 indirgenmesi

gerçekleştirildiğinde sıvı ürünler olan HCOOH ve CH₃COOH oluşurken gaz ürünlerin hiç birisi tayin sınırları içinde gözlenememiştir.

Hidrokarbonlara dönüşüm için mekanizmada CH_{2(ad)} ara ürününün oluşması beklenir. CH_{2(ad)} oluşumu büyük olasılıkla Denklem 4.7’de önerilen CO molekülünün hidrojenlenmesi şeklinde olmalıdır. CH_{2(ad)} yeniden hidrojenlenerek CH₄ (Denklem 4.9), dimerleşerek C₂H₄ (Denklem 4.10) ve C₂H₆ (Denklem 4.11) oluşmalıdır.

CH₄ oluşumunun CH₃COOH oluşumuna benzer şekilde ortamda çözücü olarak bulunan CH₃OH üzerinden yürüdüğü düşünülebilir:



Bu reaksiyonun olabilirliğini incelemek için CH₃OH yerine çözücü olarak su kullanılarak H₂O/0,1 M LiClO₄/1.5x10⁻³ M H⁺ elektrolit sisteminde elektroliz gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamdaki indirgenmede gaz ürünler CO, CH₄, C₂H₄ ve C₂H₆ kalitatif olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, bakır elektrot yüzeyinde sentezlenen PPy elektrot üzerinde CO₂ indirgenmesinde gaz ürünler olan CH₄, C₂H₄ ve C₂H₆ oluşumlarının CH_{2(ad)} ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşüncesini destekler niteliktedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada $\text{CH}_3\text{OH}/0,1 \text{ M LiClO}_4/1,5 \times 10^{-3} \text{ M H}^+$ elektrolitinde polipirol kaplı bakır elektrotta karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş, indirgenme ürünlerinin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilerin sonuçları şunlardır:

- Polimerleşme sırasında PPy hem çevrimsel olarak hem de sabit potansiyelde sentezlenmiştir. Sabit potansiyelde elde edilen PPy filminin çevrimsel olarak elde edilen PPy filmine göre daha homojen ve bakır yüzeyini daha kapatıcı olduğu belirlenmiştir.
- Elde edilen PPy filmlerinin uygulanan potansiyele bağlı olarak yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları verdiği (elektrokromik özellik) gözlenmiştir.
- Çevrimsel ve sabit potansiyelde sentezlenen PPy filmleri ile CO_2 'in elektrokimyasal indirgenmesi voltametrik olarak incelenmiştir. Her iki polimer filmi içinde artan tarama hızı ile yüzeyde difüzyon engeli oluşmuştur.
- Yüksek basınç hücresinde gerçekleştirilen elektrolizlerde, polimer film kalınlığının artması ile film yüzeyinde $\text{H}_{(\text{ads})}$ tutunma süresinde artış olduğu ve bu $\text{H}_{(\text{ads})}$ 'nin gaz ürünlere dönüşümü kolaylaştırdığı belirlenmiştir.
- Karbon dioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde negatif potansiyellere inildikçe indirgenme ürünlerinden olan HCOOH , CH_4 ve CO verimlerinde azalma gözlenmiştir. Bunun sonucunda; önerilen mekanizmadan da faydalanılarak CO_2 'in öncelikle CO 'e daha sonra da CO 'in diğer ürünlere indirgendiği söylenebilir.

- Elektroliz süresinin indirgenme ürünlerinin miktarı ve faradaik verimleri üzerine etkisi incelendiğinde; ortamda bulunan metanol elektrolitinden kaynaklı asetik asitin verimi artış göstermektedir.
- Basıncın artması ile CO₂'in metanoldeki çözünürlüğü de artış göstermekte ve indirgenme ürünlerinin derişimlerinde artmasına neden olmaktadır.

