

**CO<sub>2</sub>'NİN SABİT YATAKLI REAKTÖRDE, YÜKSEK BASINÇ ve  
SICAKLIKTA, Pb GRANÜL ELEKTROT ÜZERİNDE, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
ELEKTROLİT ORTAMINDA ELEKTROKİMYASAL OLARAK  
İNDİRGENMESİ**

**136255**

**DİDEM BALUN**

**Mersin Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Bölümü  
Ana Bilim Dalı**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Fatih KÖLELİ**

**TC. MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA BÖLÜMÜ**

**136255**

**MERSİN  
Haziran 2003**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy çokluğu ile yüksek lisans tezi olarak kabul ediyoruz.

  
Tez Danışmanı

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

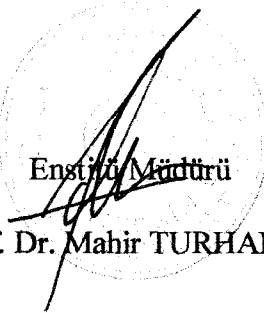
  
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

  
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Bu tezin Fen Bilimleri yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun 26.102.../ 2003, tarih ve 2003.16.13 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Mahir TURHAN

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

## ÖZ

Karbonlu bileşiklerin oksidasyonunda son ürün olan karbondioksitin konsantrasyonu atmosferde sürekli olarak artmaktadır; derişimindeki bu artış sera etkisi nedeniyle küresel ısınmaya, buna bağılı olarak da iklim değişikliklerine neden olmaktadır.

Gaz halindeyken kullanımı sınırlı kalan karbondioksit, indirgendiğinde kullanılabilir bileşiklere dönüşmektedir. Fotosentez bunun en tipik örneğidir. Ayrıca, değişik yöntemlerin uygulanması sonucu karbondioksiti laboratuvar şartlarında da indirmek mümkündür. Bu yöntemler oldukça çeşitli olmakla birlikte (fotokimyasal, hidrojenasyon vb.) bunların arasında elektrokimyasal indirgenmenin en etkin yöntem olduğu görülmektedir.

Elektrokimyasal indirgeme işleminde de değişik problemlerle karşılaşmaktadır. Karbondioksitin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür ( $0.033 \text{ mol/dm}^3$ ). Bir diğer zorluk, indirgenme işlemi esnasında elde edilen düşük akım değerleridir. Bunların yanısıra esas problemi yüksek 'aşırı gerilim' oluşturmaktadır.

Bu çalışma kapsamında karbondioksitin çözünürlüğünü arttırarak, daha yüksek akım değerlerine ulaşmak hedeflenmiştir. Bunun için, karbondioksitin sulu  $\text{CO}_3^{2-}$  çözeltisindeki elektrokimyasal indirgenmesi yüksek basınca ve sıcaklığa dayanıklı çelik hücrede gerçekleştirilmiştir. Elektrot yüzeyi/hücre hacmi oranını ( $A_v$ ), mümkün olduğu kadar büyük tutabilmek amacıyla elektrot malzemesi olarak kullanılan Pb, granül formunda seçilmiş ve hücreye sabit bir yatak oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir.

Basıncın arttırılmasıyla birlikte artan karbondioksit çözünürlüğü hem akım yoğunluğunun hem de akım veriminin artmasını sağlamıştır. Bu çalışma kapsamında literatürde bugüne değin bilinen en yüksek akım verimi (% 94.4) değerlerine ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Karbondioksit, elektrokimyasal indirgeme, elektrokatalizör, yüksek basınç, yüksek sıcaklık.

## ABSTRACT

Carbon dioxide is one the final oxidation product of carbonaceous compounds and its concentration in the atmosphere is continuously increasing. This increase, causes global warming via greenhouse effect and finally climate change.

The uses of carbon dioxide in gas form is limited, but it can be turned into useful compounds when it is reduced. Photosynthesis is a typical, natural method in the reduction of carbon dioxide. Also it can be reduced at laboratory by different methods (photochemical, hidrogenation etc.). Among the other studies of carbon dioxide reduction, electrochemical method is the most effective one, but there are some difficulties in this process, such as the low solubility of carbon dioxide in aqueous solutions ( $0.033 \text{ mol/dm}^3$ ) and low current densities. Besides, 'over potential' is the major problem.

The purpose of this study was to obtain higher current efficiencies by increasing the solubility carbon dioxide, therefore, the electrochemical reduction of carbon dioxide in aqueous  $\text{CO}_3^{2-}$  solution, in a steel reactor which is resistant to high pressures and high temperatures has been investigated. Electrocatalyst Pb was selected in granule form to reach highest electrode surface/cell volume ratio ( $A_v$ ).

In this research, higher current densities and higher current efficiencies have been reached by increasing the pressure and the temperature. The current efficiency which was obtained from this study is the highest value (94.4%) among the other studies in the literature.

**Key words:** Carbon dioxide, electrochemical reduction, electrocatalyst, high pressure, high temperature

## TEŞEKKÜR

Araştırmamı ynlendiren, değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ'ye, yakın ilgilerini grdüğüm hocalarım Yrd. Doç. Dr Rezzan AYDIN'a ve Yrd. Doç. Dr. A. Murat GİZİR'e, çalışma arkadaşım Arş.Gör.Tuncay YEŐİLKAYNAK'a, beni her zaman destekleyen arkadaşlarım Arş.Gör. Berkant KAYAN, Arş.Gör. Gün POLAT ve Arş.Gör. Ersan TURUNÇ'a, Kimya Bölümü'nün tüm ğretim elemanlarına ayrıca hiçbir zaman ilgi ve desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teőekkürler.



## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI.....</b>	<b>4</b>
2.1. KARBONDİOKSİTİN ÖZELLİKLERİ.....	4
2.1.1. Karbondioksitin Fiziksel Özellikleri.....	4
2.1.2. Karbondioksitin Kimyasal Özellikleri.....	6
2.1.3. Karbondioksitin Sulu Çözeltilerdeki Dengesi ve Kinetiği.....	10
2.1.4. Karbondioksitin Kullanım Alanları.....	11
2.2. KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ İLE İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	12
2.2.1. Karbondioksitin Sulu Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	13
2.2.2. Karbondioksitin Susuz Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	34
<b>3. MATERYAL ve METOT.....</b>	<b>38</b>
3.1. MATERYAL.....	38
3.2. METOT.....	42
3.2.1. Elektrot Yüzeyinin Aktivasyonu.....	43
3.2.2. Siklik Voltametri.....	43
3.2.3. Stasyonere Akım-Potansiyel (i-V) Diyagramı.....	44
3.2.4. Sabit Potansiyelde Elektroliz.....	45
3.2.5 Analitik Yöntem.....	46

<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	49
4.1. $K_2CO_3$ ELEKTROLİT ORTAMINDA Pb GRANÜL ELEKTRODUN VOLTAMETRİK DAVRANIŞI.....	49
4.2. KARBONDİOKSİTİN Pb GRANÜL ELEKTROT ÜZERİNDE $K_2CO_3$ ÇÖZELTİSİNDE ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ.....	50
4.2.1. 25°C’de, 1 atm Basınçta Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	50
4.2.2. Karbondioksitin Yüksek Basınçlarda Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	51
4.2.3. Karbondioksitin Yüksek Basınç ve Sıcaklıklarda Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	57
4.2.4. Sabit Yataklı Hücrenin $A_v$ Değerinin Hesaplanması.....	62
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER</b> .....	63
<b>KAYNAKLAR</b> .....	67
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Karbondioksitin fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Karbondioksitin indirgenme reaksiyonlarına ait $\Delta G^\circ(25^\circ\text{C}, \text{pH}=0)$ ve $E^0$ değerleri.....	7
Çizelge 2.3. Cu elektrotta 0.1 M hidrojen karbonat çözeltilerinde, Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme ürünlerinin akım verimleri.....	16
Çizelge 2.4. Çeşitli elektrotlarda karbondioksitin indirgenme ürünlerinin akım verimleri.....	18
Çizelge 2.5. In, Pb, Zn, Sn elektrotlarda, 0.1 M TEAP çözeltilerinde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait akım verimleri( -2.0 V ve -2.4 V[Ag/AgCl doy.KCl]).....	19
Çizelge 2.6. Oda koşullarında, farklı elektrot ve elektrolitlerde, Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait akım verimleri ve akım yoğunlukları (30 dak).....	21
Çizelge 2.7. Pb elektrotta, 0.05 mol/dm <sup>3</sup> KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde, CO <sub>2</sub> 'in indirgenme ürünlerinin akım verimleri.....	26
Çizelge 2.8. Karbondioksitin çeşitli şartlarda elektrokimyasal indirgenmesine ait reaksiyon mekanizmaları.....	32
Çizelge 3.1. Standart çözeltilerin HPLC' de kaydedilen pik alanları.....	46
Çizelge 4.1. Pb elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltilerinde, -1.8 V[DKE]'ta, farklı CO <sub>2</sub> basınçlarında, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu değişimi (25 °C).....	55
Çizelge 4.2. Pb elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltilerinde, farklı basınçlarda, zamana bağlı olarak karbondioksitin indirgenmesine ait akım verimleri değişimi (25 °C).....	56
Çizelge 4.3. Pb elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltilerinde, farklı sıcaklıklarda, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu değişimi (50 bar, -1.8 V[DKE]).....	59



Çizelge 4.4. Pb elektrotta, 0.2 M $K_2CO_3$ çözeltisinde, farklı sıcaklıklarda, zamana bağlı olarak karbondioksitin indirgenmesine ait akım verimleri değişimi(50 bar, -1.8 V[DKE]).....	61
Çizelge 5.1. Literatürdeki farklı çalışmalarda Pb elektrotta, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait akım verimleri.....	64



## ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Karbondioksitin farklı basınçlarda, sudaki çözünürlük değerleri.....	5
Şekil 2.2. Karbondioksitin moleküler orbital enerji diyagramı.....	6
Şekil 2.3. CO <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> O'un 2 elektronla indirgenmesine ait E° değerleri.....	8
Şekil 2.4. Karbondioksitin dört önemli endüstriyel prosesi.....	12
Şekil 2.5. 0.1 M TEAP/H <sub>2</sub> O çözeltisinde, Hg, In, Pb, Sn, Zn elektrotları üzerinde oluşan formik asidin akım verimleri.....	20
Şekil 2.6. Karbondioksitin metal elektrotlardaki indirgenmesinde önerilen reaksiyon mekanizması.....	33
Şekil 3.1. HPLC sisteminin şematik diyagramı.....	39
Şekil 3.2. Sabit yataklı, elektrokimyasal, yüksek basınç hücresi.....	41
Şekil 3.3. Deney düzeneği.....	42
Şekil 3.4. Pb elektrodun 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisindeki temel diyagramı ve CO <sub>2</sub> 'e doyurulmuş 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisindeki siklik voltamogramı.....	44
Şekil 3.5. Pb elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisinde, -0.6 V ile -2.2 V [DKE] potansiyel aralığında kaydedilen akım şiddeti değerleri.....	45
Şekil 3.6. 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde standart formik asit çözeltilerinin konsantrasyonlarına karşı, pik alanları değişimi.....	48
Şekil 4.1. Pb granül elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> elektrolit ortamında, 1 atm basınçta, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait % akım verimleri (25°C, 30 dak).....	51
Şekil 4.2. Pb granül elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> elektrolit ortamında, Farklı basınçlarda, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait % akım verimleri (25°C, 30 dak).....	52

Şekil 4.3. Pb granül elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> elektrolit ortamında, Farklı basınçlarda, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu Değişimi ( 25°C, -1.8 V[DKE], 110 cm <sup>2</sup> yüzey alanı).....	53
Şekil 4.4. Pb granül elektrotta -1.8 V[DKE]'ta 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> elektrolit ortamında, basıncın akım yoğunluğuna etkisi (30 dak.).....	54
Şekil 4.5. Pb granül elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> elektrolit ortamında, farklı sıcaklıklarda, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait % akım verimleri (50 bar, 30 dak.).....	57
Şekil 4.6. Pb granül elektrotta, 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> elektrolit ortamında, farklı sıcaklıklarda, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu değişimi (50 bar, -1.8 V[DKE], 110 cm <sup>2</sup> yüzey alanı).....	58
Şekil 4.7. Pb elektrotta -1.8 V[DKE]'ta 0.2 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> elektrolit ortamında, sıcaklığın akım yoğunluğuna etkisi.....	59



## 1.GİRİŞ

Karbondioksit ( $CO_2$ ), renksiz, kokusuz, havadan ağır, suda çözüldüğünde asidik özellik gösteren ve atmosferin doğal yapısında bulunan bir gazdır [1].

Karbondioksit, karbonlu bileşiklerin oksidasyonundaki son üründür. Atmosferin doğal yapısındaki karbondioksit miktarı % 0.03 oranındadır. Bununla beraber değişik aktiviteler sonucu bu oran her geçen gün artmaktadır. Karbondioksit miktarındaki bu artış, sıcaklığın küresel boyutta yaklaşık 1.5 - 4.5 °C artmasına neden olacaktır (sera etkisi) [2].

Karbondioksitin hem yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, hem de atıl bir karbon kaynağı oluşturması, bu molekülün indirgenmesine yönelik ilginin artmasına neden olmaktadır. Fotosentez, bitkilerin yüksek verimle karbondioksiti indirgemesidir [3]. Ancak doğada bu işlem oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Fotosentezin laboratuvar şartlarında hızlandırılması, son 20 yılın yoğun çalışmalarına neden olan bir konudur. Hatta bu bağlamdaki ilk çalışmalar 19. yüzyılın başına kadar uzanmaktadır [4].

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi, hidrokarbonların sentezi ve yakıt üretimi için pratik bir yöntemdir [5]. Dünyanın fosil yakıt rezervleri azaldığında bu prosesin ileriye yönelik olarak büyük önem kazanması olasıdır [6]. Karbondioksitin indirgenmesinde radyokimyasal, kimyasal, termokimyasal, fotokimyasal, elektrokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Yapılan araştırmalardan sonra karbondioksitin, daha değerli kimyasal maddelere dönüşümü için elektrokimyasal indirgenmenin en etkin yöntem olduğu anlaşılmıştır [5].

Ancak, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde çok farklı problemlerle karşılaşmaktadır. Bunların başında karbondioksitin sulu ortamdaki

düşük çözünürlüğü gelmektedir. Düşük çözünürlüğe bağlı olarak, elektrolizlerde ulaşılan akım değerleri düşük kalmaktadır. Bir başka problem, metal elektrotların kullanılmasıyla birlikte gözlemlenen yüksek aşırı gerilim değeridir. Sayılan bu problemlerin her birisi kendi başına bir çok çalışmanın konusu olmuştur. Örneğin değişik elektrot malzemelerinin ve çözücülerin kullanılması sonucu, reaksiyon ürünleri farklılaşmakta, amaçlanan spesifik reaksiyonlara ulaşılamamaktadır.

Karbondioksitin 25°C ve 1 atm'deki çözünürlüğü 0.033 mol/dm<sup>3</sup>'tür. Bu düşük çözünürlük elektrokimyasal indirgeme işleminin teknik proses haline gelmesine de engel teşkil etmektedir. Çözünürlüğün artırılması için reaksiyon ortamındaki basıncın artırılması etkin bir yöntemdir. Örneğin 60 atm'de karbondioksitin çözünürlüğü 1.17 mol/dm<sup>3</sup>'e ulaşmaktadır. Literatürde gaz difüzyon elektrotlarının kullanıldığı çalışmalarda hücre içindeki basınç yaklaşık 20 atm'e kadar çıkarılmış, bu sayede yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşılmıştır. Ancak reaksiyon ürünlerindeki selektiflik ortadan kalkmış, çok farklı ürünler elde edilmiştir [3]. Bu çalışmalarda yüksek aşırı gerilim değerleri değişmemiş, ürün selektivitesine ve istenilen faradayik akım verimi değerlerine erişilememiştir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi, sulu ve susuz elektrolit ortamlarında, metal elektrotlarda, gaz difüzyon elektrotlarında ve polimer elektrotlarda incelenmiştir. Karbondioksit ile yapılan çalışmaların çoğu, elektrokimyasal indirgenmede oluşan ana ürüne göre sınıflandırılmıştır. Sulu ortamda, metalik In, Sn, Hg ve Pb elektrotlarda selektif olarak formik asit elde edilirken, metalik Zn, Au ve Ag elektrotlarda karbonmonoksit elde edilmiştir. Karbondioksitin indirgenmesiyle hidrokarbon, aldehit ve alkollerin eldesinde Cu elektrot, metalik Al, Ga ve VIII. grup elementlerine (Pd hariç) göre yüksek katalitik aktivite göstermiştir [5,7]. Susuz ortamda Pb, Tl, ve Hg elektrotlarda ana ürün olarak okzalik asit, Cu, Ag, Au, In, Zn ve Sn elektrotlarda karbonmonoksit ve karbonat iyonları gözlenirken, Al, Ga ve VIII. grup elementleri

kullanıldığında (Ni, Pt ve Pd hariç) karbonmonoksit ve okzalik asit elde edilmiştir [5].

Amaç: Mümkmn olan en küçük elektrokimyasal hücre hacminde en geniş elektrot yüzeyini elde etmek amacıyla yüksek basınç çalışmalarına uygun, sabit yataklı bir hücrenin dizaynı yapılacaktır. Hücre içinde karbondioksitin indirgenmesi Pb granül elektrotlar üzerinde gerçekleştirilecektir. Karbondioksitin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla 1 bar ile 50 bar arasındaki dağerlerde elektrolizler yapılacaktır. Artan basınç değerlerine bağlı olarak akım yoğunluğu ve faradayik akım veriminin artması beklenmektedir. Tüm bu işlemlerde sıcaklığın etkisi de incelenecektir.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1. KARBONDİOKSİTİN ÖZELLİKLERİ

Renksiz, kokusuz, havadan ağır, katı hale dönüştürülebilen, basınç altında (72.88 atm) sıvı halde bulunan ve sulu çözeltilerde asidik özellik gösteren CO<sub>2</sub>, 16. yüzyılda kömürün yanması ve fermantasyon sonucu varlığı tespit edilen bir gazdır. Bitkilerin ve hayvanların metabolik faaliyetleri sonucu açığa çıkan karbondioksitin geri dönüşümü ancak fotosentezle ve yüksek enerji girdisiyle mümkündür [1].

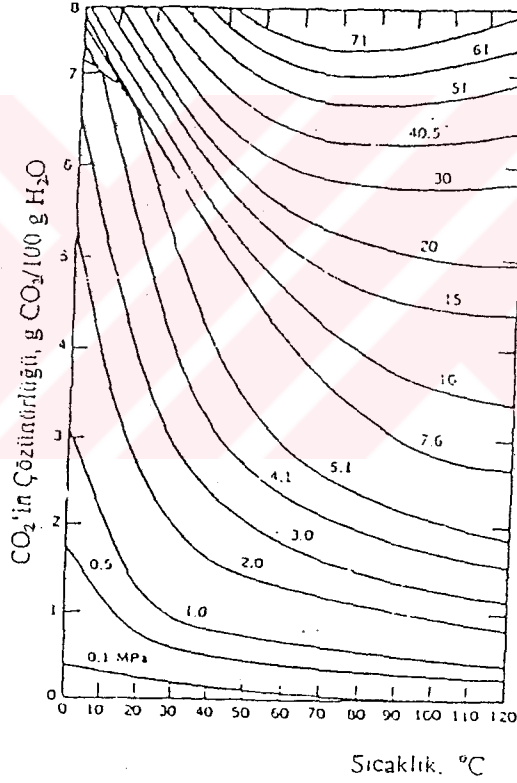
#### 2.1.1. Karbondioksitin Fiziksel Özellikleri

Kritik sıcaklığı 31.1°C, kritik basıncı 72.88 atm olan CO<sub>2</sub>, normal şartlarda gazdır. Katı, sıvı ve gaz hallerinde bulunabilen karbondioksitin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.1.** Karbondioksitin fiziksel özellikleri [1].