Bakır elektrot doğada fazla bulunmasından ve ucuz olmasından dolayı sık kullanılan bir malzemedir. Bakır elektrot yüzeyinde sentezlenen iletken polimerler ile ilgili genellikle bakırı korozyondan koruyucu özellikleri araştırılmış ancak elektrokatalizör olarak davranışı incelenmemiştir. Bu çalışmada, bakır elektrot yüzeyinde sentezlenen PPy'ün elektrot materyali olarak kullanılabilceği ve bakıra ait indirgenme mekanizmasında değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir. Bu malzemenin CO₂ indirgenmesi için uygun bir elektrot olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Fenelon, A.M. ve Breslin, C.B. “The Electrochemical Synthesis of Polypyrrole at a Copper Electrode: Corrosion Protection Properties”, *Electrochim.Acta*, **47**: 4467-4476, (2002).
- [2] Özyılmaz, A.T., Tüken, T., Yazıcı, B. ve Erbil, M. “The Electrochemical Synthesis and Corrosion Performance of Polyaniline on Copper”, *Progress in Organic Coatings*, **52**: 92-97, (2005).
- [3] Aydın, R. ve Köleli, F. “Electrochemical Reduction of CO₂ on a Polyaniline Electrode Under Ambient Conditions and at High Pressure in Methanol”, *J.Electroanal.Chem.*, **535**: 107-112, (2002).
- [4] Aydın, R. ve Köleli, F. “Electrocatalytic Conversion of CO₂ on a Polypyrrole Electrode Under High Pressure in Methanol”, *Synthetic Metals*, **144**: 75-80, (2004).
- [5] Schrebler, R., Cury, P., Suárez, C., Muñoz, E., Gómez, H. and Córdova, R. “Study of the Electrochemical Reduction of CO₂ on a Polypyrrole Electrode Modified by Rhenium and Copper-Rhenium Microalloy in Methanol Media”, *J.Electroanal.Chem.*, **533**: 167-175, (2002).
- [6] Palamut, N. “Karbondioksitin Sabit Yataklı Bir Reaktörde Kalay Elektrot Üzerinde ve Aprotik Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, ME.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 80s, (2001).
- [7] Atılan, T. “Karbondioksitin Sabit Yataklı Bir Reaktörde Kurşun Elektrot Üzerinde ve Aprotik Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, ME.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 78s, (2001).
- [8] Yeşilkaynak, T. “Karbondioksitin Sabit Yataklı Reaktörde, Yüksek Basınç ve Sıcaklık Koşullarında Sn Granül Elektrokatalizörleri Üzerinde Elektrokimyasal İndirgenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, ME.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 70s, (2003).
- [9] Balun, D. “Karbondioksitin Sabit Yataklı Reaktörde, Yüksek Basınç ve Sıcaklık Koşullarında Pb Granül Elektrokatalizörleri Üzerinde Elektrokimyasal İndirgenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, ME.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 72s, (2003).

- [10] Köleli, F., Atılan, T. ve Palamut, N. “CO₂ Reduction on Granule Electrodes in a Fixed-Bed Reactor”, *Fresenius Eviroment. Bull.*, **11(6)**: 278-283, (2002).
- [11] Köleli, F., Röpke, T. ve Hamann, C. H. “Electrochemical Impedance Spectroscopic Investigation of CO₂ Reduction on Polyaniline in Methanol” *Electrochim. Acta.*, **48**: 1595-1601 , (2003).
- [12] Köleli, F., Yesilkaynak, T. ve Balun, D. “High Pressure-High Temperature CO₂ Electroreduction on Sn Granules in a Fixed- Bed Reactor”, *Fresenius Eviroment. Bull.*, **12(10)**: 1202-1206 , (2003).
- [13] Köleli, F., Atılan, T., Palamut, N., Gizir, A.M., Aydın, R. ve Hamann, C.H. “Electrochemical Reduction of CO₂ at Pb- and Sn- Electrodes in a Fixed-Bed Reactor in Aqueous K₂CO₃ and KHCO₃ Media”, *J.Appl.Electrochem.*, **33(5)**: 447-450, (2003).
- [14] Köleli, F. ve Balun, D. “Reduction of CO₂ Under High Pressure and High Temperature on Pb-Granule Electrodes in a Fixed-Bed Reactor in Aqueous Medium”, *Appl. Catal. A*, **274**: 237-242 , (2004).
- [15] Köleli, F., Röpke, T. ve Hamann, C.H. “The Reduction of CO₂ on Polyaniline Electrode in a Membrane Cell”, *Synthetic Metals*, **140**: 65-68, (2004).
- [16] Tryk, D.A. ve Fujishima, A. “Electrochemists Enlisted in War on Global Warming: The Carbon Dioxide Reduction Battle”, *The Electrochem. Soc. Interface*, **10(1)**: 32-36, (2001).
- [17] Jitaru, M., Lowy, D.A., Toma, M., Toma, B.C. and Oniciu, L. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Flat Metallic Cathodes”, *J.Applied Electrochem.*, **27**: 875-889, (1997).
- [18] Dubé, P. and Brisard, G.M. “Influence of Adsorption Processes on the CO₂ Electroreduction: An Electrochemical Mass Spectrometry Study”, *J.Electroanal.Chem.*, **582**: 230-240, (2005).
- [19] Kaneco, S., Iiba, K., Ohta, K., Mizuno, T. and Saji, A. “Electrochemical Reduction of CO₂ at an Ag Electrode in KOH-Methanol at Low Temprature”, *Electrochim.Acta*, **44**: 573-578, (1998).