Fiziksel özellikleri	Değerler
Molekül ağırlığı	44.0098 g/mol
Kritik sıcaklık	31.1 °C
Kritik basınç	72.88 atm
Kritik yoğunluk	467 g/L
Süblimleşme noktası(101.3kPa= 1atm'de)	-78.5 °C
Üçlü nokta (518 kPa'da)	-56.5 °C
Üçlü noktada buharlaşma entalpisi	353.4 J/g
0°C'de buharlaşma entalpisi	231.3 J/g
0°C'de ve 1atm'de gaz yoğunluğu	1.976 g /L
0°C'de sıvı yoğunluğu	928 g/L
25°C'de ve 1 atm'de sıvı yoğunluğu	0.712 vol/vol
25°C'de ve 1 atm'de viskozitesi	0.015 (mPa.s = cP)
25°C'de oluşum ısı	393.7 kJ/mol

Sulu çözeltilerde çok düşük olan karbondioksitin çözünürlüğü ( $0.033 \text{ mol/dm}^3$ ), düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında arttırılabilmektedir [8,9,10]. Karbondioksitin çeşitli basınçlarda sudaki çözünürlükleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Buna göre  $0^\circ\text{C}$  ve  $120^\circ\text{C}$  sıcaklık aralıklarında, 200 atm'den daha düşük basınçlarda, sıcaklığın artmasıyla, karbondioksitin çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir. 300 ile 700 atm aralığında, 70 ile  $80^\circ\text{C}$  arasında bir minimum çözünürlük gözlenmekte, daha sonra sıcaklığın  $120^\circ\text{C}$ 'ye artmasıyla çözünürlük de artmaktadır [1].

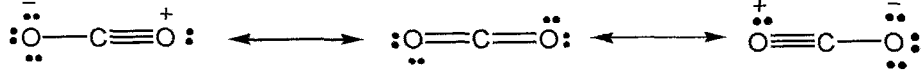


Şekil 2.1. Karbondioksitin farklı basınçlarda, sudaki çözünürlük değerleri [1].

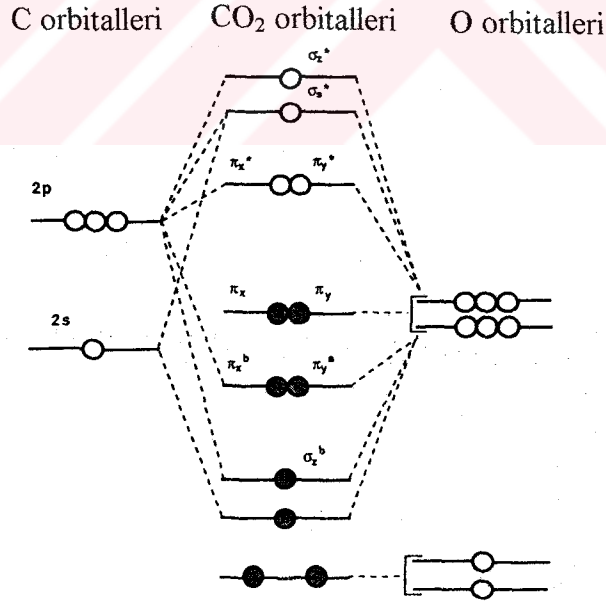


## 2.1.2. Karbondioksitin Kimyasal Özellikleri

Lineer bir molekül olan karbondioksitin, rezonans yapıları aşağıdaki gibi gösterilebilir [4].



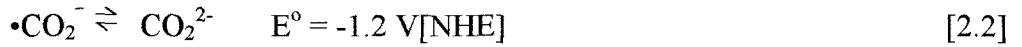
Lineer ve toplamda dipol momenti olmayan bir molekül olmasına rağmen, çift bağlardaki  $\pi$ -elektronlarındaki yoğunluğu ve oksijen atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinden veya elektrofilik karbon atomundan dolayı,  $\text{CO}_2$  molekülünün kimyasal reaktivite göstermesi beklenir. Molekülün kalitatif moleküler orbital enerji diyagramı aşağıda Şekil 2.2’de görülmektedir [4]. Molekülün en düşük bağ yapmamış moleküler orbitali (LUMO), merkez karbon atomu ile birlikte yüksek elektron yoğunluğu göstermektedir.



Şekil 2.2. Karbondioksitin moleküler orbital enerji diyagramı [4].

Karbondioksit, karbon ve karbon bileşiklerinin son oksidasyon ürünü olup, olup termodinamiksel olarak oldukça karardır ( $\Delta G^\circ = -394$  kJ/mol). CO'deki C-O bağı, kuvvetli bağı olup bağı enerjisi  $D = 1076$  kJ/mol'dür. CO<sub>2</sub>'deki bu bağı enerjisi de  $D = 532$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır [4].

Karbondioksitin indirgenmesine ait redoks potansiyelleri aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir [4].



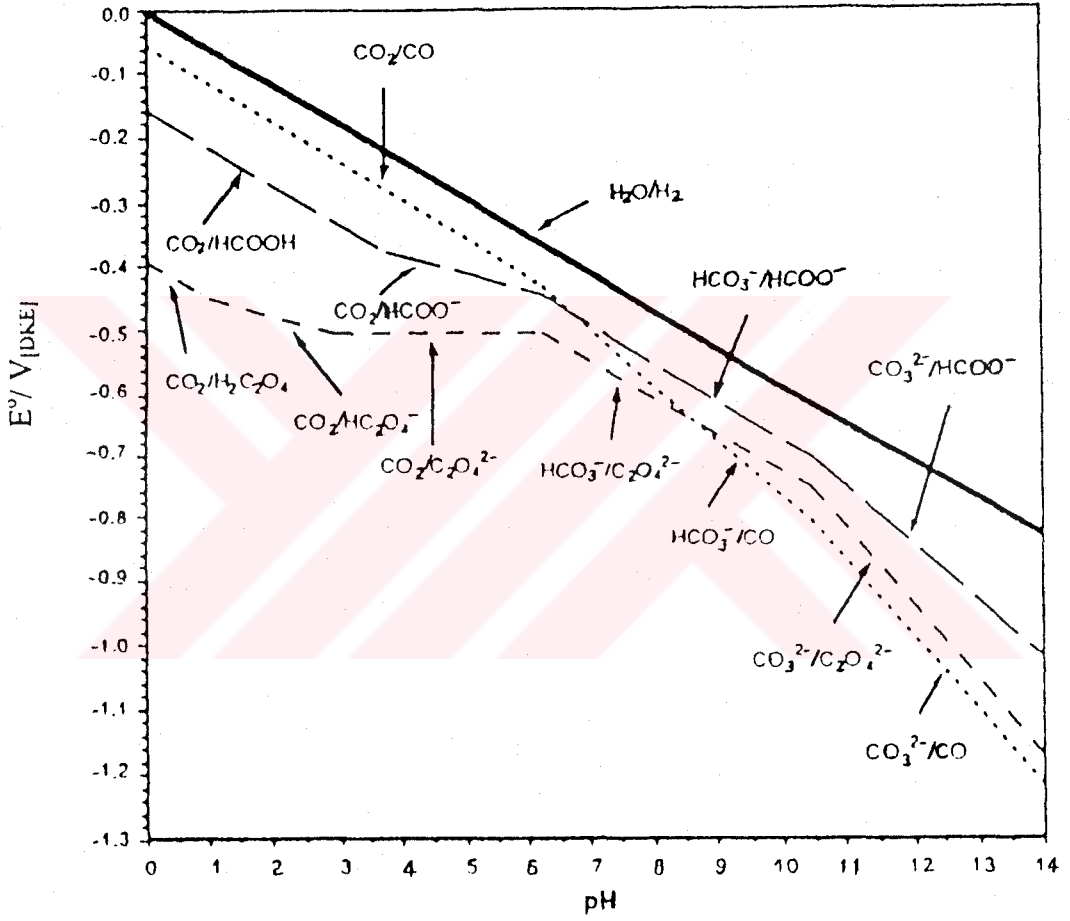
İlk indirgenmede ( $\bullet\text{CO}_2^-$ ), CO<sub>2</sub>'in geometrisi lineerden uzaklaşmaktadır. Bu yapı değişikliği, CO<sub>2</sub>'ten  $\bullet\text{CO}_2^-$ 'e kendiliğinden değişim hızını bir miktar yükseltmekle birlikte CO<sub>2</sub>'in indirgenmesinde aşırı gerilimi önemli ölçüde arttırmaktadır [4].

CO<sub>2</sub>' in sulu ortamda 2, 4, 6 ve 8 elektronla indirgenmesine ait  $\Delta G^\circ$  (25°C, pH= 0) ve karşılık gelen  $E^\circ$  değerleri, Çizelge 2.2'de özetlenmiştir [4].

**Çizelge 2.2.** Karbendioksitin indirgenme reaksiyonlarına ait  $\Delta G^\circ$  (25°C, pH= 0) ve  $E^\circ$  değerleri [4].

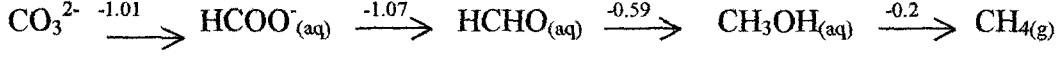
Reaksiyon	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$E^\circ$ /V[NHE]
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+91.8	-0.475
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}(\text{aq})$	+38.4	-0.199
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+19.9	-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

Sulu ortamda karbon içeren maddelerin davranışları, pH'ya bağlı olarak değişir. Bu yüzden bu reaksiyonların  $E^\circ$  değerleri de Şekil 2.3'te gösterildiği gibi pH'ya bağlı olacaktır. Bu reaksiyonların düşük pH değerlerinde daha istemli gerçekleşmesi beklenen bir durumdur [4].



Şekil 2.3.  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'un 2 elektronla indirgenmesine ait  $E^\circ$  değerleri[4]

Ayrıca CO<sub>2</sub>'in iki elektronla indirgenmesine ait E° değerleri,



şeklinde gösterilebilir [4].

### 2.1.3 Karbondioksitin Sulu Çözeltilerdeki Dengesi ve Kinetiği

CO<sub>2</sub> gazı suda çözüldüğünde hızlı bir şekilde, 2.3 no'lu eşitlikte görülen denge reaksiyonu meydana gelmektedir [4].

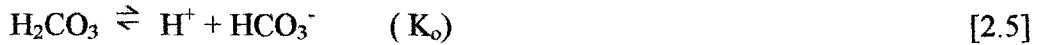


CO<sub>2(aq)</sub> ve karbonik asit (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) arasında yavaş bir denge gözlenir [4].

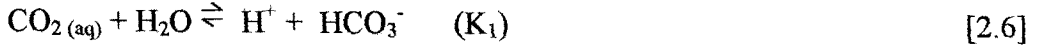


Bu reaksiyon için K<sub>H</sub> denge sabiti 25°C'de 2.6x10<sup>-3</sup>'tür. k<sub>1</sub> ve k<sub>-1</sub> hız sabitlerinin ortalama değerleri sırasıyla 6.2x10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> ve 23.7 s<sup>-1</sup>'dir [4].

Karbonik asidin dissosiyasyonunun hızlı olduğu ve 25 °C' de K<sub>o</sub>'ın 1.7x10<sup>-4</sup> değerini aldığı belirlenmiştir [4].



İlk iyonlaşmada bikarbonat iyonu ( HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ) oluşur ve bu formda kalır [4].



Çözünmüş  $\text{CO}_2$ 'in ancak % 1'den daha küçük bir kısmı  $\text{H}_2\text{CO}_3$  olarak kalabilir.  $\text{CO}_2$ 'in sudaki çözünme reaksiyonunda,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  bir ara üründür.  $\text{K}_1$ , karbonik asidin ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) dissosiasyon sabitidir ve yukarıda ifade edilen şartlar altında değeri, ( $\text{K}_0\text{K}_H$ )  $4 \times 10^{-7}$ 'dir [4].

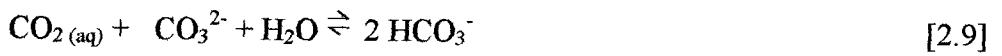
Yüksek pH değerlerinde  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , direkt olarak  $\text{OH}^-$  iyonu ile reaksiyona girer.



Daha sonra denge sabiti  $\text{K}_2=4.7 \times 10^{-11}$  olan ikinci dissosiyasyon reaksiyonu meydana gelir.



Bir başka denge reaksiyonu,  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonu içeren bütün çözeltilerde gözlenen "karbonat kataliz" reaksiyonudur.



$\text{CO}_2$ 'in  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 'e hidratasyonu ve  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 'in dehidratasyonu, normal şartlar altında çok yavaş proseslerdir [4].

$\text{CO}_2$ 'in sudaki çözünürlüğünde, oluşan  $\text{H}_2\text{CO}_3$  hızlı bir şekilde  $\text{HCO}_3^-$  iyonuna,  $\text{HCO}_3^-$  iyonu da  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonuna dönüşmektedir. Dolayısıyla,  $\text{CO}_3^{2-}$

iyonlarını ihtiva eden bir çözeltilde CO<sub>2</sub> çözüldüğünde, denge gereği, sulu ortamda CO<sub>2</sub>'in çözünürlüğü (CO<sub>2(aq)</sub> konsantrasyonu) artacaktır.

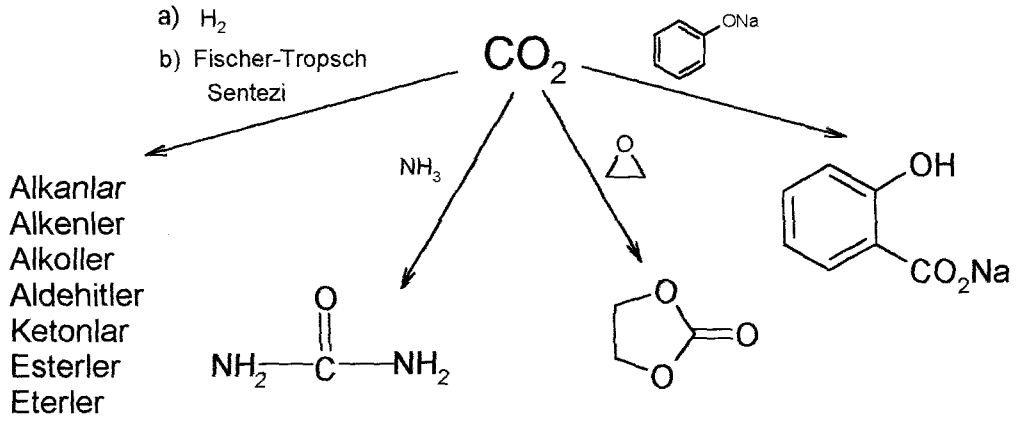


#### 2.1.4 Karbondioksitin Kullanım Alanları

Katı karbondioksit özellikle, dondurma, et ve diğer yiyeceklerin soğutulmasında kullanılmaktadır. Bu amaçlı kullanılmasının sebebi, kuru, özgül ağırlığının yüksek, sıcaklığının düşük olmasıdır [1].

Gaz halindeki karbondioksit, karbonatlı içeceklerde kullanılmaktadır. Ayrıca yangın söndürücülerde, kimyasalların üretiminde, seracılıkta, madencilikte, kaynakçılıkta, yatıştırıcılarda ve ekstraksiyon proseslerinde de kullanılmaktadır [1].

CO<sub>2</sub>'in, kullanıldığı dört önemli endüstriyel proses mevcuttur. Bunlar, 1) Hidrojenasyon ve Fischer Tropsch Sentezi ile alkan, alken, alkol, aldehit, keton, ester ve eterlerin eldesi, 2) amonyak ile üre eldesi, 3) epoksitlerle polikarbamatların yapımında kullanılan karbonatların eldesi ve 4) sodyum fenolatlarla, örneğin aspirin yapımında kullanılan sodyum salisilat eldesi olmak üzere Şekil 2.4'te gösterilmiştir [4].



**Şekil 2.4.** Karbondioksitin dört önemli endüstriyel prosesi [4].

## 2.2. KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ İLE İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Karbondioksitin katodik indirgenmesi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Yapılan voltametrik çalışmalarda, karbondioksitin elektroaktif madde olarak davrandığı görülmüştür. Elektrokimyasal indirgenme ile karbondioksit, yakıt pillerinde kullanılan metanol ve formik asit vb. değerli organik maddelere dönüşebilmektedir [5,11].

Karbondioksitin hidrokarbonlara ve diğer organik maddelere indirgenmesinde, değişik metal ve yarı iletken elektrotların etkinliği incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, karbondioksitin indirgenme hızının ve indirgenme ürünlerinin akım verimlerinin, elektrodun yapısına, yüzey morfolojisine [12], sıcaklığa [6], elektrolit anyonunun türüne ve konsantrasyonuna [13] bağlı olarak değiştiğini göstermiştir.

1985'ten önceki araştırmalarda sadece formik asit analizi üzerinde çalışılmıştır. Çünkü karbondioksitin olası indirgenme ürününün yalnızca formik asit

olduğu düşünölmüştür [14]. Daha sonra indirgenme ürünü olarak metan, etilen gibi hidrokarbonların ve karbonmonoksitin de elde edildiği belirlenmiştir [15,16].

Metallerdeki elektroindirgenmede kısmi akımlar üzerine çeşitli faktörlerin etkileri incelenmiştir. Bu faktörler, elektrot materyali, elektrolit, potansiyel, karbondioksitin kısmi basıncı, sıcaklık, karıştırma, çözeltinin pH'sı, tampon çözeltilerin tipi ve konsantrasyonu olarak sıralanabilir. Karbondioksitin elektroindirgenmesi ile  $\bullet\text{CO}_2^-$  anyon radikalinin oluşmasında bu farklı şartların etkileri incelenmiştir [17].

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi kullanılan çözücüye de bağılıdır. Örneğin sulu çözeltilerde, temel ürün olarak formik asit oluşurken, dimetilformamit (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) veya propilen karbonat (PC) gibi çözücülerde okzalik asit ve karbonmonoksit oluşmaktadır. Ortama su ilave edildiğinde veya ortamda eser miktarda su bulunduğunda, bu çözücülerde de daha belirgin bir şekilde formik asit oluşmaktadır. Ayrıca oluşan okzalik asit de glikolik aside ( $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) indirgenmektedir [4].

DMF çözeltilisinde ve Hg elektrotta  $\text{CO}_2$ 'in elektrokimyasal indirgenme potansiyeli  $-2.21\text{ V}$  [DKE] ( $-2.45\text{ V}$  [NHE])'tur. Bu değer  $\text{CO}_2/\bullet\text{CO}_2^-$  çiftinin indirgenme potansiyeli ( $E^\circ=-1.90\text{ V}$ [NHE] ile karşılaştırıldığında,  $\text{CO}_2$ 'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun, önemli derecede aşırı gerilime sahip olduğu görölmektedir. Çünkü  $\text{CO}_2$ , radikal anyonuna dönüşürken molekülün geometrisi değişmektedir. Bunun da  $\text{CO}_2$ 'in elektrokimyasal indirgenmesinde yüksek aşırı gerilime neden olduğu düşünölmektedir. [4].

### 2.2.1 Karbondioksitin Sulu Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde akım veriminin, destek elektrolit içerisindeki katyon ve anyonlara bağlı olarak değiştii görölmüştür [5, 14,



18, 19]. Çözeltide  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonlarının bulunması durumunda karbondioksitin indirgenmesine ait akım verimlerinin arttığı,  $\text{PO}_4^{3-}$  anyonlarının akım verimlerini etkilemediği görülmüştür [19, 20].  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{HCO}_3^-$  iyonlarının varlığında akım verimlerinin artması, bu anyonların karbondioksitin elektroindirgenmesi mekanizmasına direkt katıldığını göstermektedir (Eşitlik 2.11 ve 2.12). Bu yüzden karbondioksitin elektroindirgenme mekanizmasının tahmin edilenden daha karmaşık olduğu düşünülmektedir [5].

Hori ve Suzuki [19], karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde, elektrolitte bulunan  $\text{HCO}_3^-$  iyonlarının etkisini incelemişlerdir. Sulu çözeltilerde,  $\text{HCO}_3^-$ 'in çözünürlüğü, karbondioksitin çözünürlüğünden daha fazladır.  $\text{HCO}_3^-$  çözeltisinde,  $\text{HCO}_3^-$  iyonunun dissosiyasyonu ile  $\text{CO}_2$  oluşmakta ve elektrot yüzeyine difüzyonlanmaktadır [19].



Araştırmacılar, bu şekilde oluşan  $\text{CO}_2$ 'in, elektrot yüzeyinde  $3.9 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğuyla indirgenmediğini belirtmişlerdir. Oysa  $\text{HCO}_3^-$  çözeltisi  $\text{CO}_2$ 'e doyurulduğunda, akım yoğunluğunun  $12 \text{ mA/cm}^2$ 'e yükseldiğini tespit etmişlerdir.  $\text{HCO}_3^-$  iyonunun dissosiyasyonu ile oluşan karbondioksitin katodik indirgenmesinin, karbondioksitin oluşum hızı ve difüzyonuyla kontrol edildiğini belirtmişlerdir. Buradan  $\text{HCO}_3^-$  iyonunun yavaş dissosiyasyonundan dolayı, elektrolitik indirgenmesinin çok yavaş bir proses olduğu anlaşılmıştır. Dolayısıyla  $\text{HCO}_3^-$  iyonunun dissosiyasyon hızını arttıracak uygun katalizör veya elektrolitler bulunduğunda  $\text{CO}_2$ 'in elektrokimyasal indirgenmesine ait akım değerlerinin arttırılabileceği belirtilmiştir [19].