- [20] Kaneco, S., Iiba, K., Ohta, K., Mizuno, T. and Saji, A. "Electrochemical Reduction of CO₂ on Au in KOH+Methanol at Low Temperature", *J.Electroanal.Chem.*, **441**: 215-220, (1998).
- [21] Sullivan, B.P., Krist, K. ve Guard, H.E. "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon dioxide" Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands, 300s, (1993).
- [22] Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T. and Ohta, K. "Electrochemical Reduction of CO₂ to Methane at the Cu Electrode in Methanol With Sodium Supporting Salts and Its Comparison With Other Alkaline Salts", *Energy&Fuels*, **20**: 409-414, (2006).
- [23] Murata, A. ve Hori, Y. "Product Selectivity Affected by Cationic Species in Electrochemical Reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **64**:123-127, (1991).
- [24] Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibra in Aqueous Solution*, 2nd Ed., National Association of Corrosion Engineers, Texas, (1974).
- [25] Cascalleria, A.C., Aeiyaç, S., Lacaze, P.C. ve Abrantes, L.M. "Electrochemical Synthesis and Redox Behaviour of Polypyrrole Coatings on Copper in Salicylate Aqueous Solution", *Electrochim.Acta*, **48**: 2523-2529, (2003).
- [26] Erdoğan, E. "Bakır Destekli Polianilin ve Polipirol Elektrotların Hazırlanması ve Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, ME.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 82s, (2006).
- [27] Kyriacou, G. ve Anagnostopoulos, A. "Electroreduction of CO₂ on Differently Prepared Copper Electrodes", *J. Electroanal.Chem.*, **322**: 233-246 (1992).
- [28] Dewulf, D.W., Jin, T. ve Bard, A.J. "Electrochemical and Surface Studies of Carbondioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions", *J.Electrochem.Soc.* **136 (6)**: 1686-1691 (1989).
- [29] Noda, H., İkedda, S., Oda, Y., Imai, K., Maeda, M. ve Ito, K. "Electrochemical Reduction of Carbondioxide at Various Metal Electrodes in Aqueous Potassium Hydrogen Carbonate Solution " *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **63**: 2459-2462 (1990).

- [30] Kaneco, S., Iiba, K., Ohta, K. ve Mizuno, T. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Copper in Methanol With Various Potassium Supporting Electrolytes at Low Temperature”, *J.Solid State Electrochem*, **3**: 424-428, (1999).
- [31] Gattrell, M., Gupta, N. ve Co, A. “A Review of the Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂ to Hydrocarbons at Copper”, *J.Electroanal.Chem.*, **594**: 1-19, (2006).
- [32] Watanabe, M., Shibata, M., Kato, A., Sakata, T. ve Azuma, M. “Design of Alloy Electrocatalysts for CO₂ Reduction : Improved Energy Efficiency, Selectivity, and Reaction Rate for The CO₂ Electroreduction on Cu Alloy Electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, **305**: 319-328, (1991).
- [33] Watanabe, M., Shibata, M., Kato, A., Azuma, M. ve Sakata, T. “The Selective and Reversible Reduction of CO₂ on Cu Alloy Electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, **138(11)**: 3382-3389, (1991).
- [34] Cook, R.L., MacDuff, R.C. and Sammells, A.F. “High Rate Gas Phase CO₂ Reduction to Ethylene and Methane Using Gas Diffusion Electrodes”, *J.Electrochem.Soc.*, **137(2)**: 607-608, (1990).
- [35] Schwartz, M., Vercauteren, M.E. ve Sammells, A.F “Fischer-Tropsch Electrochemical CO₂ Reduction to Fuels and Chemicals”, *J. Electrochem. Soc.*, **141(11)**: 3119-3127, (1994).
- [36] Katoh, A., Uchida, H., Shibata, M. ve Watanabe, M. “Effect of The Microcrystalline Structures of Cu-Sn and Cu-Zn Alloys on the Electrocatalysis of CO₂ Reduction”, *J. Electrochem. Soc.*, **141(8)**: 2054-2058, (1994).
- [37] Cherashev, A.F. ve Khrushch, A.P. “The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at the Tin-Cadmium and Tin-Zinc Alloys”, *Russian J. Electrochem.*, **33**: 181-195, (1997).
- [38] Ishimaru, S., Shiratsuchi, R. ve Nogami, G. “Pulsed Electroreduction of CO₂ on Cu-Ag Alloy Electrodes”, *J.Electrochem.Soc.*, **147(5)**: 1864-1867, (2004).

- [39] Ikeda, S., Ito, T., Azuma, K., Ito, K. ve Noda, H. "Electrochemical Mass Reduction of Carbon Dioxide using Cu-Loaded Gas Diffusion Electrodes I. Preparation of Electrode and Reduction Products", *Denki Kagaku*, **63(4)**: 303, (1995).
- [40] Komatsu, S., Tanaka, M., Okumura, A. ve Kungi, A. "Preparation of Cu-Solid Polymer Electrolyte Composite Electrodes and Application to Gas-Phase Electrochemical Reduction of CO₂", *Electrochim. Acta*, **40**: 745-753, (1995).
- [41] Kyriacou, G. ve Anagnostopoulos, A. "Influence CO₂ Partial Pressure and The Supporting Electrolyte Cation on The Product Distribution in CO₂ Electroreduction", *J. Appl. Electrochem.*, **23(5)**: 483-486, (1993).
- [42] Udupa, K.S., Subramanian, G.S. ve Udupa, H.V.K. "The Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid", *Electrochim. Acta*, **16**: 1593, (1971).
- [43] Kaneco, S., Iwao, R., Iiba, K., Ohta, K. ve Mizuno, T. "Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide to Formic Acid on Pb in KOH/Methanol Electrolyte at Ambient Temperature and Pressure", *Energy*, **23(12)**: 1107-1112, (1998).
- [44] Kaneco, S., Iiba, K., Ohta, K. ve Mizuno, T. "Reduction of Carbon Dioxide to Petrochemical Intermediats", *Energy Sources*, **22**: 127-135, (2000).
- [45] Amatore, C. ve Savéant, J. "Mechanism and Kinetic Characteristics of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Media of Low Proton Availability", *J. Am. Chem. Soc.*, **103**: 5021-5023, (1981).
- [46] Ogura, K. ve Endo, N. "Electrochemical Reduction of CO₂ With a Functional Gas-Diffusion Electrode in Aqueous Solution With and Without Propylene Carbonate", *J. Electrochem. Soc.*, **146(10)**: 3736-3740, (1999).
- [47] Li, J. and Prentice, G. "Electrochemical Synthesis of Methanol from CO₂ in High-Pressure Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, **144(12)**: 4284-4288, (1997).
- [48] Kaneco, S., Iiba, K., Katsumata, H., Suzuki, T. ve Ohta, K. "Effect of Sodium Cation on the Electrochemical Reduction of CO₂ at a Copper Electrode in Methanol", *J. Solid State Electrochem.*, **11**: 490-495, (2007).

- [49] Kaneco, S., Iiba, K., Yabuuchi, M., Nishio, N., Ohnishi, H., Katsumata, H., Suzuki, T. ve Ohta, K. “High Efficiency Electrochemical CO₂-to-Methane Conversion Metho Using Methanol With Lithium Supporting Electrolytes”, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **41**: 5165-5170, (2002).
- [50] Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T. ve Ohta, K. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene at a Copper Electrode in Methanol Using Potassium Hydroxide and Rubidium Hydroxide Supporting Electrolytes”, *Electrchim.Acta*, **51(16)**: 3316-3321, (2006).
- [51] Kaneco, S., Iiba, K., Hiei, N., Ohta, K., Mizuno, T. ve Suzuki, T. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene With High Faradaic Efficiency at a Cu Electrode in CsOH/Methanol”, *Electrochim.Acta*, **44**: 4701-4706, (1999).
- [52] Kaneco, S., Ueno, Y., Katsumata, H., Suzuki, T. and Ohta, K. “Electrochemical Reduction of CO₂ in Copper Particle-Suspended Methanol”, *Chemical Engineering J.*, **119**: 107-112, (2006).
- [53] Köleli, F. “Elektrokimya”, Başsaray Basımevi, İzmir, 393 s., (1992).
- [54] Arslan, Y. “Polipirol, politiyofen, poliindol ve alaşımlarının elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, ME.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 97s, (1998).
- [55] Wang, L., Li, X. ve Yang, Y. “Preparation, Properties and Applications of Polypyrroles”, *Reactive&Functional Polymers*, **47**: 125-139, (2001).
- [56] Martins Dos Santos, L.M., Lacroix, J.C., Chane-Ching, K.I., Adenier, A., Abrantes, L.M. ve Lacaze, P.C. “Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Films on Copper Electrodes in Acidic and Neutral Aqueous Media”, *J.Electroanal.Chem.*, **587**: 67-78, (2006).
- [57] Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B. ve Erbil, M. “The Preparation of Polypyrrole Coated Brass and Copper Electrodes for Electrocatalysis”, *Progress in Organic Coatings*, **49**: 153-159, (2004).
- [58] Herrasti, P., Rio, A.I. ve Recio, J. (baskıda) “Electrodeposition of Homogeneous and Adherent Polypyrrole on Copper for Corrosion Protection”, *Electrochim.Acta*, (2007).