Udupa ve arkadaşları [21], %10'luk  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaHCO}_3$  çözeltilerinde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir. Karbondioksit doyurulmuş  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisinde yapılan elektrolizlerde elde edilen akım veriminin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde elde edilen akım veriminden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca karbondioksit doyurulmamış  $\text{HCO}_3^-$  çözeltisinde elde edilen akım veriminin de oldukça düşük olduğunu belirtmişlerdir. Dolayısıyla araştırmacılar, çözeltinin  $\text{HCO}_3^-$  iyonlarını ihtiva etmesi ve karbondioksit doyurulması durumunda karbondioksitin daha yüksek akım verimleriyle indirgenmediğini belirtmişlerdir.

Osetrova (1998)'in saptamalarına göre [22], indirgenme reaksiyonuna, çözeltideki  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{HCO}_3^-$  iyonları değil, çözülmüş karbondioksit molekülleri katılmaktadır.  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{HCO}_3^-$  çözeltilerinden azot geçirildiğinde, indirgenme ürünlerine rastlanmamış, sadece karbondioksit doyurulmuş çözeltide indirgenme ürünlerinin elde edildiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan,  $\text{HCO}_3^-$  iyonunun değil, çözülmüş karbondioksit molekülünün indirgenmediğini belirtilmiştir.

Osetrova ve ark. [23], 5 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  elektrolit ortamında Cu, Sn, Pb, ve Pt elektrotlarda  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarının indirekt olarak elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir. Elektrolizleri  $0.5 \text{ A/cm}^2$ 'de sabit akımda,  $-10$  ve  $-20$  °C'de, gerçekleştirmişlerdir. Ayrılmamış hücrede, Pt anotta  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarından, perkarbonat iyonlarının ( $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ ) oluştuğunu belirtmişlerdir. Perkarbonatların oda sıcaklığında, sulu ortamda kararlı olmadıkları bilinmektedir. Bu iyonlar, difüzyon veya konveksiyonla katot yüzeyine gelip, tekrar  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarına ve metan, etilen, formaldehit, metanol gibi organik ürünlere de indirgenmektedirler. Perkarbonat iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi polarografik olarak da incelenmiş, ana ürünün % 1 akım verimiyle formaldehit olduğu görülmüştür. Sonuç olarak,  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarının, perkarbonat ara ürünü üzerinden indirekt olarak indirgenmediği tespit edilmiştir.

Farklı anyonların destek elektrolitte bulunduğu durumlarda elde edilen formik asitin akım verimlerinin,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  sırasına göre % 35'ten % 87,5'a kadar arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, hidratize iyonların elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ile açıklanmıştır. Ayrıca  $Li^+$  ve  $Na^+$  gibi küçük yarıçaplı katyonların, güçlü hidratasyonlarından dolayı elektrot yüzeylerine adsorplanmadıkları görülmüştür. Buna ek olarak küçük yarıçaplı katyonların, fazla sayıda su molekülü ile elektrot yüzeyine taşındıkları ve böylece elektroindirgenme için proton sağladıkları düşünülmüştür. Destek elektrolit içerisindeki katyonlara göre akım verimlerinin,  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$  sırasına göre % 47'den % 90'a çıktığı tespit edilmiştir [5].

Murata ve Hori [24], çeşitli katyon içeren  $HCO_3^-$  çözeltilerinde, Cu elektrotta karbondioksitin elektroindirgenmesini incelemiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2.3'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.3.** Cu elektrotta 0.1 M hidrojen karbonat çözeltilerinde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme ürünlerinin akım verimleri <sup>a)</sup> [24].

Katyon	Potansiyel V(DKE)	% Akım verimi								
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	EtOH	PrOH	HCOO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	Toplam	C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub>
Li <sup>+</sup>	-1.45	32.2	5.2	Tr	1.6	Tr	4.7	60.5	104.2	6.19
Na <sup>+</sup>	-1.45	55.1	12.9	1.0	4.2	0.6	7.0	25.1	105.9	4.27
K <sup>+</sup>	-1.39	32.0	30.3	0.5	10.9	1.6	8.3	14.5	98.1	1.06
Cs <sup>+</sup>	-1.38	16.3	30.5	2.4	7.2	4.4	15.8	24.4	101.0	0.534

a) Akım yoğunluğu: 5 mA/cm<sup>2</sup>, sıcaklık:18.5°C, elektrot yüzeyinde pH değeri: 9.5, Tr: eser miktarda.

Araştırmacılar, 5 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğunda yapılan elektrolizlerde, karbondioksitin indirgenme ürünlerinin  $HCO_3^-$  iyonlarının konsantrasyonunun yanında, katyon türlerinden de etkilendiğini belirtmişlerdir.  $Na^+$ ,  $K^+$  ve  $Cs^+$  katyonlarını içeren  $HCO_3^-$  çözeltilerinde karbondioksitin elektrokimyasal

indirgenmesi, hidrojen oluşumuna göre daha baskın ilerlerken,  $\text{Li}^+$  katyonu içeren çözeltilerde hidrojen oluşumu daha baskın ilerlemektedir. Örneğin katyon çapının artmasıyla,  $\text{C}_2\text{H}_4$  oluşumunun arttığı,  $\text{CH}_4$  oluşumunun azaldığı görülmüştür [24].

Kyriacou ve Anagnostopoulos [14],  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Li}^+$  katyonlarını içeren 0.5 M  $\text{HCO}_3^-$  çözeltilerinde, -1.85 V [DKE]'ta karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Elde edilen akım verimlerinin,  $\text{Cs}^+ \approx \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  sırasına göre değiştiğini belirtmişlerdir.  $\bullet\text{CO}_2^-$  anyon radikalinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonundaki azalış, hidrojen adsorpsiyonunun artmasına neden olmaktadır. Bu yüzden küçük çaplı katyonların (büyük hidrasyon sayısı), katotta hidrojen oluşumunu arttırdığı tespit edilmiştir. Çözeltide  $\text{NH}_4^+$  iyonlarının bulunması durumunda, karbondioksitin indirgenme ürünlerine eser miktarda rastlanmış, % 92 akım verimiyle  $\text{H}_2$  gazı oluştuğu görülmüştür [14].

Kapusta ve Hackerman [25], Sn ve In elektrotlarda, karbondioksitin elektrokimyasal davranışını incelemişler ve kısmi akım değerlerinin çözeltide bulunan anyon ve katyon çeşitlerinden bağımsız olduğunu belirtmişlerdir. Çünkü 0.95 M KCl + 0.05 M NaHCO<sub>3</sub> elektrolit ortamında alınan sonuçların, sulu karbonat, fosfat, asetat ve borat tampon çözeltilerinde de elde edildiği vurgulanmıştır. Bütün durumlarda reaksiyon ana ürününün formiyat anyonu olduğu belirtilmiştir.

Buraya kadarki kesimde karbondioksitin indirgenmesinde elektrolit etkisi tartışılmış, konuya ilişkin çalışmalardan bazıları özetlenmiştir. Ancak, bilindiği üzere karbondioksitin indirgenmesinde elektrokatalizörün etkisi son derece önemlidir. Elektrot materyali ürün oluşumundaki çeşitliliği etkilemektedir. Bunun yanı sıra ürün oluşumundaki akım verimleri de yine kullanılan elektrotla yakından bağlantılıdır [5].

Karbondioksitin sulu ortamda, Hg, Pb, Sn ve In gibi yüksek hidrojen aşırı gerilimine sahip metal elektrotlarda indirgenmesinde selektif olarak formik asidin elde edildiği bilinmektedir [17].

Hori ve ark. [15], çeşitli metal elektrotlarda, sulu bikarbonat çözeltisinde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Elektrolizleri anot ve katot bölümlerinin katyon değiştirici bir membranla ayrıldığı hücrede gerçekleştirmişlerdir. Akım yoğunluğunun 5 - 5.5 mA/cm<sup>2</sup> de sabit tutulduğu elektrolizlerde reaksiyon süresi 30 ile 60 dakika arasında değişmektedir. Bu çalışmanın sonuçları Çizelge 2.4’de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.4.** Çeşitli elektrotlarda karbondioksitin indirgenme ürünlerine ait akım verimleri [15].

Elektrot	Potansiyel (V/DKE)	% Akım Verimi [Alt Limit / üst limit]				Toplam
		HCOO <sup>-</sup>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	
Cd <sup>a)</sup>	-1.66	65.3 / 67.2	6.2 / 11.1	0.2	14.9 / 22.2	93 / 100
Sn <sup>a)</sup>	-1.40	65.5 / 79.5	2.4 / 4.1	0.1 / 0.2	13.4 / 40.8	94 / 110
Pb <sup>a)</sup>	-1.62	72.5 / 88.8	0.3 / 0.6	0.1 / 0.2	3.8 / 30.9	94 / 100
In <sup>a)</sup>	-1.51	92.7 / 97.6	0.9 / 2.2	0.0	1.6 / 4.5	93 / 102
Zn <sup>a)</sup>	-1.56	17.6 / 85.0	3.3 / 63.3	0.0	2.2 / 17.6	90 / 98
Cu <sup>b)</sup>	-1.39	15.4 / 16.5	1.5 / 3.1	37.1 / 40.0	32.8 / 33.0	87 / 92
Ag <sup>b)</sup>	-1.45	1.6 / 4.6	61.4 / 89.9	0.0	10.4 / 35.3	99 / 106
Au <sup>b)</sup>	-1.14	0.4 / 1.0	81.2 / 93.0	0.0	6.7 / 23.2	100 / 105
Ni <sup>b)</sup>	-1.39	0.3	0.0	1.2	96.3	98
Fe <sup>b)</sup>	-1.42	2.1	1.4	0.0	97.5	101

a) Akım şiddeti: 5.5 mA/cm<sup>2</sup> b) Akım şiddeti: 5.0 mA/cm<sup>2</sup>. KHCO<sub>3</sub> konsantrasyonu: Cu elektrot için 1.0 M, diğer elektrotlar için 0.5M.

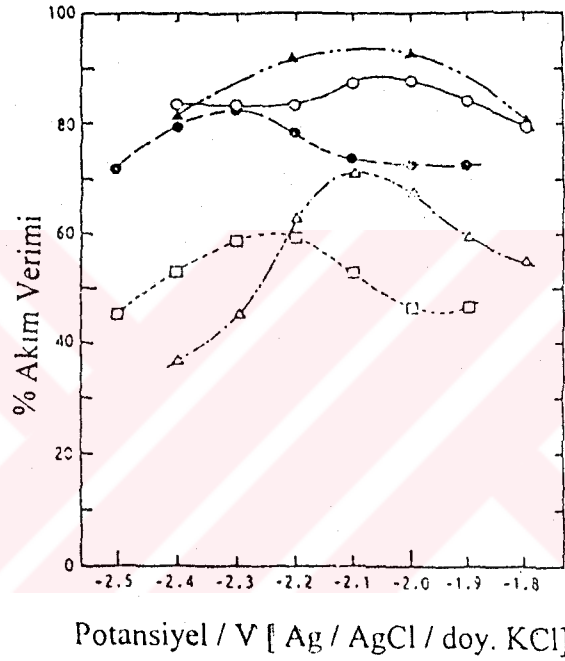
Karbondioksitin indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin faradayik verimleri,  $\text{HCOO}^-$  için 2, CO için 2,  $\text{CH}_4$  için 8, ve  $\text{H}_2$  için 2 elektron olmak üzere, gerekli elektron sayılarına göre hesaplanmıştır. Elde edilen ürünlerin seçiciliğine göre metal elektrotlar sınıflandırılmıştır. Örneğin Cd, In, Sn ve Pb elektrotlarda seçici olarak formiyat iyonu elde edilirken, hidrojen oluşumuna ilaveten düşük miktarlarda CO ve  $\text{CH}_4$  oluştuğu tespit edilmiştir. Ag ve Au elektrotlarda ana ürün olarak CO elde edilmekle birlikte, çok az miktarda formiyat anyonu oluşmaktadır. Cu elektrot kullanıldığında belirgin miktarda  $\text{CH}_4$  elde edilirken %15.4 – 16.5 akım verimi ile formiyat anyonu oluştuğu görülmüştür. Ni ve Fe elektrotlarda, yüksek miktarda hidrojen oluşmakla birlikte çok az miktarda CO, formiyat anyonu ve  $\text{CH}_4$  oluştuğu belirlenmiştir [15].

Ikeda ve ark.[20], Zn, In, Sn ve Pb elektrotlarda sulu 0.1 M TEAP çözeltisinde, anot ve katot bölümünün katyon değiştirici membran (Nafion 315) ile ayrıldığı teflon hücrede karbondioksitin elektroindirgenmesini çalışmışlar ve yine ana ürün olarak formik asit elde edildiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışmanın özeti Çizelge 2.5’de gösterilmiştir.

**Çizelge 2.5.** In, Pb, Zn, Sn elektrotlarda, 0.1 M TEAP çözeltisinde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait akım verimleri (-2.0 V ve -2.4 V [Ag/AgCl doy.KCl]) [20].

Katot	Potansiyel/V	% Akım verimi			Toplam
		HCOOH	CO	$\text{H}_2$	
In	-2.0	87.6	6.8	4.9	99.1
	-2.4	83.2	4.2	13.2	100.6
Pb	-2.0	72.9	2.0	15.6	90.5
	-2.4	78.9	2.1	14.3	95.3
Zn	-2.0	46.6	35.6	12.4	94.6
	-2.4	53.4	16.8	35.2	105.4
Sn	-2.0	67.5	9.1	29.9	106.4
	-2.4	37.1	4.2	61.6	102.9

Şekil 2.5.'de, 0.1 M TEAP sulu çözeltisinde, çeşitli elektrotlarda, -2.0 ile -2.4 V [Ag/AgCl/doy.KCl] potansiyel aralığında karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi ile elde edilen formik asidin akım verimleri görülmektedir. In elektrotta -2.0 ile -2.1 V [Ag/AgCl/doy.KCl] potansiyel aralığında, formik asit için elde edilen akım veriminin % 90'ın üzerine çıktığı görülmektedir [20].



Şekil 2.5. 0.1 M TEAP/H<sub>2</sub>O çözeltisinde, ▲:Hg, ○:In, ●:Pb, △:Sn, □:Zn elektrotları üzerinde oluşan formik asidin akım verimleri. Geçen toplam yük, 100 C [20].

Köleli ve ark.[26], 0.1 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0.5 M KHCO<sub>3</sub> elektrolit ortamlarında, katot yüzeyini arttırmak amacıyla Sn ve Pb granül elektrotlarda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. İlk defa sabit yataklı bir reaktörde, 1 atm basınçta gerçekleştirilen deneylerin sonuçları, Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

**Çizelge 2.6.** Oda koşullarında, farklı elektrot ve elektrolitlerde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait akım yoğunlukları ve akım verimleri (30 dak.)[26].

Potansiyel V[DKE]	i(mA/cm <sup>2</sup> )		i(mA/cm <sup>2</sup> )		η (%)		η (%)	
	0.1 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0.5 M KHCO <sub>3</sub>		0.1 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0.5 M KHCO <sub>3</sub>	
	Pb	Sn	Pb	Sn	Pb	Sn	Pb	Sn
-1.50	0.21	-	0.79	0.25	39.0	-	90	74
-1.60	0.29	0.13	0.96	0.35	39.5	27	80	66
-1.70	0.38	0.20	1.13	0.54	39.7	29.5	74	62
-1.80	0.47	0.26	1.41	0.80	40.0	23.5	65	68
-1.90	0.63	0.42	1.72	0.90	35.0	16.5	53	60
-2.00	0.75	0.55	2.71	1.18	30.2	14.2	47	47
-2.10	0.95	0.60	3.56	1.64	27.1	11.0	45	29
-2.20	1.31	0.76	-	-	26.0	6.0	-	-

Karbondioksitin sulu ortamda elektrokimyasal indirgenmesinin önemli bir amacı, metan sentezidir. Gaz fazında karbondioksitin metana dönüştürülmesinde bilinen bir katalizör olması ve oldukça düşük sıcaklıklarda katalitik aktivite göstermesi açısından Ru, önemli bir malzeme haline gelmiştir. Metan sentezinde, elektrokimyasal yarı hücrenin standart potansiyeli, + 0.17 V [DKE] olup, toplam reaksiyon eşitliği aşağıdaki gibidir.



Standart koşullar altında bu reaksiyonun, hidrojen oluşumuna yakın potansiyelerde gerçekleştiği belirtilmiştir [27].

Frese ve Leach [27], 0.0084 M Ru(NO)Cl<sub>3</sub> + 0.4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde, Ru kaplanmış karbon elektrot ve teflon destekli Ru elektrot kullanarak karbondioksitin



elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Ru kaplanmış karbon elektrotta, karbon atomlarının reaktifliğinden dolayı, ortamda karbon kaynağı (CO<sub>2</sub>) olmadığı durumda da metan elde edildiği görülmüştür. Dolayısıyla teflon destekli Ru elektrodun metan, metanol ve karbonmonksitin oluşumunda daha uygun bir elektrot olduğu belirtilmiştir.

Lieber ve Lewis [28], kobalt fitalosiyenin Co(Pc) adsorplanmış karbon elektrotta, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. -0.95 V [DKE] ve -1.2 V [DKE]'ta potansiyel kontrollü olarak yaptıkları deneylerde, geçen yükün % 55-60'ının CO oluşumunda, % 30-35'inin H<sub>2</sub> oluşumunda kullanıldığını tespit etmişlerdir. Okzalal ve formiyat iyonlarının da eser miktarda elde edildiğini belirtmişlerdir.

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinden metan eldesi için Ru elektrot ile yapılan çalışmalardan sonra, Cu elektrot ile de çalışılmış ve daha yüksek akım verimleriyle metan elde edildiği görülmüştür [29].

Cook ve ark. [29], Cu elektrotta, 0.5 M KHCO<sub>3</sub> elektrolit ortamında, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Deneyler, 15 ile 38 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda, anot ve katot bölümlerinin membran (Nafion 417) ile birbirinden ayrıldığı H-tipi hücrede gerçekleştirilmiştir. -1.8 V [DKE] ve -2.29 V [DKE] potansiyel aralığında yapılan elektrolizler sonucunda ortalama % 33 akım verimiyle metan elde edildiği tespit edilmiştir.

Hori ve ark. [13], Cu elektrotta çeşitli inorganik elektrolitlerde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini voltametrik, kulometrik ve kronopotansiyometrik ölçümlerle incelemişlerdir. Oda sıcaklığında, 5 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımda yapılan deneyler sonucunda, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, EtOH ve PrOH elde edildiğini belirtmişlerdir. Sulu KCl, KClO<sub>4</sub> ve KHCO<sub>3</sub> çözeltilerinde ağırlıklı olarak hidrokarbon ve alkol oluşurken, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> çözeltisinde belirgin miktarda hidrojen

çıkışı gözlemişlerdir. Derişik  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{PO}_4^{3-}$  çözeltilerindeyse  $\text{CH}_4$  oluşurken, sulu  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$  ve seyreltik  $\text{HCO}_3^-$  çözeltilerinde  $\text{C}_2\text{H}_4$  ve alkoller elde edilmiştir [13].

Araştırmacılar, yaptıkları kulometrik ölçümler ile karbonmonoksitin, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde ara ürün olarak Cu yüzeyine adsorplandığını ve bu şekilde sulu ortamda hidrojen oluşumunu engellediğini belirtmişlerdir. Adsorplanan karbonmonokistin daha negatif potansiyelerde hidrokarbon ve alkollere indirgendiğini tespit etmişlerdir.

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde, Cu elektrot oldukça sık kullanılmıştır. Fakat bu elektrot ile yapılan çalışmaların en ciddi problemlerinden biri, elektrolizin başlamasından kısa bir süre sonra elektrot yüzeyinin zehirlenip, aktifliğini kaybetmesidir [30].

DeWulf ve ark. [6], Cu elektrotta, 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  çözeltilisinde,  $0^\circ\text{C}$ 'de karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Ana ürün olarak metan ve etilen elde edilirken, formiyat iyonu, formaldehit ve metanolün de yan ürün olarak elde edildiğini belirtmişlerdir. 120 dakikalık elektroliz süresinde toplam hidrokarbon üretimindeki faradayik verimin yaklaşık 20 dakikaya kadar sürekli artış gösterdiğini, daha sonra hızlı bir şekilde düştüğünü belirtmişlerdir. Elektrodun aktifliğini kaybetmesinin büyük ölçüde formik asit ve/veya formaldehit oluşumundan kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Yan reaksiyon olarak formiyat iyonundan grafit oluştuğunu, bunun da Cu elektrot yüzeyinde siyah bir film tabakası olarak gözlemlendiğini belirtmişlerdir.

Yano ve ark. [30], Cu elektrotta üçlü faz (gaz /sıvı /katı) ara yüzeyinde karbondioksitin indirgenmesini çalışmışlardır. Bu elektrot sisteminde karbondioksitin, gaz fazından elektrot yüzeyine sağlandığını, bu şekilde elektrot zehirlenmesinin de büyük ölçüde engellendiğini belirtmişlerdir. 0.5 M  $\text{KCl}$

çözeltisinde,  $-1.8\text{V}$  [DKE]'ta yaptıkları elektrolizlerde, sırasıyla % 38.6, % 2.9 ve % 9.2 akım verimiyle CO, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> elde etmişlerdir [30].

Hori ve Murata [31], Ni elektrotta, 0.1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde 5 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımda karbondioksitin elektroindirgenmesini ve 0.1 M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0.1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde 2.5 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımda karbonmonoksitin elektroindirgenmesini çalışmışlardır. Karbondioksit ve karbonmonoksitin indirgenme ürünlerinin hemen hemen aynı olduğunu saptamışlardır. Karbondioksitin indirgenmesinde ara ürün olarak oluşan karbonmonoksitin, Ni yüzeyine çok sıkı adsorplandığını belirtmişlerdir. Adsorplanan karbonmonoksitin, anodik bölgede + 0.12 V[NHE]'ta yükseltgendiğini ve katodik bölgede hidrojen oluşumunu önemli ölçüde engellediğini, belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada [13], Cu elektrotta karbonmonoksitin anodik oksidasyonunun +0.1V[DKE]'ta gerçekleştiği belirtilmiştir. Dolayısıyla karbonmonoksitin, Ni elektroda göre Cu elektrot yüzeyinden daha kolay desorplandığı ve bu sebepten dolayı Cu elektrodun daha elektroaktif olduğu ileri sürülmüştür.

Frese [32], anodik yükseltgenmiş Cu, havada oksitlenmiş Cu/Ti, havada termal olarak oksitlenmiş Cu ve temiz Cu yüzeyinde olmak üzere çeşitli oksitlenmiş Cu elektrotlarda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir. 22 °C'de 0.5 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde gerçekleştirdiği deneylerde yüksek akım verimleriyle metanol elde edildiğini belirtmiştir. Oluşan Cu<sub>2</sub>O film tabakasının dayanıklılığından ve daha az safsızlık (Fe, Zn vb.) içermesinden dolayı anodik yükseltgenmiş Cu elektrotta,  $-1.8\text{ V}$  [DKE]'ta metanolün en yüksek oluşum hızının,  $1.10^{-5}\text{ mol/cm}^2\text{saat}$  olduğunu tespit etmiştir.

Azuma ve ark. [33], Al, Ti, V, Mn, Co, Zr, In, Zn ve Nb metal elektrotlarında, 0.05 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde, oda sıcaklığında ve 2°C'de karbondioksitin indirgenmesini incelemişlerdir. Deneyler, anolit ve katolitin, membranla (Nafion 417) birbirinden ayrıldığı H-tipi hücrede,  $-2.2\text{ V}$ [DKE]'ta gerçekleştirilmiş,

elektrolizlerden önce  $-3.0$  V [DKE]'ta 30 dakika metal yüzeyleri aktive edilmiştir.  $2^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan elektrolizlerde Zn ve In elektrotlarda ana ürün olarak %19.5 ve % 72.9 akım verimiyle HCOOH elde edilirken Cu elektrotta % 24.7  $\text{CH}_4$ , Ag ve Au elektrotta % 40.7 ve % 16.9 akım verimleriyle CO elde edilmiştir.  $2^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen akım verimlerinin oda sıcaklığında elde edilen akım verimlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Ni ve Fe elektrotlarda, oda sıcaklığında karbondioksitin indirgenme ürünlerine rastlanmamış,  $2^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan deneylerde ise, % 30 toplam verimle, karbondioksitin, CO ve  $\text{CH}_4$ 'a indirgendiği görülmüştür. Bu da, düşük sıcaklıklarda, karbondioksitin çözünürlüğünün artması ve indirgenme ürünlerinin kararlılığının artmasıyla açıklanmıştır [33].

Hori ve ark. [15], Ag elektrotta, oda sıcaklığında 100 C'luk galvanostatik elektrolizler sonucunda  $\text{CH}_4$ 'ın elde edilemediğini ve oda sıcaklığında, karbondioksitin indirgenme ürününün CO olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, Azuma ve ark [33],  $0^{\circ}\text{C}$ 'de, 0.05 M  $\text{KHCO}_3$  çözeltisinde, Ag elektrotta yaptıkları elektrolizlerde, HCOOH'ın yanısıra eser miktarda  $\text{CH}_4$  elde etmişlerdir. Pb elektrotta yaptıkları çalışmalarda, karbondioksitin indirgenme ürünlerinin, sıcaklık ve elektrot potansiyeline bağlı olarak değiştiğini görmüşlerdir [33]. Bu çalışmanın özeti Çizelge 2.7'de görülmektedir.

**Çizelge 2.7.** Pb elektrotta, 0.05 mol/dm<sup>3</sup> KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde, CO<sub>2</sub>'in indirgenme ürünlerinin akım verimleri [33].

Ürün	% Akım verimi			
	-1.8 V / 0°C	-2.0 V / 0°C	-2.2 V / 0°C	-2.0 V / 20°C
CH <sub>4</sub>	0.81	0.39	0.17	0.06
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.008	0.008	0.002	0.001
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0022	0.0014	0.0004	0.0003
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.0008	0.0007	0.0002	0.0001
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0011	0.0007	0.0003	0.0002
CO	0.21	0.12	0.08	0.10
HCOOH	16.7	16.5	3.80	9.94
H <sub>2</sub>	78.8	82.9	95.0	93.3
Toplam	97	100	99	103

Azuma ve ark. [34], 0.05M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde, 0°C'de 32 farklı metal elektrotta karbondioksitin elektroindirgenmesini incelemişlerdir. Anolit ve katolitin membranla (Nafion 417) ayrıldığı H-tipi hücrede, elektrolizler -2.2 V [DKE]'ta potansiyel kontrollü olarak yapılmıştır. Sonuç olarak, Cd, In, Sn, Pb, Tl, Hg, Zn, Pd, Ti, Ni, Ag, Au ve Cu elektrotlarda karbondioksitin yüksek akım verimleriyle indirgenmediğini, C, Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Ir ve Pt elektrotlarda karbondioksitin eser miktarlarda indirgenmediğini, % 90'dan daha yüksek akım verimiyle hidrojen oluştuğunu belirtmişlerdir. Karbondioksitin indirgenmesinde, katalitik aktive gösteren 12 metal için, spesifik indirgenme ürünlerine göre sınıflandırmaya gidilmiştir. HCOOH üretiminde, Cd, In, Sn, Pb, Tl, Hg, Zn ve Pd'un, CO'in üretiminde Ti, Ni, Ag ve Au'n ve hidrokarbon üretiminde de Cu elektrodun katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir.

Maier ve ark. [35], 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, Pt elektrotta, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde sıcaklığın ve elektrolizden önce, elektrodun farklı

sürelerde polarizasyonunun etkisini incelemişlerdir. 70°C'de elektrolizden önce elektrodun kısa süre aktive edilmesiyle adsorplanmış ara ürün olarak COOH<sub>ad</sub> oluştuğunu tespit etmişlerdir. 20°C'de elektrodun uzun süre (30 dakika) aktive edilmesiyle CO<sub>ad</sub> oluştuğunu ve birkaç saat aktivasyonu ile HCOOH<sub>ad</sub> ara ürününün oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca alınan siklik voltamogramlarda, 20°C'de 0.25 V [DKE]'ta maksimum akım değeri 0.12 mA/cm<sup>2</sup> iken, 70°C'de maksimum akım değerinin, 0.65 V [DKE]'ta 0.23 mA/cm<sup>2</sup> olarak hesaplandığı belirtilmiştir [35].

Cook ve ark. [12], 5.10<sup>-4</sup> M CuSO<sub>4</sub> içeren katolitten, camı karbon elektrot yüzeyine bakırın eş zamanlı ayrıştırılmasıyla, karbondioksitin 0.5 M KHCO<sub>3</sub> elektrolit ortamında, elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Deneyler, anolit ve katolitin, Nafion 417 membran ile birbirinden ayrıldığı H-tipi hücrede gerçekleştirilmiştir. 25 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğunda, % 79 toplam akım verimiyle CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> elde edildiği belirtilmiştir. Araştırmacılar, indirgenme reaksiyonunun, Cu yüzeyine zayıf olarak adsorplanan karbondioksit ile, elektrokimyasal olarak oluşmuş, kemisorplanmış hidrojen arasında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Camı karbon elektroda Pt ağ sarıldığında reaksiyon ürününün formik asit olduğu görülmüştür.

Ohkawa ve ark. [36], karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde, elektrot yüzeyinde hidrojen absorpsiyonunun etkisini incelemişlerdir. 0.1 M KHCO<sub>3</sub> elektrolit ortamında, hidrojen depolayan materyal olarak Pd elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal indirgenme ile oluşan hidrojenin Pd yüzeyine absorplandığını ve palladyum hidrür oluştuğunu belirtmişlerdir. Pd elektroda hidrojenin absorpsiyonundan sonra, karbonmonoksit ve formik asit üretiminde akım verimlerinin arttığı görülmüştür.

Karbondioksitin düşük çözünürlüğü ve elektrolitin asitliği, hidrojen oluşumunu hızlandırmaktadır. Potansiyelin sınırlı tutulması akım yoğunluğunun

yaklaşık  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  civarında kalmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi, katolit pH'sı 4'ün altına inmeyecek şekilde çalışılmıştır [37].

Mahmood ve ark. [37]'in belirttiğine göre, karbondioksitin asidik çözeltilerde indirgenmesinin en büyük avantajı, protonlama basamağına gerek kalmadan direkt formik asit oluşumudur. Reaksiyonun tamamlanması için gerekli protonlar anotta oksijen çıkışıyla sağlanmaktadır.



Sulu ortamda, Pb, Sn ve In emdirilmiş politetrafloroetilen (PTFE)-bağlı karbon gaz difüzyon elektrotları (GDE) üzerinde, geniş pH aralığında (1-5), karbondioksitin indirgenmesi incelenmiştir. Pb emdirilmiş elektrotta,  $-1.8\text{ V}$  [DKE]'ta pH'sı 2 olan elektrolitte,  $115\text{ mA}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğuyla, kantitatif olarak formik asit elde edilmiştir. In ve Sn emdirilmiş elektrotların Pb emdirilmiş elektrot kadar selektif olmadığı, bu elektrotlarda formik asit yanında, CO ve hidrojen oluştuğu görülmüştür. Bütün elektrotlarda yüksek Tafel eğimleri ve yüksek aşırı gerilim gözlenmiştir [37].

Karbondioksitin, hem sulu hem de susuz ortamdaki düşük çözünürlüğü, indirgeme prosesinin hızını büyük ölçüde sınırlamaktadır.  $25^\circ\text{C}$ 'de sulu ortamda çözünürlüğü  $0.033\text{ mol}/\text{dm}^3$  olan karbondioksitin, 60 atm karbondioksit basıncında, çözünürlüğü  $1.17\text{ mol}/\text{dm}^3$ 'e çıkmaktadır. 1 atm basınç altında akım yoğunluğunu arttırmak amacıyla gaz difüzyon elektrotlarında karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi çalışılmıştır. Fe, Ni, Rh, Pt ve Pd'da, (1 atm) suyun indirgenmesi ile ağırlıklı olarak hidrojen oluşurken, yüksek karbondioksit basınçlarında yüksek faradayik verimlerle karbondioksitin indirgendiği görülmüştür [38]. Fe ve Pt

elektrotlarda tercihli olarak formik asit oluşurken, Rh elektrotta CO oluşmaktadır. Ni ve Pd elektrotlarda hem formik asit hem de CO yüksek faradayik verimlerle elde edilmektedir. Ayrıca metan, etan, etilen ve propan gibi hidrokarbonlar 1 atm karbondioksit basıncında eser miktarda elde edilirken, Fe, Co ve Ni elektrotlarda (yüksek basınçta) daha yüksek verimlerle elde edilmişlerdir. Bu elektrotlar üzerinde indirgenme ürünlerinin selektifliği, karbondioksit basıncı ile değişmektedir [38, 39].

Abbott (2000)'ın saptamalarına göre [40], sulu ortamda Zn, Pb, In ve Sn elektrotlarda, karbondioksit basıncının 20 atm'e çıkarılmasıyla, indirgenme ürünlerinin akım verimleri ve elektrolizlerdeki akım yoğunlukları artmıştır. Co, Fe, Pt, Pd ve Ni elektrotlarla yapılan çalışmalarda 1 atm CO<sub>2</sub> basıncında karbondioksitin eser miktarda indirgenme ürünlerine rastlanırken, 50-60 atm'lik basınçlarda karbondioksitin nispeten daha yüksek akım verimlerinde (%16-62) indirgendiği görülmüştür [39].

Hara ve Sakata [8], 0.5 M KHCO<sub>3</sub> elektrolit ortamında, 20 atm karbondioksit basıncında Pt-Gaz difüzyon elektrotlarda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. 313 mA/cm<sup>2</sup> kısmi akım yoğunluğunda yapılan deneylerde Pt katalizör karbondioksit yönünde, gaz difüzyon tabakası da elektrolite doğru yerleştirildiğinde, karbondioksitin % 35 faradayik verimle metana indirgendiği belirtilmiştir. Fakat Pt katalizör elektrolite doğru yerleştirildiğinde, eser miktarda karbondioksitin indirgenme ürünleri ve belirgin miktarda hidrojen oluştuğu görülmüştür. Ayrıca GDE'da Pt katalizör kullanılmadığında, % 84 - % 92 akım verimleriyle hidrojen elde edilmiştir. Bu sonuçlardan karbondioksitin, yüksek faradayik verimlerle indirgenmesinde, Pt katalizörün ve elektrot dizaynının önemli olduğu görülmüştür.

Hara ve Sakata [8]'in bu çalışmasında, 1 atm karbondioksit basıncında karbondioksitin indirgenme ürünlerinin faradayik verimleri sadece % 1.2'dir. Ancak karbondioksitin basıncının artmasıyla karbondioksitin indirgenme verimi



artmaktadır. Örneğin 1, 5 ve 10 atm karbondioksit basıncında metanın faradayik verimleri sırasıyla, % 0.9, % 31.2 ve % 36.3'tür. 5, 10 ve 30 atm'de formik asidin faradayik verimleri de sırasıyla % 2.8, % 4.4 ve % 10.5'tir. Basıncın değişmesiyle, başlangıçta  $-1.9$  V[Ag/AgCl] olarak ayarlanan elektrot potansiyelinin, elektrolizler sırasında değiştiği görülmüştür. Bu da, ürün selektifliğindeki değişikliğin, elektrot potansiyelindeki değişiklikten değil, karbondioksit basıncındaki değişiklikten (karbondioksit konsantrasyonu) kaynaklandığını göstermektedir [8]. Aynı çalışmada Pt-GDE ile sıcaklığın etkisi de incelenmiş,  $500$  mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğuyla, 25 ile 70°C'de elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde sıcaklığın belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Hara ve Sakata [10], Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Ag ve Cu elektrokatalizörlü gaz difüzyon (GDE) elektrotlarında,  $0.5$  M KHCO<sub>3</sub> ve  $2$  M KOH çözeltilerinde karbondioksitin elektroindirgenmesini incelemiştir.  $300$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ve  $20$  atm CO<sub>2</sub> basıncında, Pd-GDE ve Ag-GDE elektrotlarda sırasıyla % 58 ve % 86 akım verimiyle CO elde edildiğini belirtmişlerdir. Cu-GDE'unda temel ürün olarak % 31.0 akım verimiyle CO ve % 27.8 akım verimiyle HCOO<sup>-</sup> elde edildiğini tespit etmişlerdir. Diğer GDE'lerinde temel ürünün H<sub>2</sub> olduğu belirtilmektedir.

Hara ve ark. [41], Pt-GDE üzerinde,  $0.5$  M KHCO<sub>3</sub> çözeltilinde,  $40$  atm CO basıncında,  $200$  mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğunda CO'nin elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir. % 32 akım verimiyle temel ürün olarak asetik asit elde etmişlerdir. Bu çalışmada da daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi, metanın sadece CO<sub>2</sub>'in indirgenmesinden değil, CO'nin indirgenmesinden de elde edildiği tespit edilmiştir.

Kyriacou ve Anagnostopoulos [14], Cu elektrotta  $0.5$  M KHCO<sub>3</sub> çözeltilinde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme ürünlerine ait akım verimlerinin, karbondioksitin kısmi basıncıyla değişimini incelemiştir. Karbondioksitin kısmi

basıncının artmasıyla, oluşan ürünlere ait akım verimlerinin arttığı, hidrojen oluşumuna ait akım veriminin azaldığı gözlenmiştir.  $-1.6$  V [DKE]'ta, 1 atm karbondioksit kısmi basıncında, 60 dakikalık elektrolizler sonucunda, yaklaşık % 13 CO, % 8 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, % 2 CH<sub>4</sub> ve % 20 akım verimiyle HCOOH elde etmişlerdir [14].

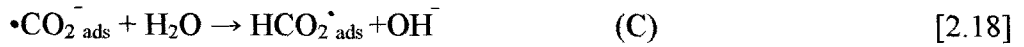
Shwartz ve ark. [2], 0.5 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde, oda sıcaklığında 1 atm basınçta, gaz difüzyon elektrotlarına yerleştirilen perovskite-tipi A<sub>1.8</sub>A'<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub> (A=La, Pr ve Gd; A'= Sr ve Th) elektrokatalizörlerle karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Karbondioksitin, 180 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğunda, % 40 toplam akım verimiyle metanol, etanol ve n-propanole indirgendiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, teflon-bağlı karbon gaz difüzyon elektrotları ile yapılan elektrolizlerde % 1'in altında akım verimiyle CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu da karbon elektrodun, karbondioksitin indirgenmesinde düşük aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Karbondioksitin, elektrokimyasal indirgenmesine ait birçok reaksiyon mekanizması önerilmiştir [17, 34, 35, 41-47]. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan ürünlere ilişkin reaksiyon mekanizmaları Çizelge 2.8'de gösterilmiştir [20].

**Çizelge 2.8.** Karbondioksitin çeşitli şartlarda elektrokimyasal indirgenmesine ait reaksiyon mekanizmaları [20].

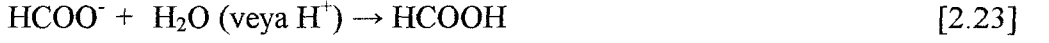
Reaksiyon mekanizması	Mekanizma	Elektroliz Şartları	
		elektrot	elektrolit
$  \begin{array}{c}  \text{CO}_2 \xrightarrow{-e^-} \cdot\text{CO}_2^- \\  \begin{array}{l}  \xrightarrow{\text{H}^+ + e^-} \text{HCOO}^- \\  \xrightarrow{\cdot\text{CO}_2^-} (\text{COO})_2^{2-} \\  \quad \downarrow 2\text{H}^+ + 2e^- \\  \quad \text{HCO} \\  \quad   \\  \quad \text{COO}^- \\  \quad \xrightarrow{2\text{H}^+ + 2e^-} \text{H}_2\text{COH} \\  \quad   \\  \quad \text{COO}^-  \end{array} \\  \xrightarrow{\text{CO}_2 + e^-} \text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \\  \downarrow \\  \cdot\text{CO} + \cdot\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+ + e^-} \text{CO} + \text{OH}^-  \end{array}  $	Mek.1	Pb, Sn, Hg In, Tl, ...	Sulu
	Mek.2	Pb, Pt, Au Ag, Hg, Cd, ...	Susuz
	Mek.3	In, Cd, Sn Au, Cu, ...	Susuz
	Mek.4	Zn, Cu, Au, Pt, Ni, Fe, ...	Sulu

Vassiliev ve ark. [17] karbondioksitin sulu ortamda indirgenmesindeki aşamaları anlamak için mekanistik incelemeler yapmışlardır. Hg elektrotta, nötral bir çözeltide 0,003 ile 0,025 V/s tarama hızlarında alınan polarizasyon eğrilerinde, farklı eğimlerle iki Tafel bölgesi gözlemişlerdir. Dolayısıyla, karbondioksitin birbirini takip eden iki basamakta formiyat iyonuna indirgenmesi gerektiği görüşüne varmışlardır.



Azuma ve ark. [34], karbondioksitin sulu ortamda formik aside elektrokimyasal indirgenmesinde iki farklı mekanizma önermişlerdir. Bunlardan biri, elektron transfer mekanizması, diğeri adsorplanmış hidrojen mekanizmasıdır.

Aşağıda karbondioksitin indirgenme reaksiyonuna ilişkin önerilen elektron transfer mekanizması görülmektedir [34].

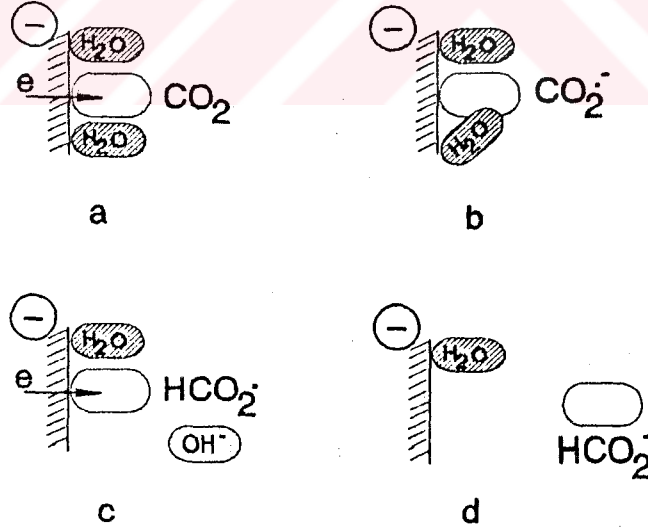


Adsorplanmış hidrojen mekanizması,



şeklinde gösterilmektedir [34].

Karbondioksitin sulu ortamda elektrokimyasal indirgenmesinde önerilen mekanizmalardan en çok kabul göreni Şekil 2.6'da gösterilmiştir [5].



**Şekil 2.6.** Karbondioksitin metal elektrotlardaki indirgenmesinde önerilen reaksiyon mekanizması [5].

İndirgenme mekanizmasında, ilk elektron geçişi için potansiyel değerinin  $-1.87$  V [DKE] olduğu belirlenmiştir. Elektrot yüzeyine adsorplanmış  $\bullet\text{CO}_2^-$  anyon radikalinin daha sonra su molekülleri ile reaksiyona girip, yine elektrot yüzeyinde adsorplanan  $\text{HCOO}^\bullet$  radikallerini oluşturduğu düşünülmüştür. Eşleşmemiş elektrona sahip bu ara ürünün, ikinci elektron transferiyle  $\text{HCOO}^-$  iyonuna dönüştüğü düşünülmüştür [5].

### 2.2.2 Karbondioksitin Susuz Ortamda İndirgenmesi

Son yıllarda birçok araştırmacı tarafından, çeşitli organik çözücülerde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir [45]. Karbondioksitin sulu çözeltilere göre organik çözücülerde indirgenmesinin avantajları vardır. Bunlar, 1) karbondioksitin aprotik ortamdaki çözünürlüğünün sulu ortamdaki çözünürlüğünden daha fazla olması, 2) karbondioksitin indirgenmesi ile yarışmalı ilerleyen reaksiyonun (hidrojen oluşumu) engellenmesi, 3) aprotik çözücülerin endüstriyel uygulamada, karbondioksit için spesifik absorplayıcı olmaları ve 4) aprotik çözücülerde karbondioksitin  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında indirgenme olasılığının da bulunması olarak sayılabilir [46].

Karbondioksitin DMSO, DMF, PC ve asetonitril içinde elektrokimyasal indirgenmesinde karbonmonoksit, okzalik asit ve formik asit gibi indirgenme ürünlerinin oluştuğu belirtilmiştir [45].

Özellikle düşük sıcaklıklarda metanol, suya göre karbondioksit için daha iyi bir çözücüdür. Oda sıcaklığında karbondioksitin metanoldeki çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden 5 kat daha fazladır. Hatta  $273$  K'den daha düşük sıcaklıklarda 8 ile 15 kat daha fazladır [42].

Karbondioksitin susuz ortamda elektrokimyasal indirgenmesinde, yüksek akım verimlerinde okzalik anyonu oluşmaktadır. Sistem, herhangi bir şekilde eser

miktarda su içeriyorsa, ortamdaki su, proton donorü olarak davranmakta ve böylece aşağıdaki reaksiyonun kolay bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır [20].



Bu şekilde oluşan formiyat iyonunun faradayik verimi artarken, okzalot ve CO oluşumu engellenmektedir. Fakat sistemin içerdiği su miktarı minimize edildiğinde ve uygun elektrot materyali kullanıldığında, yüksek verimlerde okzalot iyonunun oluştuğu görülmektedir [45].

Kaneco ve ark.[42], Cu elektrotta, CsOH/metanol elektrolit ortamında düşük sıcaklıklarda (243 K) karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. İndirgenme ürünleri olarak metan, etilen, etan, CO ve formik asit elde edilmiştir. Etilen için en yüksek akım verimi, -3.5 V [Ag/AgCl]'ta % 32.3 olarak tespit edilirken, metan için % 8.3 olarak -4.0 V [Ag/AgCl]'ta gözlenmiştir. Hidrojen oluşumu için akım verimi % 23'ün altında kalmıştır [42].

Kaneco ve ark.[47], Ag elektrotta, 0.1 M KOH-metanol çözeltisinde, 248, 258 ve 273 K'de yaptıkları çalışmalarda, karbonmonoksit ve formik asit elde etmişlerdir. 273 K'de -3.0V ile -6.5 V[DKE] potansiyel aralığında yapılan deneylerde, -6.5 V[DKE]'tan -3.0 V[DKE]'a gidildikçe hidrojen ve formik asidin faradayik verimlerinin azaldığı görülmüştür. CO'in faradayik veriminin -4.0 V[DKE]'tan daha negatif potansiyellerde, yaklaşık %56'da sabit kaldığı, -4.0 V[DKE]'tan daha pozitif potansiyellerde ise %16'nın altına düştüğü görülmüştür.

258 K'de yapılan deneylerde negatif potansiyellere gidildikçe, CO'in akım veriminin % 66'ya çıktığı, akım verimi % 7 civarında olan formik asidin veriminin potansiyelden bağımsız olduğu görülmüştür. 248 K'de yapılan deneylerde negatif potansiyellere gidildikçe CO'in akım veriminin % 88'i aştığı görülmüştür. Burada,

karbondioksitin indirgenmesi ile yarışmalı ilerleyen hidrojen oluşumunun dikkat çekici bir şekilde azaldığı (<3) görülmüştür [47].

Abbott ve Eardley [48], Pt ve Pb elektrotlarda, süperkritik 1.1.1.2-tetrafloroetan (HFC 134a) ve CO<sub>2</sub> karışımında karbondioksitin indirgenmesini incelemişlerdir. Süperkritik ortamda gazlar bütün oranlarda karışabildiği için, yüksek karbondioksit konsantrasyonu sağlanmıştır. Ayrıca süperkritik ortamın düşük viskoziteye sahip olmasından dolayı, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine transfer hızı oldukça yükselecektir. Nitekim 50 C'luk yük geçişinden sonra, % 43.0 akım verimiyle oksalat iyonunun oluştuğu tespit edilmiştir.

Naitoh ve ark.[46], Cu elektrotta, benzalkonyum/metanol elektrolit ortamında, düşük sıcaklıklarda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. -2.2 V [DKE]'ta, 0°C'de %31.8, % 18.9 ve % 16.9 faradayik verimlerle sırasıyla CO, metan ve etilen elde edilmiştir. -15 °C'de % 24.0 faradayik verimle CO, % 39.1 akım verimiyle metan ve % 4.4 akım verimiyle etilen elde edilmiştir.

Taniguchi ve ark. [49], tetrabutilamonyum tuzu ve az miktarda su (% 5) ihtiva eden DMF ve PC çözücülerinde, p-tipi yarı iletkenlerde, karbondioksitin ışık destekli elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Yarı iletkenlerde, ürün dağılımının ve seçiciliğin, metal elektrotlardan farklı olduğunu belirtmişlerdir. p-tipi CdTe elektrodunda, -1V [DKE]'ta yaklaşık % 90 akım verimiyle CO elde etmişlerdir. -2V [DKE]'tan daha yüksek potansiyellerde ve su ihtiva eden çözeltilerde de karbondioksitin selektif olarak CO'e indirgendiği gözlenmiştir. Bu selektiflik, yüksek potansiyellerde tetrabutilamonyum tuzunun, güçlü bir şekilde elektrot yüzeyine adsorplanması ile açıklanmıştır. Böylece elektrot yüzeyinde hidrofobik bir ortam oluşmakta ve hidrojen oluşumu yerine, karbondioksit indirgenmektedir.

Aydın ve Köleli [50], literatürde ilk olarak Polianilin (PAn) elektrot kullanmışlar ve metanol+LiClO<sub>4</sub> elektrolit ortamında, -0.4 V[DKE]'ta karbondioksitin, asetik asit, formaldehit ve formik aside indirgenliğini belirlemişlerdir. Atmosferik şartlarda ve yüksek basınçlarda yaptıkları deneylerde, basıncın artmasıyla akım yoğunluğunun arttığını gözlemlemişler ve ana ürün olarak asetik asit (% 57) elde edildiğini tespit etmişlerdir.





### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1 MATERYAL

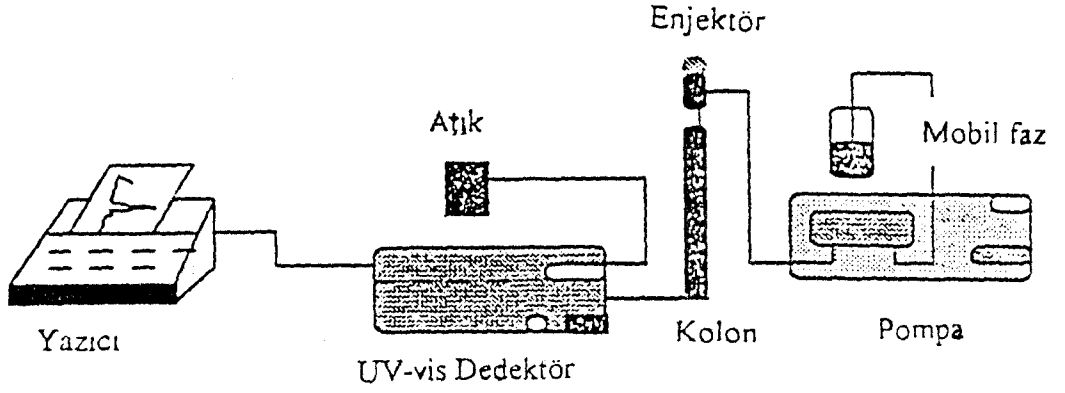
Bu çalışmada, potansiyel tarayıcı, güç kaynağı, dijital multimetre ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazları kullanılmıştır. Cihazların, ne amaçla kullanıldıkları, markaları ve modelleri aşağıda belirtilmiştir.

•*Potansiyel Tarayıcı*: Siklik voltametrik incelemeler için 1  $\mu$ A-1mA aralığında akım ve 1mV-35 V aralığında potansiyel uygulayabilen, maksimum gücü, 35 W olan, EG&G Princeton Applied Research (PAR) 362 model potansiyel tarayıcı ve LLYOD model, PL3 X-Y yazıcısı kullanılmıştır.

•*Güç Kaynağı*: 1 V-35 V aralığında potansiyel uygulayabilen, Nel Elektronik, PS 2000 DC güç kaynağı kullanılmıştır. Cihazın gücü 100 W'tır (20V ve 5A).

•*Dijital Multimetre*: Sabit potansiyellerde yapılan elektrolizlerde geçen akım, sisteme bağlanan Escort marka EDM -2347 model, 4.5 dijital bir dijital multimetre ile ölçülmüştür.

•*Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)*: Kromatografik ölçümler, HPLC Perkin Elmer Series 200 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaz, pompa sistemi, yürütücü haznesi, enjeksiyon bölümü, oktadimetilsilil grupları (ODS-2) tutturulmuş 10  $\mu$ m'lik silika parçacıkları içeren (250mm x 4.6 mm) paslanmaz çelik kolon, UV-DAD ve dedektör sinyallerinin kaydedildiği bir bilgisayar sisteminden oluşmaktadır.



**Şekil 3.1.** HPLC sisteminin şematik diyagramı.

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarının tümü, sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin ne amaçla kullanıldığı, nereden temin edildiği ve saflık dereceleri aşağıda belirtilmiştir.

•*Potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ )*: Elektrolit çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmış olup, Merck firmasından temin edilmiştir (% 99.5 saflıkta).

•*Fosforik Asit ( $H_3PO_4$ )*: Kromatografik analizlerde, standart çözeltilerin ve yürütücü fazın pH ayarlamaları için kullanılmış olup, Merck firmasından temin edilmiştir (% 85'lik).

•*Formik Asit ( $HCOOH$ )*: Kromatografik analizlerde, standart çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmış olup, Merck firmasından temin edilmiştir (% 98 saflıkta).

Bu çalışmada kullanılan elektrotların ne amaçla kullanıldıkları, saflık dereceleri ve nereden temin edildiği aşağıda belirtilmiştir.

•*Çalışma Elektrodu (Katot)*: Katot olarak ortalama 1 mm çapında, toplam 110 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip, % 99.99 saflıkta Pb granül elektrotlar (Merck) kullanılmıştır.

•*Karşı Elektrot (Anot)*: Anot olarak, 3 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip, Pt ağ sarılmış % 99.99 saflıkta Pt levha elektrot (Degussa-Almanya) kullanılmıştır.

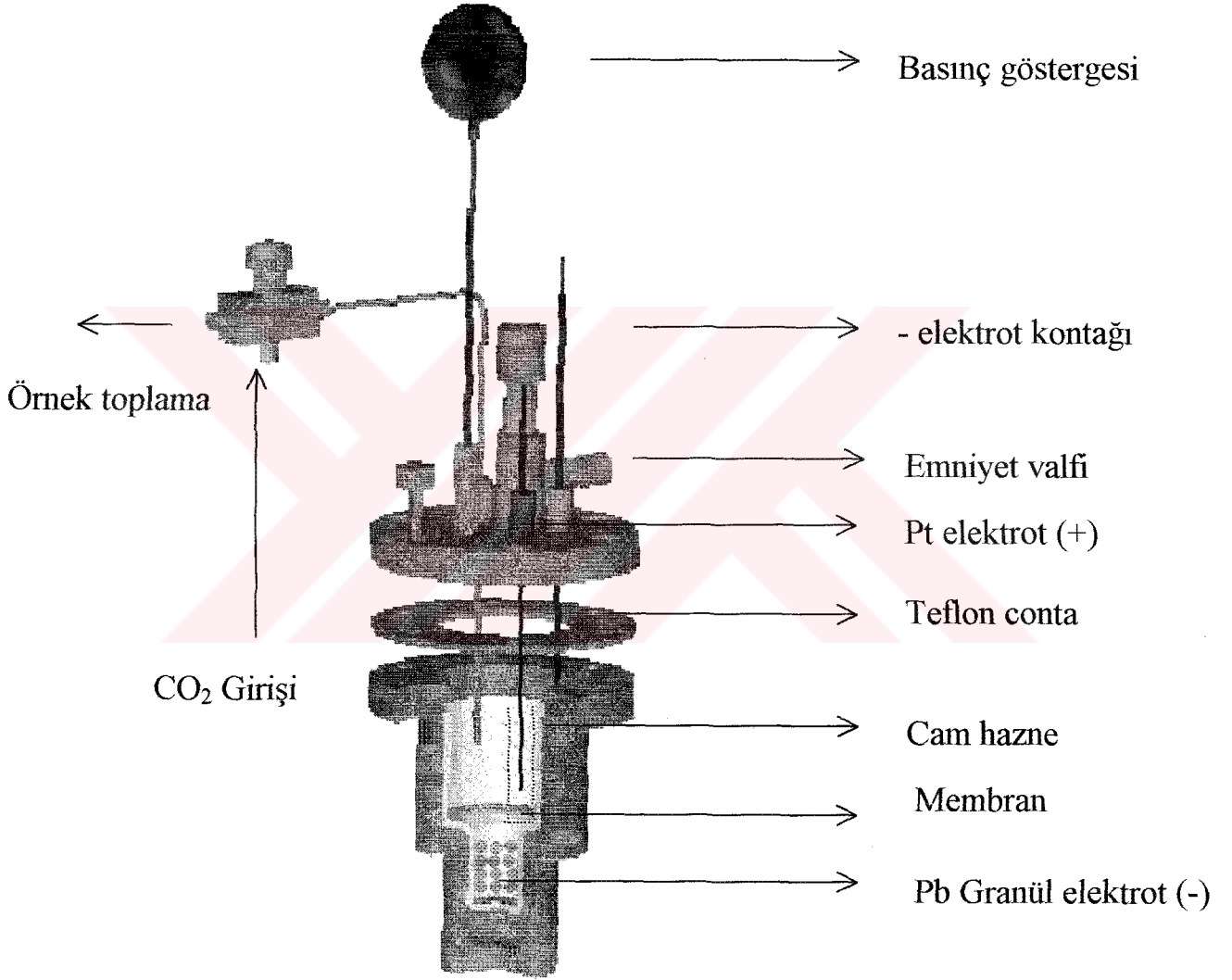
•*Referans Elektrot (Doymuş Kalomel Elektrot [DKE])*: Referans elektrot olarak Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/doymuş KCl (Referans potansiyeli, 241 mV) kullanılmıştır.

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonları, sabit yataklı, elektrokimyasal, yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında dizayn edilen elektroliz hücresinin özellikleri aşağıda belirtilmiştir.

•*Sabit Yataklı Elektrokimyasal Hücre*: Mümkün olan en küçük elektrokimyasal hücre hacminde en geniş elektrot yüzeyini elde etmek amacıyla yeni bir hücre dizayn edilmiştir. Bunun için, 316L paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün içine, elektriksel izolasyonu sağlamak amacıyla, reaktör ile aynı şekilde olan cam hücre yerleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak Pb granül elektrotlar cam hücreye sabit yatak şeklinde yerleştirilmiştir. Granül elektrotlara elektrik iletkenliği, dışı yalıtılmış kurşun tel ile sağlanmıştır. Karşı elektrot olarak Pt levha elektrot, Pb granül elektrotlara paralel olarak yerleştirilmiştir. Karbondioksitin indirgenme ürününün, anotta yükseltgenmesini engellemek amacıyla anolit ve katolit, anyon seçici membran (Nafion 417) ile birbirinden ayrılmıştır.

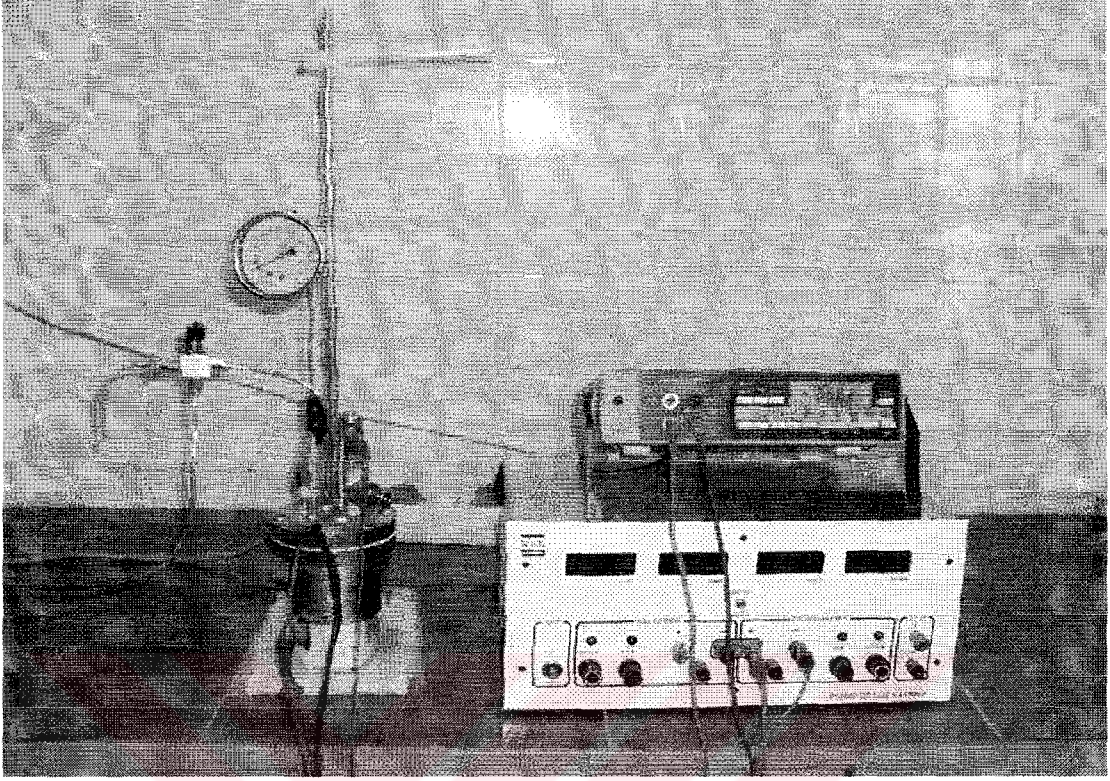
Elektroliz süresince sabit basınç sağlamak üzere, çelik reaktörün gövdesi ile kapağı arasına teflon conta, ayrıca reaktör kapağına, emniyet valfi ve iç basıncı göstermek üzere bir manometre yerleştirilmiştir.

Sabit yataklı elektrokimyasal yüksek basınç hücresi ve deney düzeneği sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.2. Sabit yataklı, elektrokimyasal yüksek basınç hücresi

Tüm deneyler, Şekil 3.3'te görülen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Deney düzeneği.

### 3.2. METOT

Karbondioksitin, 0.2 M  $K_2CO_3$  elektrolit ortamında Pb granül elektrotta, yüksek basınç ve yüksek sıcaklıklarda elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. Bunun için Pb granül elektrotların 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisinde temel diyagramı alınmış, daha sonra bu çözelti, 30 dakika, 6 mL/dak. akış hızıyla  $CO_2$ 'e doyurularak karbondioksitin siklik voltamogramı alınmıştır. İkinci aşamada karbondioksitin, 0.2 M  $K_2CO_3$  elektrolit ortamında akım-potansiyel (i-V) diyagramı alınarak, potansiyel aralığı belirlenmiştir. Uygun çalışma potansiyelleri belirlendikten sonra sabit yataklı elektrokimyasal bir reaktörde,  $25^\circ C$ 'de, belirlenen potansiyellerde, önce 1 atm basınçta, elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra aynı potansiyellerde, farklı

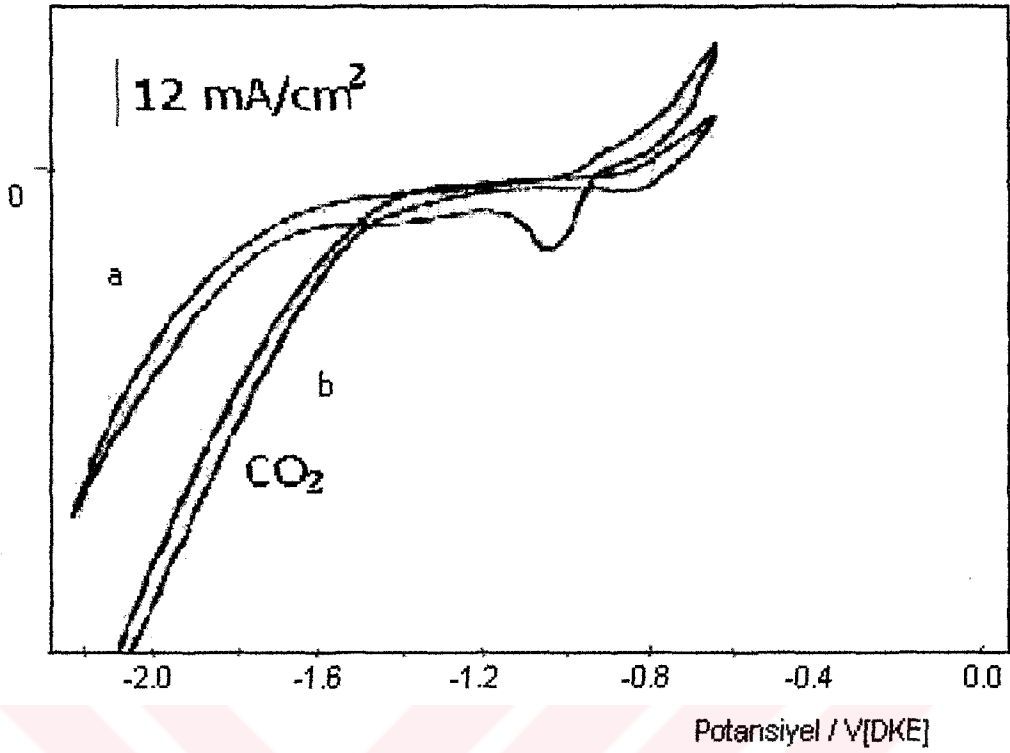
basıncılarda ( 10, 20, 40 ve 50 bar ) ve 50 bar sabit basınç altında, farklı sıcaklıklarda (40, 60 ve 80°C) karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. Elde edilen ürünün kromatografik yöntemlerle kalitatif ve kantitatif analizi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılmıştır.

### 3.2.1 Elektrot Yüzeyinin Aktivasyonu

Çalışma elektrodu olarak kullanılan Pb granül elektrotların yüzeyi, elektrolizlerden önce 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisinde elektrokimyasal olarak aktive edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt ağ sarılmış, Pt levha elektrot kullanılmıştır. Pb elektrot, güç kaynağının (-) kutbuna, Pt elektrot (+) kutbuna bağlanarak, -2.0 V [DKE] sabit potansiyelde 30 dakika aktive edilmiştir. Aktivasyon sırasında Pb granül elektrotların yüzeyinden  $H_2$ , Pt elektrodun yüzeyinden  $O_2$  gazı çıkmaktadır. Aktivasyon işleminden önce mat ve koyu renkte olan Pb granüller, aktivasyon işleminden sonra, parlak, metalik gri renge dönüşmüşlerdir.

### 3.2.2 Siklik Voltametri

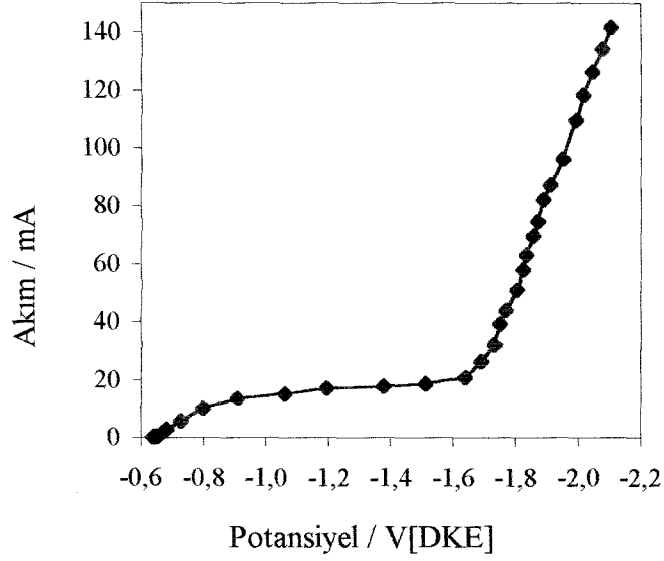
Karbondioksitin Pb elektrotta, 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisinde reaksiyona girdiği potansiyel aralığı, siklik voltametri yöntemiyle belirlenmiştir. Bunun için Pb granül elektrotlar sabit yataklı elektrokimyasal hücreye yerleştirilmiş, karşı elektrot olarak Pt levha elektrot, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Pb elektrotların 0.2 M  $K_2CO_3$  elektrolit ortamında -0.600 V ve -2.200 V [DKE] aralığında temel diyagramı alınmıştır. Daha sonra elektrolit çözeltisi, 6 mL/dak. akış hızıyla 30 dakika  $CO_2$ 'e doyurularak siklik voltamogramı alınmıştır (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4.** Pb elektrodun 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisindeki temel siklik voltamogramı (a) ve CO<sub>2</sub>'e doyurulmuş 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisindeki siklik voltamogramı (b), v:100 mV/sn

### 3.2.3 Stasyoner Akım- Potansiyel (i-V) Diyagramı

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi için uygun elektrot potansiyelleri, çizilen akım-potansiyel diyagramıyla da stasyoner olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.5). Diyagramda da görüldüğü gibi, -1.6 V[DKE]'tan sonra, akım hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu yüzden çalışma potansiyelleri de -1.6, -1.7, -1.8, -1.9, -2.0, -2.1 ve -2.2 V [DKE] olarak belirlenmiştir.



**Şekil 3.5.** Pb elektrotta, 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisinde, -0.6 V ile -2.2 V [DKE] aralığında kaydedilen akım şiddeti değerleri.

#### 3.2.4. Sabit Potansiyelde Elektroliz

Karbondioksitin, Pb granül elektrotta elektrolizi, sabit yataklı, yüksek basınç reaktörü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Pb granül elektrotlar aktive edildikten sonra, çelik reaktör içindeki sabit yataklı yüksek basınç hücresine yerleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisi olarak, 100 mL, sulu 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti, elektrolizlerden önce 30 dakika, 6 mL/dak. akış hızıyla  $CO_2$ 'e doyurulmuştur. Bu şekilde, başlangıçta pH değeri, 11.40 olan 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisinin pH'sı 7.20'e indirilmiştir. Elde edilen ürünün, Pt anot üzerinde tekrar  $CO_2$ 'e yükseltgenmesini engellemek amacıyla, anolit ve katolit birbirinden anyon seçici membran (Nafyon 417) ile ayrılmıştır. Elektrolizler, 25°C'de potansiyostatik olarak, -1.6, -1.7, -1.8, -1.9, -2.0 ve -2.1 V [DKE]'ta gerçekleştirilmiştir. Elektroliz süresi 120 dakika ile sınırlandırılmıştır. Her 30 dakikada, reaktörün örnek alma bölümünden 2 mL örnek çözelti alınmıştır. 1 atm basınçta yapılan deneylerden sonra yüksek basınçlarda (10, 20, 40 ve 50 bar) karbondioksitin elektrokimyasal



indirgenmesi incelenmiştir. Daha sonra, 50 bar sabit basınçta, yüksek sıcaklıklarda (40, 60 ve 80°C) karbondioksitin indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun için reaktöre 50 bar CO<sub>2</sub> verildikten sonra reaktör, sabit sıcaklıkta ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ) su banyosuna yerleştirilmiş, elektrolizler gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.5. Analitik Yöntem

Elektrokimyasal hücreden alınan örnek çözeltilerin kalitatif ve kantitatif analizleri HPLC kullanılarak yapılmış, elde edilen ürünün formik asit (HCOOH) olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Standart çözeltilerin HPLC’de kaydedilen pik alanları

Standart Çözeltinin Konsantrasyonu (ppm)	Pik Alanları
50	52882
100	74491
200	116032
400	208615
800	384810
1000	462398
2000	910729

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait akım verimleri, deneysel olarak elde edilen ürün miktarının (mmol), teorik olarak elde edilmesi gereken ürün miktarına (mmol) oranından hesaplanmıştır. Karbondioksit, 2 elektron alarak formik aside indirgenmektedir. Teorik verim, transfer edilen elektron sayısı, akım şiddeti ve elektroliz süresi göz önüne alınarak hesaplanmıştır.

$$\text{Teorik Verim} = i \cdot t / F \cdot n$$

Deneysel verim, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık elektrolizler sonucunda hücreden alınan örneklerin HPLC'de kaydedilen pik alanlarından yararlanılarak hesaplanmıştır. Bunun için her analizde, fosforik asit ile pH'sı 7.20'e ayarlanmış 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisinde  $1.087 \times 10^{-3}$  M (50ppm),  $2.174 \times 10^{-3}$  M (100 ppm),  $4.347 \times 10^{-3}$  M (200ppm),  $8.695 \times 10^{-3}$  M (400 ppm),  $1.739 \times 10^{-2}$  M (800ppm),  $2.174 \times 10^{-2}$  M (1000ppm) ve  $4.348 \times 10^{-2}$  M'lık (2000 ppm) formik asit standartları hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin pik alanları, konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiş ( Şekil 3.6), buradan bulunan doğru denkleminde örneğe ait pik alanı yerine konulmuş ve konsantrasyonu bulunmuştur. Her örnek için hücredeki çözelti hacmi dikkate alınarak, mmol cinsinden deneysel verim elde edilmiştir. Örneğin, -1.8 V[DKE]'ta, ilk 30 dakika sonunda geçen ortalama akım değeri 200 mA ve kalibrasyon grafiğinde doğrunun denklemi,

$$y = 439.37x + 30117 \text{ dir. Buna göre,}$$

$$\text{Teorik verim} = 200\text{mA} \times 3600\text{s} / 96500 \text{ C} \times 2$$

$$\text{Teorik verim} = 3.730 \text{ mmol.}$$

olarak bulunur.

HPLC'de bu örneğe ait kaydedilen pik alanı 387481 ile, elde edilen doğru denkleminde,

$$387481 = 439.37x + 30117$$

$$x = 813.35 \text{ ppm. olarak bulunur.}$$

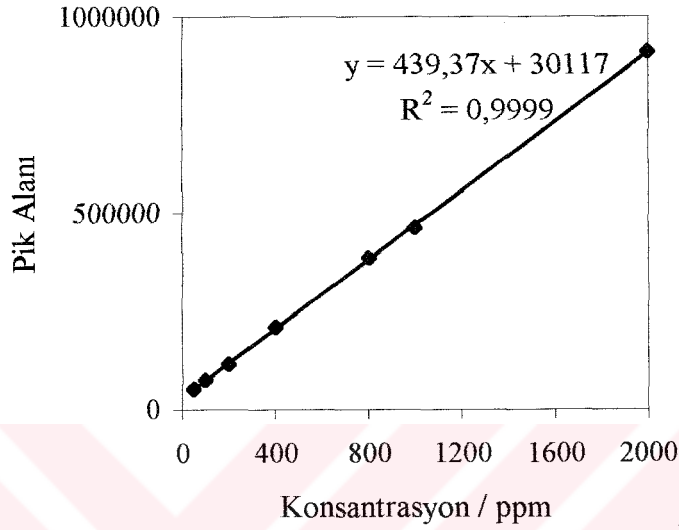
$$\text{Deneysel Verim} = 0.098 \text{ L} \cdot (813.35 \text{ mg/L} \cdot 46 \text{ mg/mmol})$$

$$\text{Deneysel Verim} = 1.732 \text{ mmol. olarak bulunur.}$$

% Akım Verimi = (Deneysel Verim /Teorik Verim) x 100

% Akım Verimi = (1.732 / 3.730) x100 ile

% Akım Verimi = % 46.4 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 3.6.** 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde standart formik asit çözeltilerinin konsantrasyonlarına karşı, pik alanları değişimi

Ölçümler esnasında HPLC’de kullanılan UV/Vis dedektörün dalga boyu 223 nm’e ayarlanmış ve kolon sıcaklığı analiz süresince 27°C’de sabit tutulmuştur. Yürütücü faz olarak, fosforik asit ile pH’sı 7.20’e ayarlanmış 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltinin içerisindeki gaz kabarcıklarını gidermek için çözelti, sonik banyoda 15 dakika bekletilmiştir. HPLC’de yürütücü fazın akış hızı 1mL/dak olarak belirlenmiştir.

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Karbondioksitin, Pb granül elektrotta, 0.2 M  $K_2CO_3$  elektrolit ortamında, yüksek basınç ve sıcaklıklarda, elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiş ve yüksek akım verimleriyle, tek ürün olarak formik asit elde edilmiştir.

##### 4.1. $K_2CO_3$ ELEKTROLİT ORTAMINDA Pb GRANÜL ELEKTRODUN VOLTAMETRİK DAVRANIŞI

0.2 M  $K_2CO_3$  elektrolit ortamında Pb elektrodun elektrokimyasal davranışı, siklik voltametri ile incelenmiştir. Bunun için, sabit yataklı elektrokimyasal hürede, çalışma elektrodu olarak,  $110 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip Pb granül elektrotlar, karşı elektrot olarak  $3 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip Pt levha elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak, doygun kalomel elektrot ( $Hg/Hg_2Cl_2$  /doygun KCl) kullanılmıştır.

Siklik voltametri ölçümleri, oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir. Siklik voltamogramlar alınmadan önce, Pb granül elektrotlara elektrokimyasal ön işlemler uygulanmıştır (Bölüm 3.2.1). Bu şekilde Pb granül elektrotların yüzeylerine adsorbe olmuş tüm maddeler uzaklaştırılarak, elektrot yüzeyi aktif hale getirilmiştir.

Pb elektrodun pH'sı 11.40 olan 0.2 M  $K_2CO_3$  elektrolit ortamında  $-0.6V$  ile  $-2.2 V$ [DKE] potansiyel aralığında  $100 \text{ mV/sn}$  tarama hızıyla temel diyagramı (Şekil 3.4.a) alınmıştır. Bu ortamda Pb üzerinde yaklaşık  $-1.7 V$ 'tan sonra hidrojen çıkışı ile katodik akım artmaktadır. Daha sonra 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisi yarım saat süreyle  $CO_2$ 'e doyurulmuş ve aynı potansiyel aralığında Pb elektrodun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 3.4.b). Bu diyagramda katodik akım yaklaşık  $-1.4V$ [DKE] civarında artmaya başlamakta ve a eğrisine oranla daha hızlı bir artış göstermektedir.  $K_2CO_3$  çözeltisinin,  $CO_2$ 'e doyurulduğunda pH'sının 11.40'tan 7.20'ye düştüğü belirlenmiştir. Pb elektrodun 0.2 M  $K_2CO_3$  çözeltisindeki

temel diyagramı ile CO<sub>2</sub>'e doyurulmuş çözeltilindeki siklik voltamogramları arasındaki fark, pH değişiminden (çözünmüş CO<sub>2</sub> miktarı) kaynaklanmaktadır. Bu şekilde, katodik akımın arttığı potansiyelin daha pozitif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Teorik olarak pH'ya bağlı bu kayma miktarı yaklaşık 0.215 V olarak hesaplanırken pratikte potansiyeldeki bu kayma miktarı yaklaşık 0.250 V civarında kalmaktadır.

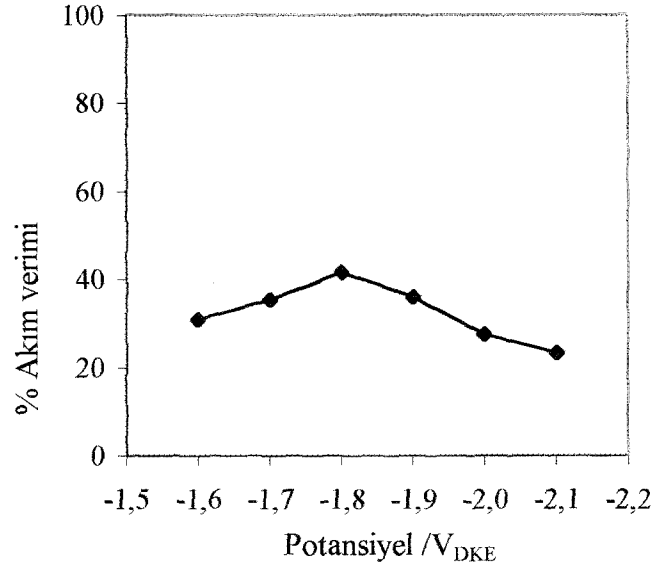
pH farkından dolayı katodik akımın arttığı potansiyelin, daha pozitif değerlere kayması beklenen bir durumdur. Bu diyagramda karbondioksitin indirgenmesine ait belirgin bir pik gözlenmemiştir. Bu da çözünmüş karbondioksit miktarının oldukça düşük olmasından ve hızlı hidrojen çıkışının bunu perdelemesinden kaynaklanmaktadır.

## 4.2. KARBONDİOKSİTİN Pb GRANÜL ELEKTROT ÜZERİNDE, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ÇÖZELTİSİNDE ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

### 4.2.1. 25°C'de, 1 atm Basınçta, Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi

Karbondioksitin, kurşun granül elektrot üzerinde, 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltilisinde elektrokimyasal indirgenmesi, önce oda sıcaklığında ( 25°C) ve 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir. Altı farklı elektrot potansiyelinde (-1.6, -1.7, -1.8, -1.9, -2.0 ve -2.1 V[DKE] ) yapılan elektrolizlerin süresi 120 dakika ile sınırlandırılmıştır. Yapılan elektrolizlerde, her 30 dakikada bir örnek alınmış, HPLC ile analizi yapılmış ve tek ürün olarak formik asit elde edildiği görülmüştür. Elde edilen ürünün verim hesabı, Bölüm 3.2.5'te açıklanmıştır.

Sabit yataklı elektrokimyasal hücrede, farklı elektrot potansiyellerinde, ilk 30 dakikalık elektrolizler sonucunda elde edilen formik asidin % akım verimleri Şekil 4.1'de görülmektedir.



**Şekil 4.1.** Pb granül elektrotta, 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolit ortamında, 1 atm basınçta, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait % akım verimleri (25°C, 30 dak.).

Oda koşullarında yapılan elektrolizler sonucunda, elde edilen akım verimlerinin, uygulanan elektrot potansiyeline bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Karbondioksitin bu şartlarda, elektroindirgenmesine ait en yüksek akım veriminin, % 41.7 olduğu ve -1.8 V[DKE]'ta gözlemlendiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, elektroliz sırasında geçen akımın geri kalanının, hidrojen oluşumuna harcandığı belirlenmiştir

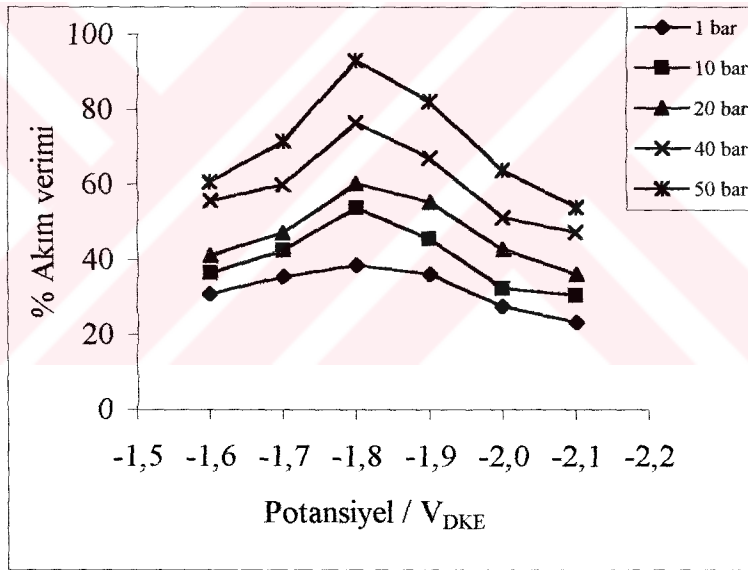
#### 4.2.2. Karbondioksitin Yüksek Basınlarda Elektrokimyasal İndirgenmesi

Karbondioksitin, sulu ortamda, atmosfer basıncında, çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı, karbondioksitin elektroindirgenmesine ait akım verimleri, çok yüksek olmamaktadır. Uygulanan enerjinin büyük bir kısmı, hidrojen oluşumuna harcanmaktadır. Bu da karbondioksitin sulu ortamda elektrokimyasal

indirgenmesinde büyük bir dezavantajdır. Oysa, yüksek CO<sub>2</sub> basınçlarında karbondioksitin sulu elektrolit ortamında konsantrasyonu artmaktadır. Hatta 60 atm CO<sub>2</sub> basıncında sudaki çözünürlüğünün 1.17 mol/dm<sup>3</sup>'e çıktığı bilinmektedir. Bu nedenle, yüksek basınçlarda, artan CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, geçen akımın, karbondioksitin indirgenmesinde kullanılacağı, dolayısıyla indirgenme veriminin artacağı düşünülmüştür.

Bu amaçla, sabit yataklı, elektrokimyasal yüksek basınç reaktöründe, 10, 20, 40 ve 50 bar'da karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir.

Yüksek basınçlarda yapılan deneylerde, karbondioksitin basıncının artmasıyla, akım yoğunluğunun ve akım verimlerinin arttığı görülmüştür.



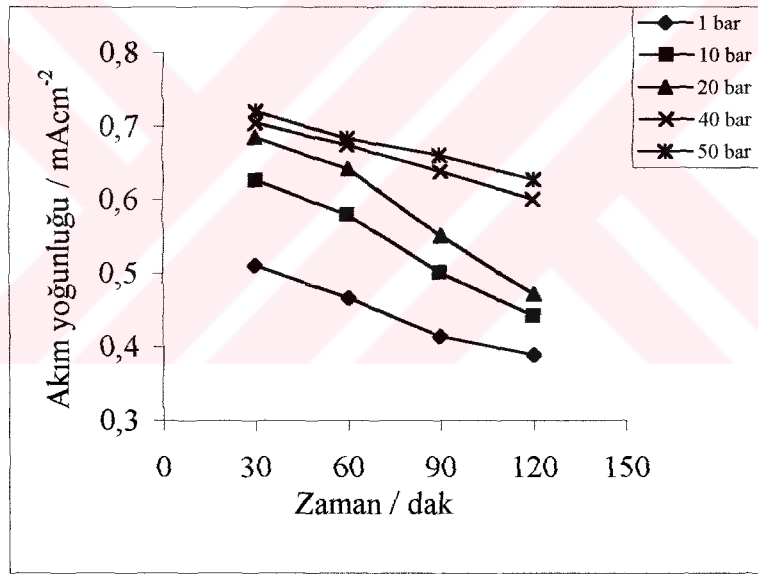
**Şekil 4.2.** Pb granül elektrotta, 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolit ortamında, farklı basınçlarda, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait % akım verimleri (25°C, 30 dak.).

Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, CO<sub>2</sub> basıncının artmasıyla, formik asit oluşumuna ait akım verimleri, belirgin bir şekilde artmaktadır. Akım veriminin en

yüksek olduğu, dolayısıyla en fazla dönüşümün gerçekleştiği potansiyelin,  $-1.8$  V[DKE] olduğu tespit edilmiştir. Dönüşümün en fazla olduğu bu elektrot potansiyelinde, 1 atm basınçta, elde edilen formik asidin akım verimi, % 41.7 iken, 10 bar'da % 53.6'a, 20 bar'da % 60.2'e, 40 bar'da %76.4'e ve 50 bar'da % 89.9'a ulaştığı görülmektedir.

$-1.8$  V[DKE]'tan daha negatif potansiyellere doğru gidildikçe, karbondioksitin indirgenmesine ait akım veriminin tekrar azaldığı, bu reaksiyonda, yarışmalı olarak devam eden hidrojen oluşumunun önem kazandığı görülmektedir.

Dönüşümün en fazla olduğu  $-1.8$  V [DKE] elektrot potansiyelinde, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu değişimi Şekil 4.3'te görülmektedir.

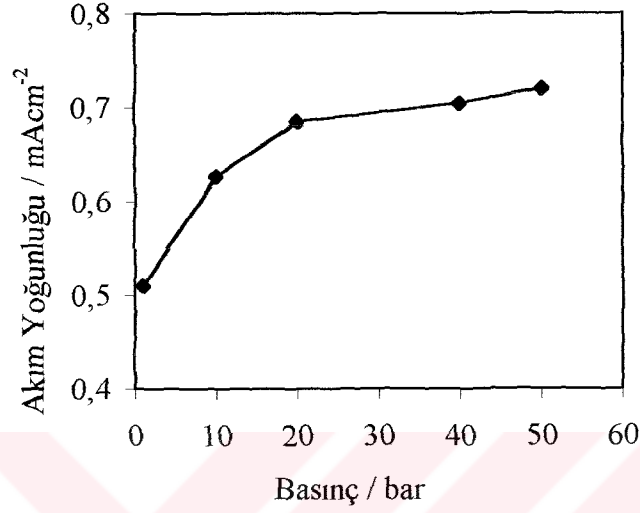


**Şekil 4.3.** Pb granül elektrotta,  $0.2$  M  $K_2CO_3$  elektrolit ortamında, farklı basınçlarda, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu değişimi ( $25^\circ C$ ,  $-1.8$  V[DKE],  $110$   $cm^2$  yüzey alanı).

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, basıncın artmasıyla, akım şiddetinin, dolayısıyla  $cm^2$ 'ye düşen akım yoğunluğunun arttığı görülmektedir. En yüksek akım yoğunlukları, ilk 30 dakikalık elektrolizler sonucunda elde edilmiştir. 1 atm basınçta,



ilk yarım saatte,  $\text{cm}^2$ 'e düşen akım yoğunluğu  $0.51 \text{ mA/cm}^2$  iken bu değer, 50 bar  $\text{CO}_2$  basıncında,  $0.72 \text{ mA/cm}^2$ 'e yükselmektedir. Bu değişim Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.4.** Pb elektrotta  $-1.8 \text{ V[DKE]}$ 'ta  $0.2 \text{ M K}_2\text{CO}_3$  elektrolit ortamında, basıncın akım yoğunluğuna etkisi (30 dak.).

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, basıncın artmasıyla akım yoğunluğu artmaktadır. Özellikle 20 bar'a kadar yapılan elektrolizlerde akım yoğunluğunun belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. 20 bar'dan daha yüksek basınçlarda  $\text{CO}_2$ 'in çözünürlüğündeki artış miktarının daha düşük olmasından dolayı, buna paralel olarak akım şiddetinin de daha düşük bir eğimle arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1'de,  $-1.8 \text{ V[DKE]}$ 'ta, farklı basınçlarda, akım yoğunluğunun zamana bağlı olarak değişimi görülmektedir.

**Çizelge 4.1.** Pb elektrotta, 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde, -1.8 V[DKE]'ta, farklı CO<sub>2</sub> basınçlarında, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu değişimi (25 °C).

Süre (dak.)	Akım yoğunluğu / mA.cm <sup>-2</sup>				
	1 bar	10 bar	20 bar	40 bar	50 bar
30	0.510	0.626	0.685	0.704	0.720
60	0.467	0.579	0.642	0.674	0.683
90	0.414	0.501	0.551	0.639	0.660
120	0.389	0.442	0.472	0.600	0.627

Uygulanan her basınçta, elektroliz süresinin artmasıyla, akım şiddetinde azalma gözlenmektedir. Bu da, zamanla elektrot yüzeyinin aktivitesinin azaldığını dolayısıyla elektroliz boyunca etkin yüzeyin sabit kalmadığını göstermektedir. Ancak, 40 ve 50 bar CO<sub>2</sub> basınçlarında akım yoğunluğundaki azalma miktarı, daha düşük basınçlardaki değerlerden daha düşüktür. Bu da, CO<sub>2</sub> basıncının artmasıyla, karbondioksitin çözeltideki artan konsantrasyonun etkisi ile açıklanabilir.

Atmosferik şartlarda ve yüksek basınçlarda (10, 20, 30, 40 ve 50 bar) yapılan elektrolizlerde, CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesine ait akım verimleri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Sonuç olarak, altı farklı potansiyelde, 25°C'de yapılan elektrolizlerde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait akım verimlerinin elektrot potansiyeline bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. En yüksek akım verimi -1.8 V[DKE]'ta elde edilmiş, basıncın artmasıyla, akım verimlerinin belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür.

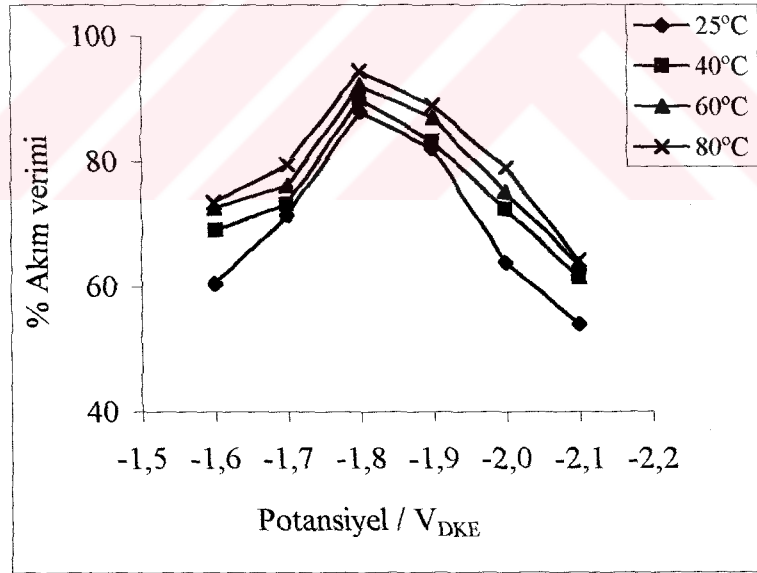
**Çizelge 4.2.** Pb elektrotta, 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde, farklı basınçlarda, zamana bağlı olarak karbondioksitin indirgenmesine ait akım verimleri değişimi (25 °C).

Potansiyel V(DKEJ)	Süre dak	% Akım verimi				
		1 bar	10 bar	20 bar	40 bar	50 bar
-1.6	30	30.9	36.4	41.0	55.5	60.5
	60	27.1	24.4	37.0	54.3	57.2
	90	23.1	33.5	34.4	49.6	51.7
	120	22.2	26.2	32.8	33.4	33.8
-1.7	30	35.4	42.4	47.0	59.8	71.4
	60	29.4	39.2	45.1	57.1	64.1
	90	24.8	29.7	32.5	50.4	57.4
	120	21.4	23.6	27.4	34.6	35.6
-1.8	30	41.7	53.6	60.2	76.4	89.9
	60	36.1	47.1	58.3	68.2	74.8
	90	28.5	34.1	38.8	55.6	62.6
	120	26.4	30.9	36.3	44.3	48.0
-1.9	30	36.0	45.5	55.1	67.0	82.1
	60	32.2	33.9	44.1	64.2	70.1
	90	27.4	29.6	38.1	52.1	61.9
	120	22.8	25.4	27.3	42.1	44.5
-2.0	30	27.5	32.3	42.8	51.1	63.8
	60	25.3	31.2	38.9	47.1	56.3
	90	23.2	24.1	35.9	46.9	54.2
	120	20.9	25.1	26.9	38	39.8
-2.1	30	23.3	30.5	36.0	47.2	53.9
	60	21.9	27.9	33.2	42.0	49.0
	90	19.8	22.3	34.7	38.4	45.7
	120	18.6	20.5	19.9	23.6	26.7

#### 4.2.3. Karbondioksitin Yüksek Basınçlarda ve Yüksek Sıcaklıklarda Elektrokimyasal İndirgenmesi

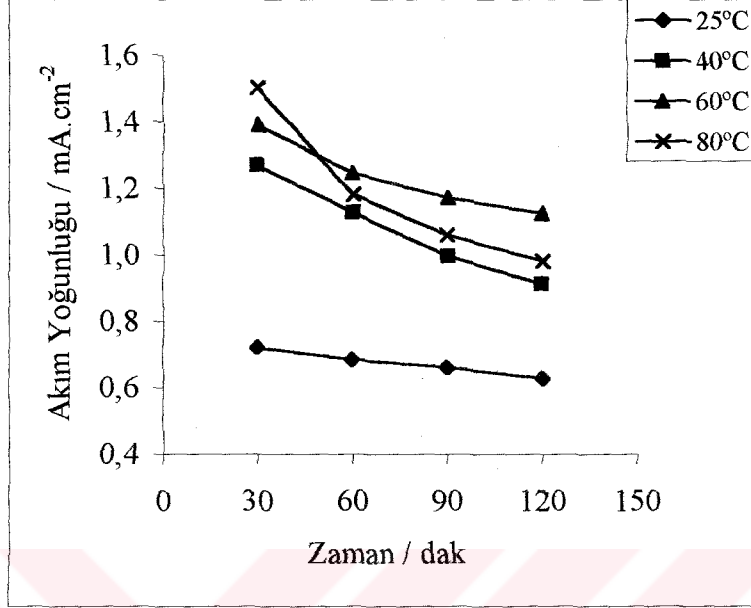
Karbondioksitin yüksek basınçlarda elektrokimyasal indirgenmesinin incelenmesinden sonra, elektrolizler 50 bar sabit basınçta, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Literatür çalışmalarında karbondioksitin, daha çok düşük sıcaklıklarda (çözünürlüğünün artması) elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. Bu çalışmada ise, sıcaklığın artırılmasıyla, yüksek basınç altında, karbondioksitin çözünürlüğü azalmamış (artan sıcaklıkla basınç da artmaktadır), ortamdaki iyonların göç hızı artırılmış, dolayısıyla reaksiyonun akım şiddeti ve az da olsa akım verimi artmıştır.

Şekil 4.5'te farklı potansiyellerde, 50 bar sabit basınçta, farklı sıcaklıklarda akım verimi değişimleri görülmektedir. 50 bar sabit basınçta, sıcaklığın artmasıyla akım verimleri artmış, en yüksek akım verimi  $-1.8$  V [DKE]'ta elde edilmiştir.



Şekil 4.5. Pb granül elektrotta, 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolit ortamında, farklı sıcaklıklarda, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait % akım verimleri (50 bar, 30 dak.).

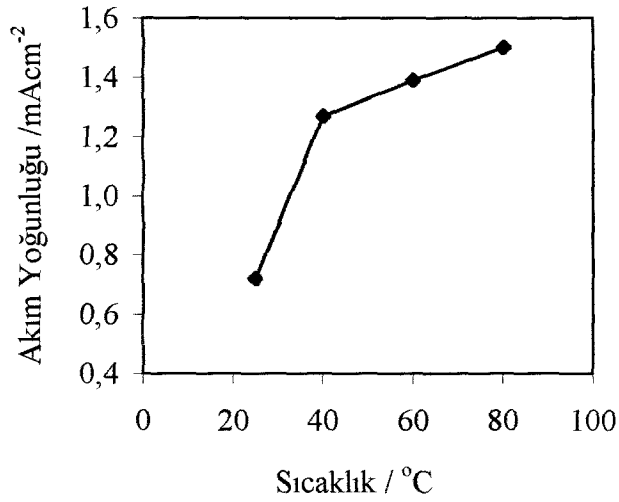
-1.8V[DKE]'ta akım yoğunluğuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6. Pb granül elektrotta, 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolit ortamında, farklı sıcaklıklarda, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu değişimi (50 bar, -1.8 V[DKE], 110 cm<sup>2</sup> yüzey alanı).

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi ilk yarım saatte, sıcaklığın artmasıyla akım yoğunluğunun arttığı, daha sonra zamana bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Özellikle 80°C'de CO<sub>2</sub>'in çözeltiliye geçme hızının, reaksiyon hızından daha düşük olmasından dolayı akım yoğunluğu, hızlı bir şekilde düşmektedir.

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait en yüksek akım verimlerinin gözlemlendiği -1.8 V[DKE]'ta sıcaklığın akım yoğunluğuna etkisi, Şekil 4.7'de görülmektedir.



**Şekil 4.7.** Pb elektrotta  $-1.8$  V[DKE]'ta  $0.2$  M  $K_2CO_3$  elektrolit ortamında, sıcaklığın akım yoğunluğuna etkisi (50 bar, 30 dak.).

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi,  $-1.8$  V[DKE]'ta, 50 bar'da, yarım saatlik elektrolizler sonucunda elde edilen akım yoğunluklarının sıcaklıkla arttığı görülmektedir.

$-1.8$  V[DKE]'ta, farklı basınçlarda, akım yoğunluklarının zamana bağlı olarak değişimi Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.3.** Pb elektrotta,  $0.2$  M  $K_2CO_3$  çözeltisinde, farklı sıcaklıklarda, zamana bağlı olarak akım yoğunluğu değişimi (50 bar,  $-1.8$  V [DKE]).

Süre/ dak	Akım yoğunluğu / mA.cm <sup>-2</sup>			
	25°C	40°C	60°C	80°C
30	0.72	1.27	1.39	1.50
60	0.68	1.13	1.25	1.18
90	0.66	0.99	1.17	1.06
120	0.63	0.91	1.12	0.98

Şekil 4.7’de ve Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi, 50 bar basınç altında, sıcaklığın artmasıyla akım yoğunluğu artmıştır. En yüksek akım yoğunlukları, ilk yarım saatlik elektrolizler sonucunda elde edilmiştir. Fakat ilk yarım saatten sonra, hem elektrot yüzeyi zamanla aktifliğini yitirmiş hem de yüksek basınç altında olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda CO<sub>2</sub>’in çözünürlüğünün azalmasından dolayı, karbondioksitin çözeltiye geçme hızı, reaksiyon hızından düşük kalmıştır. Böylece, ilk yarım saatten sonra akım yoğunluğu azalmaya başlamıştır.

50 bar sabit basınçta ve dört farklı sıcaklıkta (25, 40, 60 ve 80°C’de) yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’te özetlenmiştir.

Sonuç olarak, altı farklı potansiyelde, 50 bar sabit basınçta ve 25, 40, 60 ve 80°C’de yapılan elektrolizlerde, sıcaklığın artmasıyla akım şiddetleri ve karbondioksitin indirgenmesine ait akım verimlerinin de arttığı belirlenmiştir. Ürün veriminin elektrot potansiyeline bağlı olduğu bu reaksiyonda, en yüksek akım verimi -1.8V [DKE]’ta, % 94.4 olarak tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Pb elektrotta, 0.2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisinde, farklı sıcaklıklarda, zamana bağlı olarak karbondioksitin indirgenmesine ait akım verimleri değişimi (50 bar, -1.8 V[DKE]).

Potansiyel V[DKE]	Süre dak	% Akım verimi			
		25°C	40°C	60°C	80°C
-1.6	30	60.5	69.0	72.5	73.4
	60	57.2	61.1	62.8	68.4
	90	51.7	56.0	47.0	46.3
	120	33.8	40.1	39.7	37.4
-1.7	30	71.4	73.2	76.1	79.5
	60	64.1	66.3	69.1	73.1
	90	57.4	60.4	58.3	57.1
	120	35.6	39.5	38.5	38.5
-1.8	30	89.9	89.7	92.1	94.4
	60	74.8	74.9	81.5	82.1
	90	62.6	63.9	60.4	58.9
	120	48.0	49.9	47.9	43.7
-1.9	30	82.1	83.1	87.0	88.9
	60	70.1	72.2	79.5	81.3
	90	61.9	63.7	53.6	54.1
	120	44.5	37.0	38.9	32.6
-2.0	30	63.8	72.3	75.1	79.0
	60	56.3	60.2	68.1	77.1
	90	54.2	48.3	49.1	47.6
	120	39.8	31.5	32.7	28.7
-2.1	30	53.9	61.4	63.4	64.1
	60	49.0	51.1	59.0	58.4
	90	45.7	46.7	46.9	45.4
	120	26.7	29.9	28.0	27.4



#### 4.2.4 Sabit Yataklı Hücrenin $A_v$ Değerinin Hesaplanması

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde kullanılan sabit yataklı hücrede, en küçük hacimde, en büyük yüzey alanına ulaşılacak hedeflenmiş, bu şekilde verim artırılmıştır. Mümkün olan en küçük elektrokimyasal hücre hacminde en geniş elektrot yüzeyi elde edildiğinde, hücre verimi maksimum düzeye çıkmaktadır. Elektrot yüzeyinin hücre hacmine oranıyla hesaplanan  $A_v$  değeri, üretimin verimi hakkında önemli bilgi vermektedir.  $110 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip Pb granül elektrotların bulunduğu hücre,  $100 \text{ cm}^3$  hacme sahip olup hücrenin  $A_v$  değeri,

Elektrot yüzeyi ( $110 \text{ cm}^2$ ) / Hücre hacmi ( $100 \text{ cm}^3$ ) =  $1.1 \text{ cm}^{-1}$   
olarak hesaplanır.

Bu reaksiyonda Pb granül elektrotlar yerine  $3 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip Pb levha elektrotlar kullanıldığında  $A_v$  değeri,  $0.03 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanacak ve hücre verimi oldukça düşük sayılabilecektir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bugüne kadar karbondioksitin, sulu ve susuz elektrolit ortamlarında ve çeşitli elektrotlarda, elektrokimyasal indirgenmesi değişik gruplar tarafından incelenmiştir. Elektrolit ortamına ve kullanılan elektrot malzemesine bağlı olarak çok geniş bir ürün spektrumu elde edilmiştir. Sulu ortamda karbondioksitin çözünürlüğünün düşük olması, susuz ortamlarda aprotik çözücülerin maliyetinin yüksek olması, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinin endüstriyel bir proses olabilmesinde sorun yaratmaktadır. Sulu ortamda karbondioksitin çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı karbondioksit ancak, düşük akım verimleriyle elektrokimyasal olarak indirgenebilmiştir. Bu çalışmada sulu ortamda karbondioksitin çözünürlüğünün artırılması amacıyla yeni bir sabit yataklı, elektrokimyasal, yüksek basınç hücresi geliştirilmiştir (Şekil 3.4). Sabit yataklı bu elektrokimyasal hücrede ortalama 1 mm çapında, toplam 110 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip Pb granül elektrotlarla karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir.

Oda koşullarında ve yüksek basınçlarda (10, 20, 40 ve 50 bar) yapılan çalışmalardan sonra akım şiddetine sıcaklığın etkisi incelenmiş, 50 bar sabit CO<sub>2</sub> basıncında, 40, 60 ve 80°C'de karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleştirilmiştir.

Analitik çalışmalar sonucunda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu tek ürün olarak formik asit elde edildiği tespit edilmiştir.

Basıncın artırılması ile karbondioksitin sulu ortamda çözünürlüğü artırılmış, akım şiddetinin ve karbondioksitin elektroindirgenmesine ait akım verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. -1.6 ile -2.1V [DKE] potansiyel aralığında, altı farklı potansiyelde yapılan elektrolizlerde, bütün şartlarda en yüksek akım verimi, -1.8 V[DKE]'ta elde edilmiştir. Toplam 120 dakikalık elektrolizlerde en yüksek

akım veriminin ilk 30 dakikalık elektrolizler sonucunda elde edildiği, zamanla akım şiddetinin, ve akım veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Oda koşullarında yapılan deneylerde  $-1.8$  V [DKE]'ta % 41.7 akım verimiyle karbondioksitin formik aside indirgendiği belirlenmiştir. Yine oda sıcaklığında, 50 bar'da aynı potansiyelde, akım verimi % 89.9 iken bu değer,  $80^{\circ}\text{C}$ 'de % 94.4'e çıkmaktadır.

Oda koşullarında, dönüşümün en fazla olduğu  $-1.8\text{V}$  [DKE] elektrot potansiyelinde, ilk 30 dakikada elde edilen akım yoğunluğu,  $0.510\text{ mA/cm}^2$  iken, 50 bar basınç altında  $0.720\text{ mA/cm}^2$ 'e ve  $80^{\circ}\text{C}$ 'de  $1.501\text{ mA/cm}^2$ 'e yükselmektedir.

Belirtilen tüm bu değerlerle, yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait akım verimleri ve elde edilen akım şiddeti değerlerinin literatür değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Aşağıda Pb elektrotta yapılan farklı çalışmalarda ve bu çalışmada, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine ait elde edilen akım verimleri gösterilmektedir.

**Çizelge 5.1.** Literatürdeki farklı çalışmalarda Pb elektrotta, HCOOH oluşumuna ait akım verimleri.

Çalışmalar	Elektrolit	Potansiyel	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	% Akım Verimi
[15]	0.5 M $\text{KHCO}_3$	$-1.6\text{V}$ [DKE]	25	72.5
[20]	0.1 M TEAP	$-2.0\text{V}$ [Ag/AgCl doy.KCl]	25	72.9
		$-2.4\text{V}$ [Ag/AgCl doy.KCl]		78.9
[26]	0.1M $\text{K}_2\text{CO}_3$	$-1.8\text{V}$ [DKE]	25	40.0
	0.5M $\text{KHCO}_3$	$-1.8\text{V}$ [DKE]		65.0
[33]	0.05M $\text{KHCO}_3$	$-1.8\text{V}$ [DKE]	0	16.7
		$-2.0\text{V}$ [DKE]	20	9.9
Bu çalışma	0.2M $\text{K}_2\text{CO}_3$	$-1.8\text{V}$ [DKE]	25	89.9
		$-1.8\text{V}$ [DKE]	80	94.4

Görüldüğü üzere, bu çalışmada Pb granül elektrotta, karbondioksitin indirgenmesinde, hem oda sıcaklığında hem de yüksek sıcaklıklarda literatürdeki diğer çalışmalarda elde edilen değerlerden daha yüksek akım verimleri elde edilmiştir.

Bunun yanısıra, karbondioksitin termodinamiksel indirgenme potansiyelinin  $-1.9V$  [DKE] olduğu bilinmektedir [34]. Oysa bu çalışmada karbondioksitin indirgenmesine ait en yüksek akım verimleri  $-1.8V$  [DKE]'ta elde edilmiştir. Sabit yataklı, yüksek basınç hücresi kullanılarak literatürde rastlanan değerlerden daha yüksek akım verimleriyle (%94.4) karbondioksit indirgenmiştir.

Aşağıda karbondioksitin indirgenme reaksiyonuna ilişkin önerilen elektron transfer mekanizması ve adsorplanmış hidrojen mekanizması görülmektedir [34].

Elektron transfer mekanizması,



şeklinde olup, adsorplanmış hidrojen mekanizması aşağıda görüldüğü gibidir.



İndirgenme mekanizmasının bu iki paralel mekanizma üzerinden yürüdüğü düşünülmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışmada karbondioksitin sulu ortamda çözünürlüğü artırılabilmiş, karbondioksitin elektroindirgenmesine ait, oldukça yüksek akım verimleri elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışma kapsamında geliştirilen sabit yataklı, elektrokimyasal hücre, karbondioksitin, endüstride kullanılabilir organik hammaddelere dönüşümünde kullanılacak bir proses olabilmesi açısından önemlidir.



## KAYNAKLAR

- [1] Ullmann's Encyc. Ind. Chem. "Carbon Dioxide", **Vol.A5** 5<sup>TH</sup> Edition, 165-182, (1992)
- [2] Schwartz, M., Cook, R.L., Kehoe, V.M., MacDuff, R.C., Patel, J. and Sammells, A.F. "Carbon Dioxide Reduction to Alcohols using Perovskite-Type Electrocatalysts", *J. Electrochem. Soc.*, **140(3)**: 614-618, (1993)
- [3] Hori, Y. and Takahashi, R. "Electrochemical reduction of CO at a Copper Electrode", *J. Phys. Chem. B.*, **101**: 7075-7081, (1997)
- [4] Sullivan, B. P., Krist, K. and Guard, H.E. "Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide" Elsevier Science Publishers B.V. The Netherlands 299, (1993)
- [5] Jitaru, M., Lowy, D. A., Toma, M., Yoma, B.C. and Oniciu, L. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Flat Metallic Cathodes", *J. Applied Electrochemistry*, **27**: 875-889, (1997)
- [6] DeWulf, D.W. , Jin, T. and Bard, A.J. "Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, **136(6)**: 1686-1691, (1989)
- [7] Noda, H., Ikeda, S., Oda, Y., Imai, K., Maeda, M. and Ito, K. "Electrochemical reduction of Carbon Dioxide at Various Metal Electrodes in Aqueous Potassium Hydrogen Carbonate Solution", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**: 2459-2462, (1990)
- [8] Hara, K. and Sakata, T. "Electrocatalytic Formation of CH<sub>4</sub> from CO<sub>2</sub> on a Pt Gas Diffusion Electrode" *J. Electrochem. Soc.*, **144(2)**: 539-545, (1997)
- [9] Cook, R., MacDuff, R.C. and Sammells, A.F. "Photoelectrochemical Carbon Dioxide Reduction to Hydrocarbons at Ambient Temperature and Pressure", *J. Electrochem. Soc.*, **22**: 3069-3070, (1988)
- [10] Hara, K. and Sakata, T. "Large Current Density CO<sub>2</sub> Reduction under High Pressure Using Gas Diffusion Electrodes", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**: 571-576, (1997)

- [11] Yamamoto, T., Tryk, D.A., Hashimoto, K., Fujishima, A. and Okawa, M. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in the Micropores of Activated Carbon Fibers", *J. Electrochem. Soc.*, **147(9)**: 3393-3400, (2000)
- [12] Cook, R., MacDuff, R. C. and Sammells, A.F. "On the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at In Situ Electrodeposited Copper", *J. Electrochem. Soc.*, **135(6)**: 1320-1326, (1988)
- [13] Hori, Y., Murata, A. and Takahashi, R. "Formation of Hydrocarbons in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Copper in Aqueous Solution", *Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85(8)**: 2309-2326 (1989)
- [14] Kyriacou, G. Z. and Anagnostopoulos, A.K. "Influence of Partial Pressure and the Supporting Electrolyte Cation on the Product Distribution in CO<sub>2</sub> Electroreduction", *J. Applied Electrochemistry*, **23**: 483-486, (1993)
- [15] Hori, Y., Kikuchi, K. and Suzuki, S. "Production of CO and CH<sub>4</sub> In Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Metal Electrodes In Aqueous Hydrogencarbonate Solution", *Chemistry Letters*, 1695-1698, (1985)
- [16] Hori, Y., Murata, A., Takahashi, R. and Suzuki, S. "Electroreduction of CO to CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at a Copper Electrode in Aqueous Solutions at Ambient Temperature and Pressure", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**: 5022-5023 (1987)
- [17] Vassiliev, Y. B., Bagotzky, V. S., Osetrova, N. V., Khazova, O. A. and Mayorova, N. A. "Electroreduction of Carbon Dioxide Part I. The Mechanism and Kinetics of Electroreduction of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions on Metals with High and Moderate Hydrogen Overvoltages", *J. Electroanal. Chem.*, **189**: 271-294, (1985)
- [18] Nikolic, B. Z. and Huang, H. "Electroreduction of Carbon Dioxide on Platinum Single Crystal Electrodes: Electrochemical and in situ FTIR Studies", *J. Electroanal. Chem.*, **295**: 415-423, (1985)
- [19] Hori, Y. and Suzuki, S. "Electrolytic Reduction of Bicarbonate Ion at a Mercury Electrode", *J. Electrochem. Soc.*, **130(12)**: 2387-2390, (1983)

- [20] Ikeda, S., Takagi, T. and 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)
- [21] Udupa, N. V., Subramanian, G. S. and Udupa, H.V.K. "Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid", *Electrochim. Acta*, **16**: 1593,(1971)
- [22] Teeter, T. E. and Ryssellberghe, P.V., *J. Chem. Phys.*, **22**: 759,(1954)
- [23] Osetrova, N.V., Bagotzky, V.S., Guizhevsky, S. F. and Serov, Yu. M. "Electrochemical Reduction of Carbonate Solutions at Low Temperatures", *J. Electroanal. Chem.*, **453**: 239-241,(1998)
- [24] Murata, A. and Hori, Y. "Product Selectivity Affected by Cationic species in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> and CO at a Cu Electrode", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**: 123-127,(1991)
- [25] Kapusta, S. and Hackerman, N. "The Electroreduction of Carbon Dioxide and Formic Acid on Tin and Indium Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **130(3)**: 607-613,(1983)
- [26] Köleli, F., Atılan, T. and Palamut, N. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Granule Electrodes in a Fixed-Bed Reactor in Aqueous Medium", *Fresenius Environmental Bulletin*, **11(6)**: 1-6,(2002)
- [27] Frese, K.W. Jr. and Leach, S. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methane, Methanol and CO on Ru Electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 259-260,(1985)
- [28] Lieber, C. M. and Lewis, N. S. "Catalytic Reduction Electrodes Modified with Cobalt Phtalocyanine", *J. Am. Chem. Soc.*, **106**: 5033-5034,(1984)
- [29] Cook, R. L., MacDuff, R. C. and Sammells, A. F. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methane at High Current Densities", *J. Electrochem. Soc.*, 1873-1874,(1987)
- [30] Yano, H., Shirai, F., Nakayama, M. and Ogura, K. "Efficient Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> to CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub> at a Three-Phase Interface on a Cu net Electrode in Acidic Solution", *J. Electroanal. Chem.*, **519**: 93-100,(2000)



- [31] Hori, Y. and Murata, A. "Electrochemical Evidence of Intermediate Formation of Adsorbed CO in Cathodic Reduction of CO<sub>2</sub> at a Nickel Electrode", *Electrochim. Acta*, **35(11/12)**: 1777-1780(1990)
- [32] Frese, K. W., Jr. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Intentionally Oxidized Copper Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **138(11)**: 3338-3344,(1991)
- [33] Azuma, M., Hashimoto, K., Hiramoto, M., Watanabe, M. and Sakata, T. "Carbon dioxide Reduction at Low Temperature on Various Metal Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **260**:441-445,(1989)
- [34] Azuma, M., Hashimoto, K., Hiramoto, M., Watanabe, M. and Sakata, T. "Electrochemical Reduction of Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO<sub>3</sub> Media", *J. Electrochem. Soc.*,**137(6)**: 1772-1778,(1990)
- [35] Maier, C.U., Bandi, A. and Specht, M. "Influence of Polarization Time and Temperature on the Adsorption of Carbon Dioxide on Platinum", *J. Electrochem. Soc.*, **141(1)**: L4-L6, (1994)
- [36] Ohkawa, K., Hashimoto, K. and Fujishima, A. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Hydrogen Adsorption on the Electrochemical Behaviour on Palladium Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **345**: 445-456,(1993)
- [37] Mahmood, M. N., Mashed, D. and Harty, C. J. "Use of Gas-Diffusion Electrodes for high-rate Electrochemical Reduction of Carbon dioxide. I. Reduction at Lead, Indium and Tin-Impregnated Electrodes", *J. Applied Electrochem.*, **17**: 1159-1170,(1987)
- [38] Kudo, A., Nakagava, S., Tsuneto, A. and Sakata, T. "Electrochemical Reduction of High Pressure CO<sub>2</sub> on Ni Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 1541-1545,(1993)
- [39] Nakagava, S., Kudo, A., Azuma, M. and Sakata, T. "Effect of Pressure on the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Group 8 Metal Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **308**: 339-343,(1991)
- [40] Ito, K., Ikeda, S. and Okabe, M., *Dengi Kagaku*, **48**: 247,(1980)

- [41] Hara, K., Sonoyama, N. and Sakata, T. "Electrocatalytic Fisher-Tropsch Reactions. Formation of Hydrocarbons and Oxygen-Containing Compounds from CO on a Pt Gas Diffusion Electrode", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**: 745-754,(1997)
- [42] Kaneco, S., Iiba, K., Hiei, N., Ohta, K., Mizuno, T. and 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)
- [43] Ohta, K., Suda, K., Kaneco, S. and Mizuno, T. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Cu Electrode under Ultrasonic Irradiation", *J. Electrochem. Soc.*, **147(1)**: 233-237,(2000)
- [44] Vassiliev, Yu. B., Bagotzky, V. S., Khazova, O. V. and Mayorova, N. A. "Electroreduction of Carbon Dioxide Part II. The Mechanism of Reduction in Aprotic Solvents", *J. Electroanal. Chem.*, **189**: 295-309,(1985)
- [45] Ikeda, S., Takagi, T. and Ito, K. "Selective formation of formic acid and carbon monoxide by electrochemical reduction of carbon dioxide", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**: 2517-2522,(1987)
- [46] Naitoh, A., Ohta, K., Mizuno, T., Yoshida, H., Sakai, M. and Noda, H. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide in Methanol at Low Temperature", *Electrochim. Acta*, **38(15)**: 2177-2179,(1993)
- [47] Kaneco, S., Iiba, K., Ohta, K., Mizuno, T. and Saji, A. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at an Ag Electrode in KOH-methanol at Low Temperatures", *Electrochim. Acta*, **44**: 573-578,(1998)
- [48] Abbott, A. P. and Eardley, A.C. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in a Mixed Supercritical Fluid", *J. Phys. Chem. B*, **104**: 775-779,(2000)
- [49] Taniguchi, I., Aurian-Blajeni, B. and Bockris, J. O'M. "The Reduction of Carbon Dioxide at Illuminated p-Type Semiconductor Electrodes in Nonaqueous Media", *Electrochim. Acta*, **29(7)**: 923-932,(1984)

[50] Aydın, R. and Köleli, F. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on a Polyaniline Electrode under Ambient Conditions and at High Pressure in Methanol", J. Electroanal. Chem., **535**: 107-112,(2002)



## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Bingöl'de doğdum. İlkokulu, Tömük Sinan Suverir İlköğretim okulunda, orta okulu, Bingöl Anadolu Lisesi'nde ve lise öğrenimimi Erdemli Lisesi'nde tamamladım. 1996 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girerek 2000 yılında mezun oldum. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladım. Kasım 2001'den beri, Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