- [59] Tüken, T., Yazıcı, B. ve Erbil, M. "The Electrochemical Synthesis and Corrosion Performance of Polypyrrole on Brass and Copper", *Progress in Organic Coatings*, **51**: 152-160, (2004).
- [60] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. "Analitık Kimya Kitabı", E. Kılıç ve F. Köseoğlu (çev), 7.baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 496 s., (1999).
- [61] Kaneco, S., Iiba, K., Suzuki, S., Ohta, K. ve Mizuno, T. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Hydrocarbons with High Faradaic Efficiency in LiOH/Methanol", *J. Phys. Chem. B*, **103**: 7456-7460, (1999).
- [62] Kaneco, S., Iiba, K., Katsumata, H., Suzuki, T. ve Ohta, K. "Electrochemical Reduction of High Pressure CO₂ at a Cu Electrode in Cold Methanol", *Electrochim. Acta*, **51**: 4880-4885, (2006).
- [63] Chaplin, R.P.S. and Wragg, A.A., "Effects of Process Conditions and Electrode Material on Reaction Pathways for Carbon Dioxide Electroreduction With Particular Reference to Formate Formation", *J.Applied Electrochem.*, **33**: 1107-1123, (2003).
- [64] Holdcroft, S. Ve Funt, B.L. "Preparation and Electrocatalytic Properties of Conducting Films of Polypyrrole Containing Platinum Microparticulates", *J. Electroanal. Chem.*, **240**: 89-103, (1988).
- [65] Frese, K.W. "Electrochemical Reduction of CO₂ at Intentionally Oxidized Copper Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **138(11)**: 3338-3344, (1991).
- [66] Cook, R.L., MacDuff, R.C. ve Sammells, A. "On The Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at In Situ Electrodeposited Copper", *J.Electrochem.Soc.*, **135(6)**: 1320-1326, (1988).
- [67] Hori, Y., Murata, A. ve Takahashi, R. "Formation of Hydrocarbons in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Copper Electrode in Aqueous Solution", *J.Chem.Soc.*, **85(8)**: 2309-2328, (1989).
- [68] Cook, R.L., MacDuff, R.C. ve Sammells, A. "Evidence for Formaldehyde, Formic Acid and Acetaldehyde as Possible Intermediates During Electrochemical Carbon Dioxide Reduction at Copper", *J.Electrochem. Soc.*, **136(7)**: 1982-1984, (1989).

- [69] Ohta, K., Hasimoto, A. ve Mizuno, T. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide By The Use of Copper Tube Electrode”, *Energy Convers.*, **36(6-9)**: 625-628, (1995).
- [70] Ikeda, S., Takagi, T. ve Ito, K. “Selective Formation of Formic Acid, Oxalic Acid and Carbon Monoxide by Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide”, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **60**: 2517-2522, (1987).
- [71] Naitoh, A., Ohta, K., Mizuno, T., Yoshida, H., Sakai, M. ve Noda, H. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Methanol at Low Temperature”, *Electrochim.Acta*, **38(15)**: 2177-2179, (1993).

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılı Eskişehir doğumluyum. İlköğretim ve lise eğitimimi Mersin’de tamamladım. 2000 yılında Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandım ve 2004 yılında mezun oldum. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladım.