

**POLİMER ELEKTROTLARDA HİDROJEN  
ÇIKIŞININ İNCELENMESİ**

**RUKAN SUNA**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
HAZİRAN – 2012**

**POLİMER ELEKTROTLARDA HİDROJEN  
ÇIKIŞININ İNCELENMESİ**

**RUKAN SUNA**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Fatih KÖLELİ**

**MERSİN  
HAZİRAN - 2012**

Rukan SUNA tarafından Prof. Dr. Fatih KÖLELİ danışmanlığında hazırlanan “Polimer Elektrotlarda Hidrojen Çıkışının İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

İmza

.....  
.....

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

.....  
.....

Doç. Dr. Tunç TÜKEN

.....  
.....

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04./09./2012 tarih ve 2012.16./475 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

~~Prof. Dr. Murat GİZİR~~  
Enstitü Müdürü



## POLİMER ELEKTROTLARDA HİDROJEN ÇIKIŞININ İNCELENMESİ

Rukan SUNA

### ÖZ

Hidrojen oluşumu, sadece hidrojen enerjisi açısından değil, CO<sub>2</sub> gibi doymamış bileşiklerin hidrojenasyonunda da oldukça önemli bir tepkimedir. Pt, Pd, Ru gibi elektrokatalizörlerde hidrojen oluşumu çok hızlı gerçekleşmekte, bu da elektrot yüzeyinde adsorplanması gereken türlerin tutunmasını engellemektedir. Bundan dolayı hidrojen oluşumunun yavaş ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirildiği elektrot materyalleri üzerinde elektrokimyasal hidrojenasyon önem kazanmakta ve incelenmektedir. Polimer kaplı metal elektrotlarda karbondioksitin, yalnız metallerle nazaran, daha pozitif potansiyellerde indirgenmediği bilinmektedir ve reaksiyonun, adsorbe hidrojen atomu (H<sub>ad</sub>) üzerinden (hidrojenasyon) yürüdüğü düşünülmektedir. Dolayısıyla, hidrojenasyona polimerin nasıl bir katkı sağladığını araştırmak üzere polimer elektrotlarda hidrojen oluşum reaksiyonlarının **metal desteği olmaksızın** incelenmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, hazırlanan bu tez kapsamında CO<sub>2</sub>'in indirgenmesiyle ilgili literatür incelenmiş, mevcut mekanizmalar tartışılmış ve Pt yüzeyinde sentezlenen polianilin filminin kalınlığını artırmak (polimerleşmeyi hızlandırmak) üzere çözeltiye yapıyı değiştirmedeği bilinen parafenilendiamin eklenmiştir. Elde edilen polimer tozu preslenip pelet haline getirilerek, hidrojen oluşum reaksiyonunda metal desteksiz elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Polianilin elektrotlarda hidrojen çıkışı olduğu tespit edilmiştir ve bu önemli bir bulgudur. Değişik poröziteye sahip elektrot malzemesi elde etmek ve bunlar üzerinde de hidrojen çıkışını incelemek üzere polimer tozu içerisine değişik konsantrasyonlarda NaCl eklenmiş, preslemeden sonra tuz yıkanarak çıkartılmış ve geriye kalan poröz yapı hidrojen çıkışı açısından incelenmiştir. Hazırlanan değişik porözitedeki polimer elektrotların asidik ortamda dönüşümlü voltamogramları, polarizasyon eğrileri ve impedans spektroskopik ölçümleri alınarak hidrojen oluşum reaksiyonları incelenmiştir. Elde edilen verilerden yola çıkarak metal desteksiz elektrotlarda hidrojen oluşumunun yavaş ve kontrollü bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Ulaşılan bu sonuçla CO<sub>2</sub>'in, polianilin kaplı Pt elektrotlardaki indirgenme mekanizmasının anlaşılmasına katkı sağlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer, hidrojen oluşumu, impedans, elektrokatalizör

**Danışman:** Prof.Dr.Fatih KÖLELİ, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

# **INVESTIGATION OF HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON POLYMER ELECTRODES**

**Rukan SUNA**

## **ABSTRACT**

Hydrogen evolution is not only important because of the worthy of hydrogen energy, it is also important for hydrogenation of unsaturated compounds such as CO<sub>2</sub>. On the electrocatalysts such as Pt, Pd, Ru, hydrogen evolution occurs too fastly to impedes the adsorption of the species on the surface. Therefore, it is important that new materials which evolve hydrogen slowly and controlled, are needed to investigated. Reduction of CO<sub>2</sub> occurs more positive potentials on polymer coated metal electrodes than metallic electrodes and it is suggested that the reaction occurs via adsorbed hydrogen (H<sub>ad</sub>). Therefore, it is necessary to investigate how the polymer contributes hydrogen evolution reaction on polymer electrodes without metallic support. In this context, literature data for reduction of CO<sub>2</sub> and existing mechanisms was examined and paraphenyldiamine was used to increase the thickness of polyaniline film formed on the surface of Pt. The obtained polymer powder was pressed to build a pellet and used as electrocatalyst without metallic support for hydrogen evolution reaction. Hydrogen evolution was determined on polyaniline electrodes and it is a significant result. NaCl at various concentrations was added into polymer powder in order to obtain various porosity electrodes. After the pressing, salt was removed by washing and the porous electrode was investigated for hydrogen evolution reaction. Prepared various porosity electrodes was examined in acidic media for hydrogen evolution reaction using cyclic voltammetry, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. It was observed that hydrogen evolution reaction occurs slowly and controlled on polymer electrodes without metallic support. With this result, it is contributed for understanding the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> reduction on polyaniline coated Pt electrodes.

**Keywords:** Polymer, Hydrogen evolution, Impedance, Electrocatalysis

**Advisor:** Prof. Dr.Fatih KÖLELİ, Department of Chemistry, Mersin University

## **TEŞEKKÜR**

Tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ'ye, değerli fikir ve düşüncelerini benden esirgemeyen Arş. Gör. Derya Röpke, Arş. Gör. Anya Beytaroğlu, Arş. Gör. Emrah Mamur ve tüm çalışma arkadaşlarıma, tüm yaşamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1. GENEL BİLGİLER .....	<b>3</b>
2.1.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri.....	<b>3</b>
2.1.1.1. Potansiyel tarama hızı ve dönüşümlü voltametri	<b>3</b>
2.1.1.2. İmpedans spektroskopisi.....	<b>5</b>
<i>Eşdeğer devre elemanları</i> .....	<b>6</b>
<i>Elektrolitik direnç</i> .....	<b>7</b>
<i>Çift faz kapasitansı</i> .....	<b>8</b>
<i>Yük transfer direnci</i> .....	<b>8</b>
<i>Difüzyon impedansı</i> .....	<b>9</b>
<i>Sabit faz elemanı</i> .....	<b>10</b>
2.1.2. Karbondioksitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	<b>10</b>
2.1.3. Karbondioksitin İndirgenmesi .....	<b>14</b>
2.1.3.1. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi .....	<b>20</b>
2.1.3.2. Karbondioksitin metal elektrotlarda indirgenmesi.....	<b>21</b>
<i>Elektrolit etkisi</i> .....	<b>21</b>

<i>Basınç etkisi</i> .....	28
<i>pH etkisi</i> .....	31
<i>Elektrot potansiyeli etkisi</i> .....	33
<i>Sıcaklık etkisi</i> .....	38
<i>Destek elektrolit etkisi</i> .....	42
2.1.3.2. Karbondioksitin modifiye elektrotlarda indirgenmesi .....	46
<i>Gaz difüzyon elektrotlar</i> .....	47
<i>p- ve n- tipi yarı iletken elektrotlar</i> .....	50
<i>Grafit bazlı elektrotlar</i> .....	52
<i>Ön işleme tabi tutulmuş elektrotlar</i> .....	55
<i>Alaşım elektrotlar</i> .....	61
<i>Polimer kaplanmış elektrotlar</i> .....	66
2.1.3. Poli(anilin-ko-parafenilendiamin) .....	75
2.2. HİDROJEN OLUŞUM REAKSİYONU İLE İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	75
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	78
3.1. MATERYAL .....	78
3.1.1. Cihazlar .....	78
3.1.2. Elektrotlar .....	78
3.1.3. Kimyasallar .....	80
3.2. YÖNTEM .....	79
3.2.1. Kopolimer Filminin Hazırlanması .....	79
3.2.2. Elektrotların Hazırlanması .....	79
3.2.3. İmpedans Ölçümlerinin Simülasyonu .....	80
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	81
4.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP GÖRÜNTÜLERİ .....	81
4.2. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR .....	84
4.3. POLARİZASYON EĞRİLERİ .....	93

4.4. İMPEDANS ÖLÇÜMLERİ .....	96
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>106</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>108</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>126</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Eşdeğer devre elemanları için İmpedans Eşitlikleri .....	6
Çizelge 2.2. Karbondioksitin fiziksel özellikleri .....	12
Çizelge 2.3. 25 °C’de karbondioksitin farklı çözücülerdeki çözünürlüğü .....	13
Çizelge 2.4. Demir bazlı modifiye elektrotlar ile, 573 K, 1.01 MPa şartlarda CO <sub>2</sub> ’in hidrojenasyonu .....	16
Çizelge 2.5. 0.1 M KHCO <sub>3</sub> çözelti ortamında, 298 K’de, -1.6 V’da (Ag/AgCl) yapılan elektrolizler sonucu elde edilen ürünler ve bunlara ait faradaik verimler .....	25
Çizelge 2.6. Karbondioksitin farklı çözücülerdeki çözünürlüğünün basınçla değişimi.....	29
Çizelge 2.7. 0.1 M NaHCO <sub>3</sub> çözeltisinde karbondioksitin indirgenmesi sonucu oluşan CO’ın farklı elektrot potansiyellerinde elde edilen faradaik verimleri .....	34
Çizelge 2.8. Karbondioksitin 30 atm basınç altında, 0.1 M KHCO <sub>3</sub> içerisinde, 163 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda farklı elektrotlar üzerinde indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin faradaik verimleri .....	37
Çizelge 2.9. Karbondioksitin bakır üzerinde farklı potasyum tuzları içeren metanol ortamında elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen ürünler ve onlara ait faradaik verimler .....	43
Çizelge 2.10. Karbondioksitin bakır elektrotta, farklı elektrolit ortamında, -1.85 V’da (SCE) indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin faradaik verimleri.....	45
Çizelge 2.11. Karbondioksitin 20 atm’de, 0.5 M KHCO <sub>3</sub> içerisinde, modifiye GDE elektrotları üzerinde elektrokimyasal indirgenmesi .....	48
Çizelge 2.12. RuO <sub>2</sub> /BDD elektrotunda farklı pH’larda karbondioksitin indirgenmesi sonucu elde edilen faradaik verimler.....	54
Çizelge 2.13. 25 °C’de, 35 saat süren elektrolizler sonucunda elde edilen indirgenme ürünleri ve onlara ait faradaik verimler .....	63
Çizelge 2.14. 0.5 M NaHCO <sub>3</sub> ortamında -0.8 V’da (SCE) CO <sub>2</sub> ’in farklı elektrotlar üzerinde indirgenmesi sonucu oluşan ürünün faradaik verimleri.....	65
Çizelge 2.15. Karbondioksitin -0,4 V’da (Ag/AgCl), oda koşullarında, polipirol elektrotta indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlere ait akım verimleri .....	68

Çizelge 2.16. 6 saatlik elektroliz sonucu oluşan ürünler (-1.0 V vs Ag/AgCl).....	69
Çizelge 2.17. 25 °C’de CO <sub>2</sub> ’in indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin faradaik verimleri (E/V [SCE]) .....	70
Çizelge 2.18. -1.5 V’da (SCE) elde edilen ürünler ve onlara ait faradaik verimler.....	72
Çizelge 2.19. pH=3 olan 0,5 M KCl çözeltisi içinde, farklı elektrotlarda elde edilen indirgenme ürünleri ve miktarları.....	73
Çizelge 4.1. 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında elektrot materyaline bağlı olarak belirlenen H <sup>+</sup> iyonun difüzyon katsayıları.....	92
Çizelge 4.2. Metal desteksiz elektrotların polarizasyon eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler.....	95
Çizelge 4.3. 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı elektrotların -0.3 V’da elde edilen EIS ölçümleri .....	103
Çizelge 4.4. % 40’lık elektrodun -0.3 V’da farklı konsantrasyonlardaki EIS ölçümleri .....	105

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Dönüşümlü Voltametriye göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı.....	4
Şekil 2.2. Sisteme gönderilen dalga şeklindeki alternatif akım ve potansiyel .....	6
Şekil 2.3. CO <sub>2</sub> 'in faz diyagramı.....	11
Şekil 2.4. Literatürde karbondioksitin dönüşüm yöntemleri için derlenen tablo .....	15
Şekil 2.5. Tsokidov ve ark.'nın CO <sub>2</sub> 'in metal katalizörleri üzerinde indirgenmesi için önerdiği mekanizma .....	17
Şekil 2.6. Kaneco ve ark.'nın Cu elektrot üzerinde CO <sub>2</sub> 'in indirgenmesi için önerdikleri mekanizma.....	23
Şekil 2.7. Cu elektrot üzerinde metan, etilen ve formik asit oluşum mekanizması....	24
Şekil 2.8. Karbondioksitin elektrokimyasal olarak farklı koşullardaki indirgenme mekanizması .....	27
Şekil 2.9. Alınan voltamogramlarda her iki adsorbe tür için elde edilen pik akımlarının pH'a bağlı değişimi .....	32
Şekil 2.10. 0.5 M NaOH içerisinde Pb elektrot üzerinde oluşan formiat iyonu akım verimine katot potansiyelinin etkisi .....	35
Şekil 2.11. Karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu oluşan ürünlere faradaik verimlerin sıcaklığa bağlı değişimi .....	39
Şekil 2.12. 0.05 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisinde, düşük sıcaklıkta, -2.2 V/SCE potansiyelde karbondioksit dönüşümünde elde edilen ürünlerin periyodik tablosu.....	46
Şekil 2.13. Karbondioksitin polimer elektrotlardaki indirgenme mekanizması.....	74
Şekil 4.1. Sentezlenen polimerlerin SEM görüntüleri .....	81
Şekil 4.2. a. %0'lık elektroda ait SEM görüntüsü b. %20'lik elektroda ait SEM görüntüsü c. %25'lik elektroda ait SEM görüntüsü d. %40'lık elektroda ait SEM görüntüsü e. %50'lik elektroda ait SEM görüntüsü f. %75'lik elektroda ait SEM görüntüsü g. Peletten tuzun uzaklaştırılması sonucu elde edilen porların çapı .....	82-83
Şekil 4.3. Farklı poröziteye sahip kopolimer elektrotların 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında alınan dönüşümlü voltomogramları (5 mV/s) .....	85

Şekil 4.4. Tuz ilavesiz ve farklı tuz yüzdeleri ile porözleştirilmiş elektrotlarda, -0.3 V'da, 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında elde edilen maksimum akım yoğunlukları.....	86
Şekil 4.5. % 40'lık elektrodun farklı asit konsantrasyonlarında 5 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramları .....	87
Şekil 4.6. % 40'lık elektrot için farklı asit konsantrasyonlarında 5 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramdan elde edilen indirgenme pik akımı değerlerinin H <sup>+</sup> konsantrasyonu ile değişimi .....	88
Şekil 4.7. % 40'lık elektrot için farklı asit konsantrasyonlarında -0.3 V'da elde edilen maksimum katodik pik akım değerlerinin H <sup>+</sup> konsantrasyonu ile logaritmik değişimi .....	89
Şekil 4.8. Ön işleme tabi tutulmamış elektrodun (% 0'lık elektrot), 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları (1:5 mV/s, 2:4 mV/s, 3: 3mV/s, 4: 2mV/s, 5: 1mV/s) .....	90
Şekil 4.9. % 40'lık elektrodun, 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları .....	90
Şekil 4.10. Farklı poröziteye sahip elektrotların 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi.....	92
Şekil 4.11. 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında, metal desteksiz elektrotların, 0.5 mV/s tarama hızında alınan Tafel polarizasyon eğrileri .....	94
Şekil 4.12. % 0'lık elektrodun 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında, farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları.....	97
Şekil 4.13. 0.1 M HClO <sub>4</sub> ortamında, metal desteksiz elektrotların impedans davranışlarını simülasyonu için önerilen eşdeğer devre .....	98
Şekil 4.14. % 20'lik elektrodun 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları .....	99
Şekil 4.15. % 25'lik elektrodun 0,2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları .....	99
Şekil 4.16. % 40'lık elektrodun, 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları .....	100

Şekil 4.17. % 50'lik elektrodun 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı potansiyelerde elde edilen Nyquist diyagramları .....	100
Şekil 4.18. % 75'lik elektrodun 0.2 M HClO <sub>4</sub> ortamında farklı potansiyelerde elde edilen Nyquist diyagramları .....	101
Şekil 4.19. Her bir elektrodun (A: % 75'lik, B: % 50'lik, C: % 20'lik, D: % 25'lik, E: % 40'lik, F: % 0'lik) $-\log(R_2)$ değerlerinin potansiyele bağlı değişimi .....	104

## SİMGELER VE KISALTMALAR

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
CPE	: Sabit Faz Elemanı
$\Omega$	: Ohm
$\eta$	: Aşırı Gerilim
HER	: Hidrojen Oluşum Reaksiyonu
v	: Tarama Hızı
Z	: İmpedans
$\omega$	: Açısal Frekans
$D_0$	: Difüzyon Katsayısı
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
C	: Kapasitör
PANI	: Polianilin

## 1. GİRİŞ

Karbon içeren bileşiklerin son yükseltgenme ürünü olan karbondioksitin, sahip olduğu sera gazı etkisi nedeniyle, küresel ısınmaya ve çevre kirliliklerine neden olduğu öne sürülmektedir [1]. Bu nedenle son zamanlarda atmosferdeki miktarı gittikçe artan CO<sub>2</sub>'in, indirgenerek kullanılabilir ürünlere dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır. Bu dönüşümün en tipik örneği fotosentezdir. Fotosentezde, bitkinin klorofil bölgesinde gerçekleşen birtakım reaksiyonlar sonucunda, bitki absorpladığı CO<sub>2</sub>'i kullanılabilir organik ürünlere dönüştürebilmektedir.

Fotosentez dışında, karbondioksitin kimyasal, elektrokimyasal, termokimyasal, biyokimyasal, radyokimyasal olarak indirgenmesi de mümkündür. Bu yöntemler arasında CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi için en uygun yöntemin elektrokimyasal indirgeme olduğu çeşitli kaynaklarda belirtilmektedir [2]. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde, indirgenme ürünlerinin dağılımı, kullanılan elektroda, elektrolit türüne, enerji miktarına, elektroda uygulanan ön işleme, sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişmektedir [3].

Karbondioksitin indirgenmesinde Pb, Hg, In, Cu gibi metalik elektrotlar kullanılabildiği gibi polianilin, polipirol gibi iletken polimerler ile modifiye edilmiş elektrotlar da kullanılmaktadır [4-6].

Polimerlerin kolay üretilbilir olmalarının yanı sıra, fiziksel, elektriksel ve mekanik özellikleri de ilgi odağı olmalarında önemli rol oynamaktadır [7]. İletken polimerler, akümülatörler, sensörler, fotovoltaj piller, diyotlar, elektronik göstergelerin üretiminde, korozyona karşı koruma kaplamaları gibi alanlarda kullanıma açık durumdadır [8-13]. Kullanılan iletken polimerler arasından polianilin, kararlı bir yapıya sahip olması ve kolay hazırlanabilmesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir [14-16]. Ayrıca polianilin, yükseltgenmiş formda oldukça yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir [17].

Polianilin, kimyasal, elektrokimyasal, termal evaporasyon ve daldırma gibi farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir [18-21]. Ancak elektrokimyasal sentez ile elde edilen polianilin filminin ince olması arzu edilmekle birlikte zaman zaman da uygulamada sorun yaratmaktadır. Kalın filmlere ulaşmak amacıyla örneğin Tang ve ark., anilin çözeltisi içerisine p-fenilendiamin ekleyerek (polianilin yapısını değiştirmeden) çok daha hızlı bir polimerleşme ve daha kalın filmler elde edebilmişlerdir [22].

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi, metal elektrotlar üzerinde farklı elektrolitler ve çeşitli elektrokimyasal hücreler içerisinde yıllardır çalışılmaktadır. Ancak literatürde belirtilen metal elektrotlar, indirgenme reaksiyonu için yüksek negatif potansiyellere ihtiyaç duymaktadır. Bundan dolayı çalışma grubumuz tarafından hazırlanan polimer-metal elektrokatalizörler ile düşük potansiyellerde CO<sub>2</sub> dönüşümü gerçekleştirilmiştir [4].

**Amac:** Düşük potansiyellerdeki (<-2.0 V) CO<sub>2</sub> indirgenmesinde reaksiyon mekanizmasının, oluşan hidrojen atomlarının (H<sub>ad</sub>) karbondioksit üzerine transferiyle gerçekleştiği (hidrojenasyon) önerisi bulunmaktadır.

Ancak, örneğin yalın-Pt elektrot kullanıldığında CO<sub>2</sub> indirgenmezken Pt yüzeyi polianilinle kaplandığında indirgenme yüksek faradaik verimle gerçekleşmektedir. Bu durumda akla gelen soru “metal elektrot yüzeyindeki polimer filminin rolü nedir?” olmaktadır. Bu sorunun cevabını bulmak üzere polimer filmin **metal desteği olmaksızın** saf faz olarak kullanılması ve CO<sub>2</sub>'in indirgenme mekanizmasında bahsedilen hidrojen çıkışının direkt polimer yüzeyinde incelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, tez kapsamında CO<sub>2</sub>'in indirgenmesine ilişkin literatürdeki mevcut çalışmalar detaylı bir şekilde özetlenecek, mekanizmalar tartışılacak, iletken bir polimerin, metal yüzeyinde kaplı olmadan, negatif potansiyellerde hidrojen çıkarabilme özelliğinin olup olmadığı tespit edilecektir. Metal desteksiz bir iletken polimer elektrodun hidrojen çıkışı yapabilmesi durumunda CO<sub>2</sub>'in indirgenmesindeki polimer filmlerinin rolü tartışılacaktır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1.GENEL BİLGİLER

#### 2.1.1.Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri

##### 2.1.1.1.Potansiyel tarama prensibi ve dönüşümlü voltametri

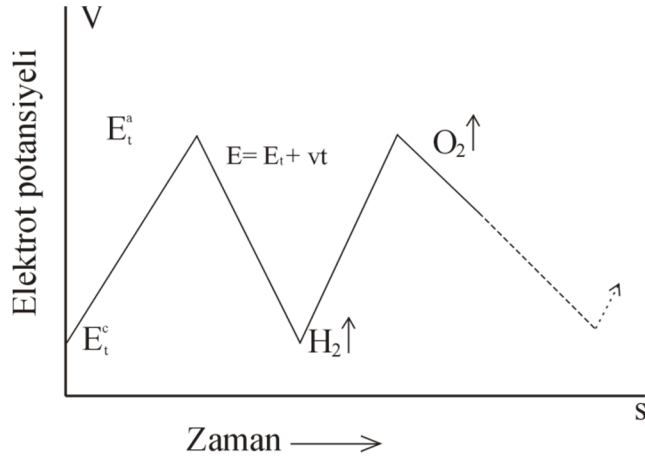
Elektrokimyasal deneylerde en çok kullanılan potansiyel değişimi doğrusal dalga formudur. Burada, potansiyel zamanın fonksiyonu olarak sürekli değişir. Potansiyelin zamanla değişme hızı *tarama hızı* ( $v$ ) olarak ifade edilir. Bu dalga formunun kullanıldığı en basit teknik lineer tarama voltametrisidir. Potansiyel aralığı tek yönde taranır; başlangıç potansiyelinde başlar, bitiş potansiyelinde sonlandırılır. Bu nedenle zamanla lineer olarak artan potansiyel eğrisi elde edilir [23].

Dönüşümlü voltametride ise, buna ek olarak, potansiyel belli bir değere ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir ve başlangıç veya daha ötede bir potansiyele kadar sürdürülür. Bu işlemler sonucunda dalga formu genellikle eşkenar üçgen olarak ortaya çıkar. Genel olarak bu tarama başlangıç potansiyeli ( $E_i$ ), değişme potansiyeli ( $E_{sw}$ ), bitiş potansiyeli ( $E_f$ ) ve tarama hızıyla ( $v, V/s$ ) tanımlanır (Şekil 2.1). Zamanın fonksiyonu olarak potansiyel;

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{ileri tarama}) \quad (2.1)$$

$$E = E_{sw} \pm vt \quad (\text{geri tarama}) \quad (2.2)$$

olarak ifade edilebilir. İkinci bir potansiyelin olduğu daha karmaşık taramalarda mümkündür.



Şekil 2.1. Dönüşümlü Voltametriye göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı

Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözeltiliye daldırılmış elektroda potansiyel döngünün uygulanması sonucunda oluşan akımı ölçmeyi gerektirir. Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman, standart indirgenme potansiyel değerine yaklaşıncaya madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve buna bağlı olarak da akım azalmaya başlar. Dönüşümlü voltametrde elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.

Çalışılan potansiyel aralığı ve tarama hızı değiştirilerek bu piklerin belirmesi ve kaybolması, pik potansiyellerinin tarama hızına bağımlılığı saptanarak, elektrot tepkimesiyle eşleşmiş (couple) homojen tepkimelerin varlığı ve adsorpsiyon gibi diğer olaylar da tanımlanabilir. Ayrıca ardışık taramalar kaydedilerek ve döngüler arasındaki farklanmalardan yararlanarak da elektrot tepkime mekanizmalarına ilişkin ipuçları da elde edilebilir [24].

### 2.1.1.2 İmpedans spektroskopisi

Kütle taşınımı, kimyasal reaksiyon, elektron transferi vb. elektrokimyasal reaksiyon basamakları, potansiyelde bir düşüşe neden olurlar. Hücreden doğru akım geçiyorsa, bu düşüş  $R_E$  (elektrolit) veya  $R_D$  (elektron transferi) dirençleriyle ifade edilmektedir. Hücreden alternatif akım geçtiği takdirde  $R_E$  gibi ohmik dirençler, kompleks veya frekansa bağlı dirençlere dönüşmektedirler. Bu gibi frekansa bağlı dirençler “impedans” olarak adlandırılmaktadır [25].

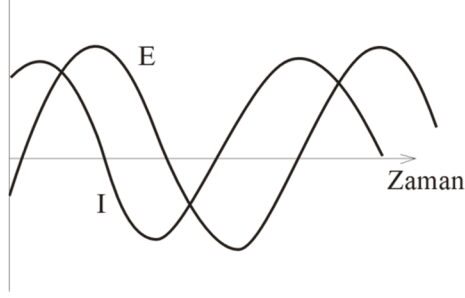
Doğru akım devrelerinde (frekans 0 Hz) resistans Ohm yasası ile ifade edilmektedir.

$$E = I.R \quad (2.3)$$

Ohm Yasası kullanılarak devreye uygulanan doğru potansiyel ve geçen akım ölçülerek resistans hesaplanabilir. Potansiyel volt (V), akım amper (A) ve resistans ohm ( $\Omega$ ) birimindedir. Bir doğru akım devresinde akıma yalnızca resistör direnç gösterir. Alternatif akım devrelerinde frekans 0'dan farklı olduğundan eşitlik aşağıdaki şekilde değişir.

$$E = I.Z \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'de olduğu gibi E ve I, sırası ile potansiyeli ve akımı ifade etmektedir. İmpedans olarak adlandırılan Z alternatif akım devresinin direncidir ve birimi Ohm( $\Omega$ ) dur. Alternatif akım geçen bir sistemde potansiyel ve akım gibi periyodik fonksiyonlar  $A_o e^{i\omega t} = A_o (\cos \omega t + i \sin \omega t)$  şeklinde ifade edilmektedir. i, kompleks sayı olan  $\sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  şeklinde açısal frekanstır. Sisteme sinüs şeklindeki potansiyelin verilmesi sonucu elektrotlarda kısmi stasyonere denge kurulur. Elektrotdan geçen akım,  $j = j_{mak} e^{i\omega t}$  şeklinde gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Sisteme gönderilen dalga şeklindeki alternatif akım ve potansiyel

### Eşdeğer devre elemanları

Spektroskopik ölçümlerden elde edilen datalar eşdeğer devrelerin simülasyonu ile analiz edilirler. Bu devre elemanları elektrik devrelerindeki gibi dirençler, kapasitörler ve indüktörlerdir. Çizelge 2.1’de bu devre elemanları ve impedans eşitlikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Eşdeğer devre elemanları için İmpedans Eşitlikleri

Eşdeğer Devre Elemanları	İmpedans
R (Direnç)	$R$
C (Kapasitör)	$1/j\omega C$
W (Difüzyon İmpedansı)	$\sigma(\omega)^{-1/2}(1-j)\tanh(\delta(j\omega/D)^{1/2})$
CPE (Sabit Faz Elementi)	$A(j\omega)^\alpha$

Çizelge 2.1’ den görüldüğü üzere dirençte hayali kesim 0’a eşittir. Direnç için impedans frekanstan bağımsızdır. Kapasitörün impedansı reel kesime sahip değildir. İmpedansın hayali kesimi, kapasitansın ve frekansın bir fonksiyonudur. Frekansın artması ile kapasitörün impedansı düşmektedir. Üçüncü element olan indüktörün impedansı da kapasitör gibi sadece hayali kesimden oluşmaktadır. Frekansın artması ile indüktörün impedansı da artmaktadır.

Elemanların kombine edilmesi ile elde edilen devrenin toplam impedansı devre elemanlarının impedans değerlerinin toplamı ile hesaplanır. İki devre elemanı seri bağlıysa toplam impedans

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (2.5)$$

şeklindedir. Devre elemanları paralel bağlıysa bu eşitlik

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad \text{halini alır.} \quad (2.6)$$

Devredeki toplam impedans; resistörlerin, kapasitörlerin ve indüktörlerin elektron akışına toplam direncidir. Kapasitörlerin devrede oluşturdukları dirence kapasitif reaktans, indüktörlerin devrede oluşturdukları dirence de indüktif reaktans adı verilmiştir. X ile sembolize edilen reaktansın birimi Ohm ( $\Omega$ ) dur [25].

### *Elektrolitik direnç*

Elektrokimyasal bir hücrenin impedansında çözelti direnci önemli bir parametredir. Modern üç elektrotlu potansiyostatlar, karşı elektrot ile referans elektrot arasındaki elektrolitik direnci telafi etmektedir. Ancak çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında oluşan elektrolitik direnç hesaplamalarda ihmal edilemez. İyonik çözeltilerin dirençleri, iyon tipine, konsantrasyona, sıcaklığa ve akımın geçtiği ya da taşındığı elektrolit alanının geometrisine bağlıdır.

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (2.7)$$

$\rho$ , çözeltinin direnç sabitini,  $l$ , elektrotlar arasındaki mesafeyi  $A$ , alanı ifade etmektedir. Çözelti direncinin hesaplanmasında daha çok 'k' çözeltinin iletkenlik sabiti kullanılmaktadır.

$$R = \frac{l}{kA} \quad (2.8)$$

### *Çift faz kapasitansı*

Elektrot ve elektrolit arasında bir elektriksel çift faz tabakası mevcuttur. Bu tabaka elektrot yüzeyine tutunmuş olan elektrolit içerisindeki iyonlardan oluşmaktadır. Elektrot içindeki yükler ve iyonların yükleri Angstrong düzeyinde birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu nedenle tabaka tıpkı bir kapasitör formundadır. Elektrolit içerisindeki elektrodun kapasitansı, yaklaşık olarak  $\text{cm}^2$  ye  $30\mu\text{F}$ 'dır.

Çift faz tabakası için kapasitans değerleri, elektrot potansiyeli, sıcaklık, konsantrasyon, iyon türü, oksit tabakaları, adsorpsiyon gibi bazı parametrelere bağlı olarak değişmektedir.

### *Yük transfer direnci*

Kinetik kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlarda ortaya çıkan bir başka direnç de yük transfer direncidir. Elektrolit ile temasta olan bir metal ( $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$ ) elektrolit içerisinde çözünür. Yük transfer tepkimesinin hızı reaksiyona, sıcaklığa, konsantrasyona ve uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir. Potansiyel ile akım arasında

$$i = i_o \left[ \frac{c_o}{c_r} e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - \frac{c_r}{c_o} e^{-\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right)} \right] \quad (2.9)$$

eşitliğince bir ilişki vardır. Elektrolitin derinliklerindeki madde konsantrasyonun, elektrot yüzeyindeki madde konsantrasyonuna eşit olduğu durumda yukarıdaki denklem

$$i = i_o \left[ e^{\left( \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right)} - e^{-\left( \frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right)} \right] \quad (2.10)$$

halini alır. Denklem Butler-Volmer eşitliği olarak da bilinmektedir. Polarizasyonun yük transfer kinetiğine bağlı olduğu durumlar için uygulanabilir. Aşırı gerilimin çok düşük olduğu ve sistemin denge durumunda yük transfer direnci

$$R_{ct} = \left( \frac{RT}{n F i_o} \right) \quad (2.11)$$

ile ifade edilmektedir. Yük transfer direnci bilindiği takdirde bu eşitlikten değişim akım yoğunluğu hesaplanabilmektedir.

#### *Difüzyon impedansı*

Difüzyon engeli, elektrokimyasal bir tepkime için, Warburg impedansı olarak adlandırılan farklı bir direnç yaratmaktadır. Warburg impedansı frekansa bağlı olarak değişmektedir.

$$Z = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - j) \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12 gereğince hesaplanan impedans değerinin, yüksek frekans değerlerinde düşük olduğu, düşük frekans değerlerinde arttığı görülebilmektedir. Warburg sabitinin,  $\sigma$ , açılımı

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{c_o \sqrt{D_o}} + \frac{1}{c_r \sqrt{D_r}} \right) \quad (2.13)$$

şeklinindedir. D, difüzyon sabiti, A, elektrodun yüzey alanı, n, transfer edilen elektron sayısı ve c, difüzlenen maddenin konsantrasyonudur. Warburg impedansının bu

şekli, sadece difüzyon tabakası kalınlığının sınırsız olduğu kabul edildiğinde geçerlidir. Difüzyon tabakası sınırlı olduğunda düşük frekanslardaki impedans

$$Z_o = \sigma(\omega)^{-1/2} (1-j) \tanh\left(\delta(j\omega/D)^{1/2}\right) \quad (2.14)$$

halini almaktadır. Difüzyon tabakası kalınlığı,  $\delta$  ve difüzyon sabiti,  $D$  dir.

Bu eşitlikten sonlu Warburg impedansı hesaplanmaktadır. Frekans sonsuza giderken ve difüzyon tabakası kalınlığı sınırsız olduğunda eşitlik sadeleşir ve sınırsız Warburg impedansını verir.

#### *Sabit faz elementi*

İmpedans ölçümleri sırasında kapasitörler idealden sapmalar gösterebilirler ve sabit faz elementi gibi davranırlar. Bir kapasitörün impedansı

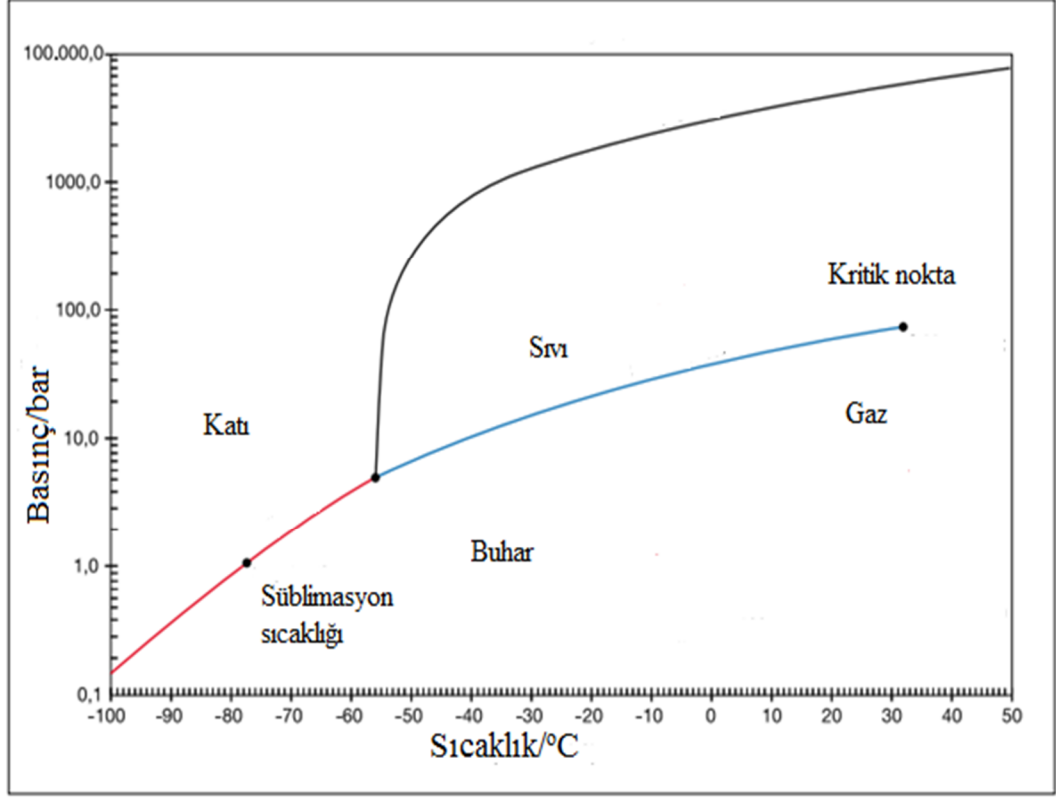
$$Z = A(j\omega)^\alpha \quad (2.15)$$

şeklinde hesaplanabilmektedir.  $A$ , kapasitansın tersidir,  $\alpha$  sabitinin 1'e eşit olduğu durumlarda eşitlik ideal bir kapasitör gibi davranırken  $\alpha$ 'nın 1'den küçük olduğu durumlarda eşitlik sabit faz elementi halini almaktadır. Çift faz kapasitansları, polimer filmlere ait kapasitanslar çoğu zaman idealden sapmalar göstermektedirler ve sabit faz elementi gibi davranmaktadırlar [25].

#### 2.1.2. Karbondioksitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Karbondioksit, renksiz, kokusuz ve havadan ağır bir gazdır. Atmosferde serbest halde bulunan karbondioksit, bitkilerin ve hayvanların yaşam döngüsünde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca fosil yakıtlarının ve diğer karbon bileşiklerinin yanması, organik bileşiklerinin fermantasyonu ile karbondioksit emisyonları açığa çıkmaktadır [1].

Normal koşullarda gaz halinde olan karbondioksit, belirli şartlarda katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilir. Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde karbondioksitin faz dönüşümü Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. CO<sub>2</sub>'in faz diyagramı [26]

Karbondioksit, 5.16 bar'dan daha düşük basınçlarda sıvı halde değildir. 1,013 bar basınçta ve -78 °C'nin altındaki sıcaklıklarda katı halde bulunur. Daha yüksek sıcaklıklarda katı halden direk gaz hale geçerek süblimleşir ve katı hali kuru buz adını alır [1]. Çizelge 2.2'de karbondioksitin diğer fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Karbondioksitin fiziksel özellikleri [26].

Molekül formülü	CO <sub>2</sub>
Molekül ağırlığı	44.01 g/mol
Kritik sıcaklık	31.1°C
Kritik basınç	73.9 bar
Kritik yoğunluk	467 kgm <sup>-3</sup>
Üçlü nokta sıcaklığı(5.18 bar)	-56.5°C
Süblimasyon sıcaklığı(1.013 bar)	-78.5
<i>Gaz fazı için;</i>	
Gaz yoğunluğu(1.013 bar, -78.5°C'de)	2.814 kgm <sup>-3</sup>
C <sub>p</sub> (0°C'de , 1.013 bar'da)	0.0364 kJ(mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
C <sub>v</sub> (0°C'de , 1.013 bar'da)	0.0278 kJ(mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Viskozite(0°C'de, 1.013 bar'da)	13.72µN.s m <sup>-2</sup>
Termal iletkenlik	14.65mW
<i>Sıvı faz için;</i>	
Buhar basıncı (20°C)	58.5 bar
Sıvı yoğunluğu (-20°C'de ve 19.7 bar)	1032 kgm <sup>-3</sup>
Viskozite (0°C'de ,1.013 bar'da)	99 µN.s m <sup>-2</sup>
<i>Katı faz için;</i>	
Donma noktasındaki yoğunluğu	1562 kgm <sup>-3</sup>
Buharlaştırma ısısı(1.013 bar'da, -78.5°C'de)	571.1kJ kg <sup>-1</sup>

Karbondioksitin farklı çözücülerdeki çözünürlüğü Çizelge 2.3’de verilmiştir. Karbondioksit en iyi asetonitrilde çözünürken, karbondioksitin sudaki çözünürlüğü çok düşüktür.

Çizelge 2.3. 25 °C’de karbondioksitin farklı çözücülerdeki çözünürlüğü [27].

Çözücü	Konsantrasyon (M)
Su	0.033
Metanol	0.06
THF	0.205±0.008
Asetonitril	0.279±0.008
DMF	0.199±0.006
DMSO	0.138±0.003

Karbondioksitin suda çözünmesi ile zayıf bir asit olan karbonik asit (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) meydana gelir. Karbonik asit, hidrojen karbonat (M<sup>I</sup>HCO<sub>3</sub>) ve karbonat (M<sup>II</sup>CO<sub>3</sub>) verecek şekilde reaksiyona girebilir. Bütün hidrojen karbonatlar suda çözünürler ve ısıtıldıklarında CO<sub>2</sub> verirler [1].

Karbondioksit aynı zamanda çeşitli hidrokarbonlar ve karbonun kendisiyle yüksek sıcaklıklarda, katalitik olarak indirgenebilir. Karbondioksit, hemen hemen bütün karbonlu yakıtların son ürünüdür ve genellikle CO üretim metodu olarak kullanılır.



Karbondioksit karbonun yükseltgenme basamağındaki en son ürün olmakla birlikte, oda koşullarında reaksiyona girme yatkınlığı zayıftır. Ancak karbondioksit gazının yüksek sıcaklık, ultraviyole ışık ve elektrik enerjisi gibi etkiler ile parçalanması sonucu CO ve O<sub>2</sub> açığa çıkmaktadır [1].



Karbondioksit birçok yolla indirgenebilmektedir. Fakat en yaygın reaksiyon karbondioksitin H<sub>2</sub> ile reaksiyona girmesi CO ve H<sub>2</sub>O oluşturmaktadır.



Son yıllarda karbon içeren fosil yakıtları enerji kaynağı olarak tüm dünyada kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak atmosferdeki karbondioksit emisyon miktarı endüstri devriminden önce 278 ppm iken, şuanda bu değer 378 ppm'dir [28]. Bu artışın sera gazı etkisine neden olduğu ve böylece küresel ısınmaya etki ettiği iddia edilmektedir. Her ne kadar atmosferdeki karbondioksit, yeşil bitkiler tarafından fotosentez olayında kullanılıyor ve litosfer yüzeyinde suda çözünüyorsa da, gitgide artan karbondioksit salınımı insanlar ve çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır.

Fotosentez CO<sub>2</sub>'in indirgenmesinde etkili bir doğa olayıdır. Atmosferde bulunan karbondioksit bitki yapraklarınca absorplanarak güneş ışığının enerjisi ve klorofil katalizörlüğünde su ile tepkimeye girerek bitkiler tarafından kullanılabilir ürüne dönüşmektedir.



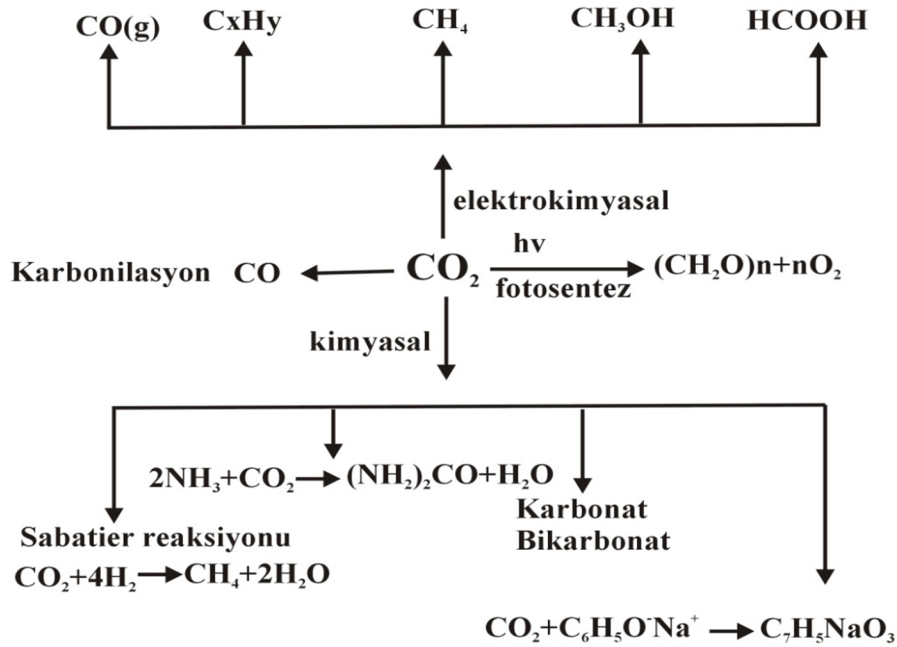
Fotosentezle atmosferdeki karbondioksitin sadece %20'lik kısmı tüketilmekte, bu nedenle artan riske çözüm olamamaktadır. Ayrıca reaksiyon hızının yavaş olması ve reaksiyon sürekliliğinin olmaması araştırmacıların fotosentez şartlarını laboratuvar ortamına taşımalarına neden olmuştur.

### 2.1.3. Karbondioksitin İndirgenmesi

Karbondioksitin etkin bir şekilde indirgenebilmesi için birtakım unsurlar vardır. Bunlar; reaksiyon için gerekli enerjinin mümkün olduğu kadar düşük olması, reaksiyon hızının ve CO<sub>2</sub> dönüşüm veriminin yüksek ve ürünlerin enerji dönüşümünde kullanılabilir olması şeklinde sıralanmaktadır [3].

Karbondioksitin indirgenmesi ve kullanılabilir ürünlere dönüştürülmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler kimyasal, radyokimyasal, termokimyasal, fotokimyasal, biyokimyasal ve elektrokimyasal olarak sıralanabilir. Bu yöntemlerden kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal indirgenme en çok ilgi gören yöntemlerdir [29].

Kullanılan yönteme göre, karbondioksitin indirgenmesi sonucu elde edilecek ürünler Şekil 2.4'de belirtilmiştir. Elde edilen indirgenme ürünlerinin kullanılan yönteme göre farklılık gösterdiği görülmektedir.



Şekil 2.4. Literatürde karbondioksitin dönüşüm yöntemleri için derlenen tablo [29].

Karbondioksitin fotokatalitik indirgenmesi ve hidrojenasyonu literatürde endüstriyel ölçekte ürün oluşumuna yönelik olduğundan sıkça çalışılmaktadır. Ancak bu yöntemde yüksek sıcaklık ve basıncın gerekli olduğu unutulmamalıdır [30].

Choi ve ark., demir içeren katalizörler ile karbondioksitin hidrojenasyonunu üç farklı reaktör içinde 275-325 °C sıcaklıkları arasında incelemiştir. Çalışma

sonucunda demir katalizörü içeren akışkan yataklı ve sıvı yataklı reaktörlerin karbondioksitin hidrojenasyonunda sabit yataklı reaktörlere alternatif olarak kullanılabilmesi ve bu reaktörlerde ürün seçiciliği ve karbondioksit dönüşümünün belirgin biçimde arttığı belirtilmiştir. Hazırlanan reaktörler arasında Fe-Cu-Al-K katalizörünün aktivitesinin en yüksek olduğu belirtilmiştir. Oluşan ürünler C-1/C-5 arasında değişen sıvı ve gaz hidrokarbonlar olarak bildirilmiştir [31].

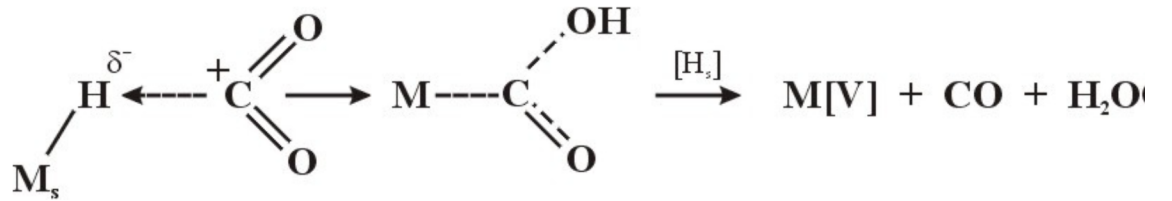
Riedel ve ark., Fischer Tropsch yöntemi ile CO, CO<sub>2</sub> ve CO-CO<sub>2</sub> karışımı hidrojenasyonunu Co-MnO-SiO<sub>2</sub>-Pt ve Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu-K katalizörleri ile sabit yataklı reaktörde incelemiştir. Fischer Tropsch yönteminde Co katalizöründe CO<sub>2</sub> dönüşümünü gerçekleştirmediği bilinmektedir. Fakat bu çalışmada Co'ın modifiye edilmesinden sonra ortamdaki karbon miktarının %10'dan %95'e çıkarılması ile bu katalizörde metan oluşumunun gözlemlendiği açıklanmıştır. Diğer taraftan demir bazlı modifiye elektrotlar için elde edilen sonuçlar Çizelge 2.4'de verilmiştir [32].

Çizelge 2.4. Demir bazlı modifiye elektrotlar ile, 573 K, 1.01 MPa şartlarda CO<sub>2</sub>'in hidrojenasyonu

Katalizör	CO <sub>2</sub> dönüşümü(%)	Ürünler(%)	
		CO	HC
FeSiO <sub>2</sub>	6.9	4.9	2.0
Fe/TiO <sub>2</sub>	11.5	4.1	4.7
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.8	2.6	20.2
Fe-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.4	12.3	18.1
Fe/HY	10.1	3.0	7.1
Fe/LiY	17.2	7.6	9.6
Fe/NaY	20.8	6.1	14.7
Fe-KY	17.9	5.6	12.3
Fe/RbY	17.2	5.4	11.8

Y: Li, Na, K, Rb alkali iyonlarının zeolitleri

Tsodikov ve ark., karbondioksitin hidrojenasyonu için  $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}$  intermetalik katalizörü,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü ve bu iki materyali karıştırarak hazırladıkları katalizör ile incelemişlerdir. Çalışmada hidrojenin metalik katalizör üzerinde iki şekilde adsorbe olduğu belirtilmiştir. Ar atmosferinde  $430\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sisteme gönderilen hidrojenin metal yapısına tam olarak katılmaması ile zayıf metal-hidrojen bağı ve  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sisteme gönderilen hidrojenin tamamının metal yapısına katılması ile kuvvetli metal-hidrojen bağı oluşmuştur. Karbondioksit atmosferinde (10-12 atm)  $350\text{-}430\text{ }^\circ\text{C}$  arasında karbondioksitin seçici olarak karbonmonoksit indirgenmesi ve kuvvetli M-H bağının reaksiyona katıldığı belirtilmiştir. Çalışma sonucunda CO oluşumu için verimin %80-99 arasında değiştiği ve  $\text{CO}_2$  dönüşümünün %50-70 arasında olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar karbondioksitin seçici olarak karbonmonoksit dönüşümü için Şekil 2.5'deki mekanizmayı önermişlerdir [33].



M: Metal hidrid, [V]: Hidrojen boşluğu

Şekil 2.5. Tsodikov ve ark.  $\text{CO}_2$ 'in metal katalizörleri üzerinde indirgenmesi için önerdiği mekanizma[33].

Şekil.2.5'de metal yüzeyinde adsorplanmış hidrojenin  $\text{CO}_2$ 'in indirgenmesine katılması ile metal yüzeyinde oluşan boşluk M[V] ile belirtilmiştir. Araştırmacılar yüzeydeki bütün adsorbe atomların indirgenme reaksiyonuna katıldığını belirtmişlerdir [33].

Wang ve ark., sabit yataklı reaktörde  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}/\text{Zr}$  katalizörünü kullanarak  $\text{CO}_2$ 'in hidrojenasyonu ile metanol sentezini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon üzerine basınç ve sıcaklık etkisini incelemişler ve  $523\text{ K}$  sıcaklığında ve  $5\text{ MPa}$  basınçta metanol için elde edilen optimum faradaik verimin %36 olduğunu bildirmişlerdir [34].

Kapusta ve Hackerman, CO<sub>2</sub>'in fotokimyasal indirgenme reaksiyonunu Sn ve In elektrotlarını kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Elektrolit olarak 0.95 M KCl ve 0.05 M NaHCO<sub>3</sub> çözelti karışımı kullanılmıştır. Deneyler 1 atm basınçta ve 23 °C'de, H-tipi hücrede yapılmış, elektrotların ışıklandırılması hücrede bulunan kuvarz bir pencere ile sağlanmıştır. Araştırmacılar karbondioksitin indirgenmesi sonucu ana ürün olarak HCOO<sup>-</sup> elde ettiklerini belirtmişlerdir [35].

Guan ve ark; CO<sub>2</sub>'in indirgenmesini fotokimyasal yöntemle, kimyasal olarak hazırladıkları Pt/K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> ve Fe-Cu-K/DAY katalizörü ve bunların karışımı sonucu elde ettikleri hibrid katalizörler ile incelemiştir. Reaksiyon su+CO<sub>2</sub> karışımı içerisinde, Xe ve Hg lambaları varlığında gerçekleştirilmiştir. Demir bazlı katalizör ve Hg lambası varlığında gerçekleştirilen indirgenme sonucunda hiç bir ürün elde edilmezken; Pt bazlı katalizör ve hibrid katalizörler varlığında indirgenme sonucu elde edilen ürünlerin H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, HCHO ve HCOOH olduğu bildirilmiştir. Ayrıca reaksiyon farklı aylarda Xe ve Hg lambaları olmaksızın güneş ışığıyla (dolayısıyla farklı sıcaklıklarda) gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın artışına bağlı olarak ürün veriminin lambalar varlığında gerçekleştirilen indirgenme sonucu elde edilen ürün verimlerine kıyasla neredeyse iki kat arttığı kaydedilmiştir [36].

Fotosensitif yarıiletken metal tozlarının su ortamına eklenmesi ile karbondioksitin fotokimyasal olarak indirgenmesi birçok araştırma grubu tarafından incelenmiştir. Uzun bir süre bu çalışmalar oda sıcaklığında ve atmosfer basıncı altında gerçekleştirilmiştir. CO<sub>2</sub>'in bu şartlardaki düşük çözünürlüğünden dolayı su içerisindeki konsantrasyonu da azalmaktadır. Diğer taraftan CO<sub>2</sub>'in indirgenme reaksiyonu ile hidrojen oluşumu yarışmalı olarak yürümekte buna bağlı olarak da ürün seçiciliği azalmaktadır. Araştırmacılar bu sorunu gidermek üzere yüksek basınçta çalışarak CO<sub>2</sub>'in su içerisindeki çözünürlüğünü arttırmayı hedeflemişlerdir. Sonuç olarak su formundaki CO<sub>2</sub>'i çözelti ortamı olarak kullanabileceklerini belirtmişlerdir. Ancak su fazındaki CO<sub>2</sub>'in polar olmaması ve elektriksel iletkenliği sağlamıyor oluşu CO<sub>2</sub>'in bu şartlarda elektrokimyasal ve fotokimyasal indirgenmesi için destek tuza ihtiyaç olduğunu göstermiştir [37].

Kaneco ve ark., karbondioksitin fotokimyasal indirgenmesini  $\text{TiO}_2$  tozunu kullanarak sulu  $\text{CO}_2$  ortamında incelemişlerdir. Araştırmacılar deneylerini paslanmaz çelik hücre içerisinde 6,5 MPa basınçta ve 293 K sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri tek ürünün formik asit olduğunu bildirmişlerdir [37].

Watanebe,  $\text{CO}_2$ 'in metana ve metanole dönüşümünü fotokimyasal olarak, 5 °C sıcaklıkta, 25-35  $\text{kg/cm}^2$  basınç aralığında, 75 W'luk Xe lambası ile incelemiştir. Araştırmacı fotokatalizör olarak  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  ve  $\text{ZnO}$  kullanarak indirgenme reaksiyonunu su ortamında gerçekleştirmiştir.  $\text{ZnO}$  fotokatalizörü ile gerçekleştiren dönüşüm veriminin %6 olduğu, diğer fotokatalizörler varlığında metanol oluşmadığı bildirilmiştir [38].

Wu ve ark., karbondioksitin hidrokarbonlara dönüşümü için güneş ışığı kullanımının yenilenebilir enerji üretimi için en iyi yol olduğunu belirtmişlerdir. Wu ve ark., karbondioksitin su ile gaz fazında fotokatalitik tepkimesini optik fiberler üzerine kapladıkları  $\text{Cu-Fe/TiO}_2$  katalizörünü kullanarak incelemişlerdir. UV ışığının içinden geçebildiği reaktöre monte edilen katalizör kaplı optik fiberlerin yüzeyinde fotokatalitik indirgenme sonucu metan ve etilen oluşumunun gözlemlendiği belirtilmiştir. Demirin ko-dopant olarak kullanıldığı  $\text{Cu/TiO}_2$  katalizörü üzerinde etilen oluşum enerji verimi %0.016 olarak verilirken,  $\text{Cu/TiO}_2$  katalizöründe metan oluşumunun daha baskın olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar cam yüzeylere kaplı katalizörler üzerinden etilen oluşumu ile kıyaslandığında optik fiber üzerindeki etilen oluşumunun daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [39].

Dey ve ark., karbondioksitin metana indirgenmesini, 350 nm dalga boylu ışık kullanılarak,  $\text{TiO}_2$  foto-katalizörü (%0,1 kütle/hacim) içeren  $\text{CO}_2$  ile doyurulmuş sulu çözelti içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Metan oluşum hızının 2-propanol varlığında arttığı belirtilen çalışmada, ayrıca, metanolün  $\text{N}_2$  gazı varlığında fotokatalitik indirgenmesi de denenmiş ancak metan oluşumunun gözlenmediği belirtilmiştir. Metanolün fotolizi sonucu ana ürün olarak  $60 \times 10^{-8}$  mol ile  $200 \times 10^{-8}$  mol arasında değişen miktarlarda  $\text{CO}_2$  elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu sonuçtan yola çıkarak araştırmacılar karbondioksitten metan oluşumunun metanol ara ürünü

üzerinden gerçekleşmediğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar 0.5M 2-propanol içeren CO<sub>2</sub>'li ortamda TiO<sub>2</sub> üzerinde 10 saat süre ile yaptıkları fotolizler sonucunda 29,7 ×10<sup>-8</sup> mol metan elde etmişlerdir [40].

### 2.1.3.1 Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi

Karbondioksit molekülü, oksijen atomlarının zayıf Lewis bazı, karbon atomunun da elektrofilik özellik gösterdiği, lineer bir yapıda olup, çok karardır. Karbondioksitin reaksiyonları genellikle karbon atomu üzerine nükleofilik katılma ile gerçekleşir ve bu reaksiyonlar O-C-O bağının bükülmesine neden olur [41]. Karbondioksitin indirgenme reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Beklenildiği gibi karbondioksitin indirgenmesinde rol alan elektron sayısı arttıkça indirgenme potansiyelleri de daha düşük negatif değerler almaktadır. Diğer taraftan karbondioksitin tek elektron ile indirgendiği mekanizmada (CO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)indirgenme potansiyeli -2.21 V'tur (SCE) [41].

Elektrokimyasal yöntemde indirgenme reaksiyonu için yüksek sıcaklık ve yüksek vakum şartlarının aranmaması ve bundan dolayı yöntemin maliyetinin düşük olması [42], ayrıca kullanılan elektroda bağlı olarak ürün seçiciliğinin değişmesi araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmüştür.

### 2.1.3.2. Karbondioksitin metal elektrotlarda indirgenmesi

Karbondioksit, termodinamiksel olarak son derece kararlı bir karbon bileşiğidir. Aynı zamanda karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgendiği bilinmektedir. Bahsedilen indirgenme mekanizması adsorbe karbondioksit radikal anyonunun oluşması ile başlamaktadır [43].



Bu reaksiyonda adsorbe radikal anyonunun oluşumu elektrolite, pH'ya, elektrot potansiyeline, elektroliti karıştırma etkisine, CO<sub>2</sub> basıncına ve en önemlisi elektrot türüne bağlıdır [44]. Hori ve çalışma grubu sulu ortamda yaptıkları çalışma sonucunda sudan gelen protonun radikal anyon ile tepkimesi sonucu CO oluştuğunu bildirmişlerdir [45].



Aprotik çözücü ortamında bu reaksiyon;



şeklinindedir [46]. 2.26 ve 2.27'de verilen reaksiyonlardan karbondioksit indirgenmesi sonucu oluşacak ürünlerin protik ve aprotik ortama bağlı olarak değişeceği açıkça görülmektedir. Birçok araştırma grubu tarafından elektrolitin karbondioksitin indirgenmesine etkisi incelenmiştir.

*Elektrolit etkisi:*

Ohta ve ark; CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal olarak indirgemisini metanol bazlı destek elektrolit ortamında Ti, Fe, Ni, Pt, Ag, Au, Zn ve Sn elektrotları ile oda koşullarında gerçekleştirmişlerdir. Katolit olarak benzalkanyum klorür, anolit olarak da KHCO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Karbonmonoksit, metan ve etilen elde edilen

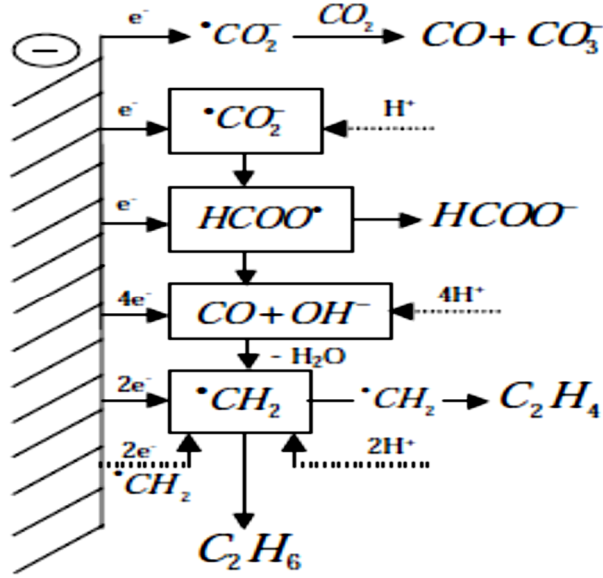
organik ürünler olarak sıralanmıştır. Ag elektrot başta olmak üzere Au, Zn ve Sn elektrotlarının CO eldesinde (elde edilen faradaik verim %71, 185 mmol) aktif olduğu belirtilmiştir. Ayrıca metan oluşumu için dokuz elektrodun da yaklaşık aynı aktiviteye sahip olduğu (faradaik verim; %2-3), etan ve etilenin ise düşük faradaik verimle sadece Ni elektrotta elde edildiği bildirilmiştir [47].

Kaneco ve ark., CO<sub>2</sub>'in indirgenmesini elektrokimyasal olarak, KOH/metanol bazlı elektrolit ortamında, kurşun elektrot yüzünde, normal koşullarda incelemiştir. CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi sonucu elde edilen ürünleri formik asit, karbonmonoksit ve metan olarak sıralamışlardır. Araştırmacılar formik asit oluşumunu -1,8 ile -2,5 V (Ag/AgCl) potansiyel aralığında gözlemlemiştir. Hidrojen oluşumunun CO<sub>2</sub> indirgenmesi ile yarışmalı olarak yürüdüğü sistemde H<sub>2</sub> için elde edilen faradaik verimin %3,5 olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak karbondioksit dönüşümünün hidrojen oluşumundan 22 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir [48].

Kaneco ve ark., diğer bir çalışmaları da CO<sub>2</sub>'in bakır elektrot üzerinde elektrokimyasal indirgenmesini ayrılmış üçlü hücrede 269 K'de sulu KHCO<sub>3</sub> elektrolitinde incelemiştir. Çalışmada elde edilen ana ürünleri metan, etilen ve formik asit olarak sıralanmıştır. Metan için maksimum akım verimi -2.0 V (Ag/AgCl) ve 269 K'de %44 olarak bildirilmiştir. Çalışmada hidrojen oluşum reaksiyonunun CO<sub>2</sub> indirgenmesi ile yarışmalı biçimde gerçekleştiği, ancak azalan sıcaklık ile beraber hidrojen oluşumunun yavaşladığı belirtilmiştir. Kaneco ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ayrıca CO<sub>2</sub> indirgenmesi için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir [49].



indirgenerek etan, etilen ve formik asit oluşturma reaksiyonunun mekanizması Şekil 2.7’de gösterilmiştir [27].



Şekil 2.7. Cu elektrot üzerinde metan, etilen formik asit oluşum mekanizması[27]

Köleli ve grubu, Pb ve Sn elektrotları kullanarak sabit yataklı hücrede sulu KHCO<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolitleri içinde karbondioksiti elektrokimyasal olarak indirgemişlerdir. Elektroliz sonrası çalışılan potansiyel aralığında her iki elektrot için de formik asit elde etmişlerdir. Formik asit için en yüksek akım verimi bikarbonat elektroliti içinde 30 dakikadan sonra -1.5 V’da (SCE), Pb elektrotta %95 olarak bulunmuş ve akım yoğunluğunun elektroliz süresince 4.4 mA/cm<sup>2</sup>’ye kadar yükseldiği bildirilmiştir [52].

Noda ve ark., farklı metal elektrotlar ile sabit potansiyelde yaptıkları elektrolizler sonrasında CO<sub>2</sub>’in elektrokimyasal indirgenmesi ile elde ettikleri ürünleri elektrot türüne göre sınıflandırmışlardır. Aşağıda verilen tabloda 0.1 M KHCO<sub>3</sub> sulu çözelti ortamında 298 K sıcaklığında -1.6V’da (Ag/AgCl) yapılan elektrolizler sonucu elde edilen ürünler ve bunlara ait faradaik verimler kullanılan elektroda göre Çizelge 2.5’de verilmiştir [53].

Çizelge 2.5. 0.1 M KHCO<sub>3</sub> çözelti ortamında, 298 K'de, -1.6 V'da (Ag/AgCl) yapılan elektrolizler sonucu elde edilen ürünler ve bunlara ait faradaik verimler [53].

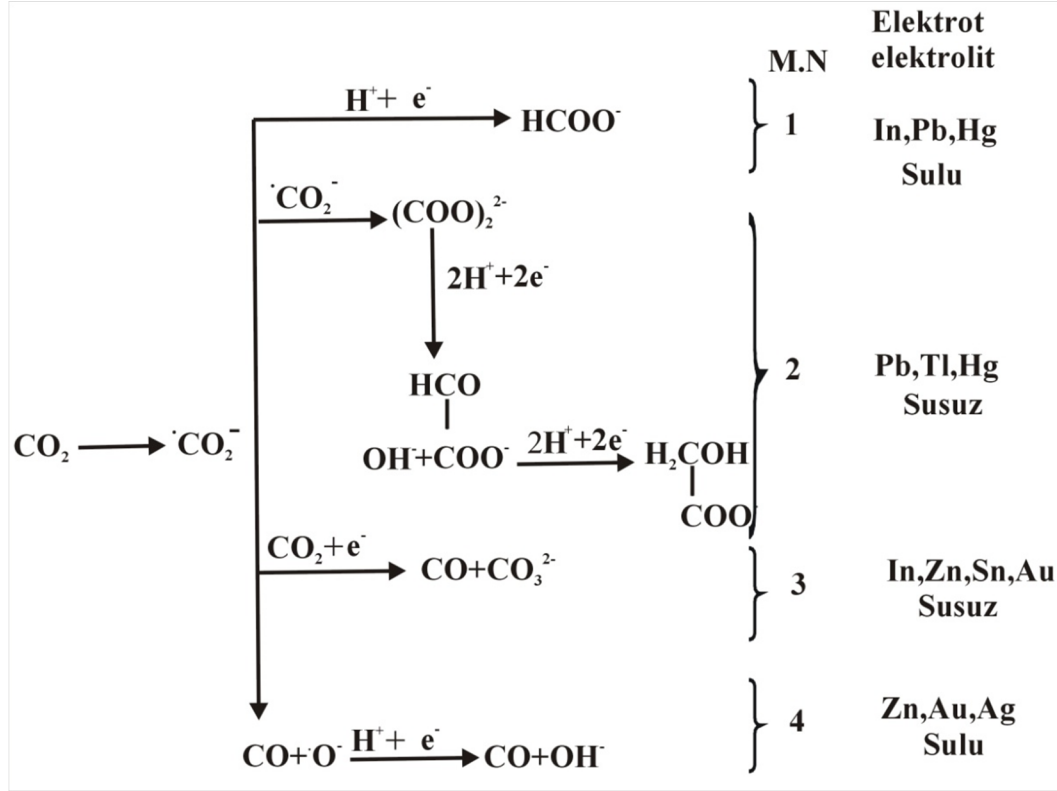
Grup	Elektrot	I (mAcm <sup>-2</sup> )	FARADAİK VERİM					
			HCOO <sup>-</sup>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
IVa	Ti	1.9	n	1.6	0.03	t	t	100
	V	4.4	n	1.1	0.03	t	t	86
	Nb	9.6	n	0.7	0.02	t	t	97
Va	Ta	3.2	n	0.9	0.04	t	t	90
VIa	Cr	20.48	n	n	0.07	t	0.01	99
	Mo	24.6	n	n	0.01	t	t	103
	W	21.9	n	1.9	0.06	t	0.01	104
VIIa	Re	b)	n	n	0.04	t	t	98
	Fe <sup>c)</sup>	15.8	n	n	0.09	t	0.03	104
	Co	23.0	n	n	0.26	0.03	0.10	102
	Ni	2.8	n	n	2.29	0.26	0.48	93
	Ru <sup>d)</sup>	10.2 <sup>e)</sup>	n	n	n	n	n	111
VIIIa	Pd	3.6	n	12.5	0.01	t	t	29
	Ir	b)	n	0.6	0.13	t	0.01	99
	Pt <sup>c)</sup>	3.2	n	n	0.03	t	0.01	99
	Cu	4.3	t	3.6	23.10	40.00	0.06	16
	Ag	1.5	n	64.7	0.03	t	t	28
	Au	41.3	6	15.8	n	n	n	86
Ib	Au <sup>f)</sup>	3.8	n	81.5	n	n	n	23
	Zn	0.6	20	39.6	t	t	t	40
	Cd	0.8	39	14.4	0.05	0.01	0.01	39
IIb	Hg	0.3	94	n	0.04	0.03	0.03	6
	Al	0.8	n	n	0.58	0.04	0.11	99
	Ga	4.5	n	5.9	t	n	n	91
IIIb	In	2.3	69	7.5	0.09	0.01	0.02	25
IVb	Sn	3.8	63	7.3	0.01	t	t	26
	Pb	0.4	50	3.4	0.05	t	t	41

a) n: ölçme sınırının altında t: <0.01 %b) ölçülemeyen değer c) katot potansiyeli -1.4 V (Ag/AgCl) d) katot potansiyeli -1.0 V (Ag/AgCl) e) Substrat yüzeyi baz alınarak elde edilen değer f) katot potansiyeli -1.25 V (Ag/AgCl).

In, Sn, Hg ve Pb elektrotları formik asit, Ag ve Au elektrotları CO, Cu elektrot hidrokarbon, aldehit ve alkollerin oluşumunda iyi katalitik etki gösterdiği, diğer taraftan Al, Ga, Grup A ve Pd hariç Grup VIII elektrotlarının CO<sub>2</sub> dönüşümünde çok iyi katalitik aktivite göstermediği bildirilmiştir [53].

Koshechko ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini Pt elektrot üzerinde, Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/DMF ortamında, benzil [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>] katalizörlüğünde incelemiştir. Çalışmada benzilin elektrokimyasal aktivasyonunun karbondioksitten daha kolay gerçekleştiği bildirilmiştir. Benzil ihtiva eden çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramlardan, benzil radikal anyonunun oluşum potansiyelinin karbondioksitli ortamda, daha negatif potansiyellere kaydığı, artan karbondioksit miktarı ile katodik pik akımının da arttığı belirtilmiştir. Ayrıca -1.2 V'da (Ag/AgCl) yapılan elektrolizler sonucu karbondioksitten %80 verimle oksalik asit elde edildiği bildirilmiştir. Araştırmacılar benzil içermeyen elektrolitte -1.2 V'da elektrolizler yapmış ancak herhangi bir ara ürün oluşumu gözlememiştir. Çalışmada benzil radikal anyonundan CO<sub>2</sub> molekülüne elektron aktarımı ile CO<sub>2</sub><sup>-</sup>radikalinin oluştuğu belirtilmiştir [54].

Ikeda ve ark., CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin seçiciliğini araştırmak üzere sulu (0.1 M TEAP/H<sub>2</sub>O) ve susuz ortamlarda (0.1 M TEAP/PC) farklı metal elektrotlar kullanmışlardır. Araştırmacılar metal katalizörleri CO<sub>2</sub>'in indirgenmesinde elde edilen ürünün seçiciliğine göre üç gruba ayırmışlardır. In, Pb ve Hg elektrotlarının sulu elektrolit ortamında CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi ile elde edilen ürünlerden formikasitin seçici oluşumu için kullanılabilir olduğunu ayrıca susuz ortamda Pb, Hg ve Tl elektrotlarının oksalik asit üretimi ve In, Zn, Au ve Sn elektrotlarının da karbonmonksit üretimi için uygun olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu elektrotlarda gerçekleştirilen karbondioksitin indirgenme mekanizmasını da incelemiştir [55].



Şekil 2.8. Karbondioksitin elektrokimyasal olarak farklı koşullardaki indirgenme mekanizması [55]

M.N: Mekanizma Numaraları

Ito ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini üçlü teflon hücrede %99,9 saflıkta Pb, Sn, In ve Zn elektrotlar kullanarak 0.1 M tetraetilamonyumfosfat/propilenkarbonat çözeltisi içinde incelemiştir. İndirgenme reaksiyonları sonucu Pb elektrotta okzalik asit, Sn ve In elektrotta karbonmonoksit ana ürün olarak elde edilmiştir. Bunun yanında Zn elektrotta okzalik asit, glikolik asit ve karbonmonoksit elde edilmiştir. Pb elektrotta -3.0 V'da (Ag/AgCl) okzalik asit için akım verimi %80 olarak bulunmuştur. Sn elektrotta -2.4 V'da (Ag/AgCl) CO verimi %100, In elektrotta -2.0 V ile -2.2 V (Ag/AgCl) değerleri arasında CO verimi %95 olarak elde edilmiştir. Zn elektrot, katot olarak kullanıldığında glikolik asit için faradaik verimin %40 olduğu bildirilmiştir [56]. Aprotik ortamdaki bu çalışmada verilen indirgenme potansiyellerinin yüksek olması, protik ortamdaki proton etkisi ile düşük potansiyelde karbondioksit indirgenmesini desteklemektedir.

Franco ve ark, altın disk elektrot üzerinde DMF+TBAF çözeltisi içerisinde, H-tipi hücrede, CO<sub>2</sub>'i elektrokimyasal olarak indirgemişlerdir. CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi sonucu elde ettikleri ürünleri CO ve karbonat olarak sıralamış ve bu ürünleri ileriki çalışmalarda karbamat eldesi için kullanacaklarını belirtmişlerdir. Ayrıca 40 dakikadan sonra -1.8 V'dan (SCE) daha düşük potansiyellerde altın içerikli bileşiklerin oluştuğu bildirilmiştir [57].

#### *Basınç etkisi:*

Bugüne kadar karbondioksit indirgenmesi hem protik hem de aprotik ortamda araştırma grupları tarafından incelenmiştir. Metanolün karbondioksit için sudan daha iyi bir çözücü olması [58] (25 °C'de CO<sub>2</sub>'in metanol ve sudaki çözünürlüğü sırasıyla: 0.17 moldm<sup>-3</sup> ve 0.033 moldm<sup>-3</sup>) ve SO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> gibi gazların suya kıyasla metanolde daha az çözünmesi [47] araştırmacıları karbondioksit indirgenmesinde metanol bazlı elektrolitleri kullanmaya yönlendirmiştir. Ayrıca araştırmacılar metanol dışında kullandıkları çözücülerde karbondioksitin çözünürlüğünü arttırmak için yüksek basınçlarda çalışmışlardır.

Chang, farklı çözücü ortamında karbondioksitin çözünürlüğünün basınçla değişimini incelemiştir. Bunun için organik çözücü olan n-bütanol, toluen ve sikloheksanon kullanmıştır. Basınca bağlı CO<sub>2</sub>'in organik çözücülerdeki mol kesri değişimi Çizelge 2.6'da verilmiştir [59].

Çizelge 2.6. Karbondioksitin farklı çözücülerdeki çözünürlüğünün basınçla değişimi [59].

CO <sub>2</sub> (1)-toluen (2)		CO <sub>2</sub> (1)- <i>n</i> -bütanol (2)		CO <sub>2</sub> (1)-sikloheksanon (2)	
P(MPa)	$\chi_{1(\text{mol oranı})}$	P(MPa)	$\chi_{1(\text{mol oranı})}$	P(MPa)	$\chi_{1(\text{mol oranı})}$
1.0	0	1.0	0	1.0	0
16.3	0.166	17.4	0.120	14.6	0.178
21.8	0.220	24.2	0.146	28.2	0.390
28.2	0.299	31.0	0.205	41.8	0.586
35.0	0.390	37.8	0.259	50.7	0.802
40.4	0.460	46.0	0.350	52.0	0.809
52.6	0.651	55.4	0.515	55.4	0.74
54.0	0.727	58.8	0.612		
56.0	0.810	62.2	0.792		

Chang, artan basınçla birlikte CO<sub>2</sub>'in organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğünde arttığını belirtmiştir [59].

Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda farklı basınç aralığında karbondioksitin indirgenmesini incelemişlerdir. İndirgenme sonucu elde edilen ürün yelpazesi ve bu ürünlere ait faradaik verimlerin basınca bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir.

Saeki ve ark., karbondioksit indirgenmesini bakır elektrotta CO<sub>2</sub>-metanol ortamında farklı basınçlarda ve dolayısıyla farklı CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında gerçekleştirmişlerdir. CO<sub>2</sub>'in metanol-CO<sub>2</sub> ortamında indirgenmesi sonucu gaz fazında CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>, sıvı fazda HCOOCH<sub>3</sub>, ve CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> elde etmişler ve sıralanan ürün miktarlarının CO<sub>2</sub>'in çözelti içerisindeki mol kesrinin

artması ile arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca çalışmada, asetonitril, dimetilformamid, profenilenkarbonat gibi susuz solventler de denenmiş fakat bunların yüksek potansiyelerde bozunduğu ve istenmeyen ürünler oluştuğu belirtilmiştir [60].

Nakagawa ve ark., karbondioksit indirgenmesini yüksek basınca dayanıklı paslanmaz çelikten yapılmış bir hücre içerisinde; Fe, Co, Ni, Pd, ve Pt elektrotları üzerinde incelemişlerdir. 1atm basınçta CO<sub>2</sub> dönüşümü maksimum %2 iken, 60 atm basınçta bu değerin %62,3'e ulaştığı bildirilmiştir. Bu metal elektrotlar üzerinde ana ürün olarak CO ve formik asitin yanı sıra C-3/C-4 karbon zincirine sahip hidrokarbonların oluştuğu da gözlenmiştir. Ancak, elektroliz süresince Fe ve Co elektrotları üzerinde korozyon başladığını, diğer elektrotlarda ise böyle bir olayla karşılaşmadığı bildirilmiştir [61].

Hara ve ark., karbondioksit indirgenmesini 100 atm basınca dayanıklı otoklav içerisinde, 0.1 M KHCO<sub>3</sub> ortamında, bakır elektrot üzerinde gerçekleştirmiş ve otoklav içindeki anolit ile katolit bölmesini Nafiyon membran ile ayırmışlardır. Araştırmacılar farklı basınçların yanı sıra elektroliz sırasında elektroliti karıştırma etkisinde incelemişlerdir.CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi sonucu oluşan ürünleri; CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, HCOOH, H<sub>2</sub> olarak sıralamışlardır. Basıncın 1 atm olduğu durumda sadece H<sub>2</sub>'nin, basıncın artması ile CO hariç diğer ürünlerin oluştuğu ayrıca bu artışa bağlı olarak H<sub>2</sub>'in faradaik veriminin düştüğü belirtilmiştir. Diğer taraftan ve basıncın değiştirilmesi ile oluşmayan CO'in elektroliz sırasında elektrolitin karıştırılması ile oluştuğu bildirilmiştir. Araştırmacılar sonuç olarak indirgenme ürünlerin seçiciliğinin basınca ve karıştırma etkisine bağlı olduğunu belirtmişlerdir [62].

Hara ve ark., diğer bir çalışmalarında karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini metalik demir elektrot üzerinde yüksek basınçta (30 atm) ve yüksek akım yoğunlukları altında incelemişlerdir. İndirgenme ürünlerini CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CO, HCOOH ve H<sub>2</sub> olarak sıralamışlardır. Karbondioksitin demir elektrodu üzerinde indirgenmesi sonucu sıralanan ürünler içerisinde faradaik verimi

en yüksek olan ürünün (%60) formik asit olduğunu belirtmişlerdir. Diğer çalışmalardan farklı olarak hidrokarbon çeşitliliğinin arttığını ve bunun uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğunu bildirmişlerdir [63].

Todoroki ve ark., hidrojen aşırı gerilimi yüksek olan (Pb, Hg, In) metal elektrotlarda CO<sub>2</sub> indirgenmesini yüksek basınçlarda (60 atm) incelemişlerdir. Yüksek CO<sub>2</sub> basıncı ve yüksek sabit akım yoğunluğu (200 mA/cm<sup>2</sup>) altında gerçekleştirilen elektrolizler sonunda, elde edilen HCOOH için faradaik verimin neredeyse %100 olduğu belirtilmiştir. 60 atm'de, In elektrotta HCOOH dönüşümü için maksimum akım yoğunluğu 560 mA/cm<sup>2</sup> olarak kaydedilmiştir. Diğer taraftan Pb ve In elektrotta elektrot potansiyeline bağlı olarak indirgenme sonucu oluşan temel ürünün CO olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar, CO<sub>2</sub>'in yüksek faradaik verim ile dönüşümünün, düşük negatif potansiyelerde (-1.1 V/Ag/AgCl) gerçekleştiğini belirtmişlerdir [64].

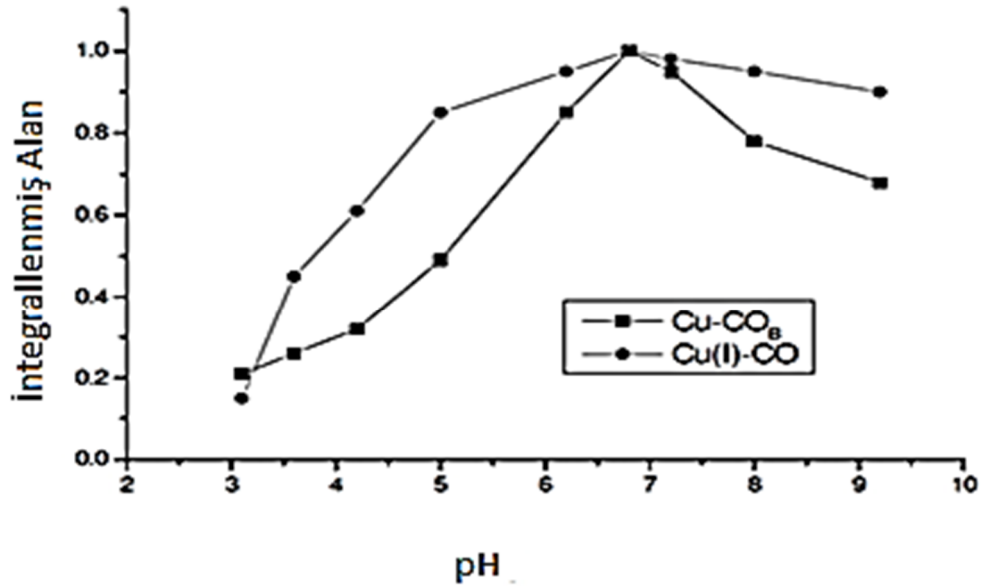
Hara ve ark., diğer bir çalışmalarında, yüksek basınçta (30 atm) farklı metal elektrotlarda, 0.1 M KHCO<sub>3</sub> ortamında karbondioksitin indirgenmesini incelemişlerdir. Ag, Au, Zn, Pb ve In elektrotlarında gerçekleşen indirgenme sonucu oluşan temel ürünlerin formik asit ve/veya CO olduğu ve bu metal elektrotlar ile alınan ölçümlerde toplam akım yoğunluklarının CO<sub>2</sub> basıncının artmasıyla arttığını bildirmişlerdir. Fe, Co, Rh, Ni, Pd ve Pt gibi 8. 9. ve 10. grup metallerinin yüksek basınçta indirgenme ürünlerinin formik asit ve/veya CO, düşük basınçtaki indirgenme ürününün de H<sub>2</sub> olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak Ag, Au, Zn ve Pb elektrotlarında CO<sub>2</sub> indirgenmesinin yüksek basınçta daha düşük negatif potansiyelerde (-1.2 V Ag/AgCl ) gerçekleştirildiği bildirilmiştir [65].

#### *pH etkisi:*

Çözelti pH'nın artmasıyla anodik pik potansiyelinin pozitif, katodik pik potansiyelinde negatife kaydığı bilinmektedir. Aynı şekilde düşük pH'ya sahip çözeltilerde hidrojen oluşum reaksiyonunun düşük negatif potansiyelerde gerçekleştiği ve bu potansiyelde karbondioksit indirgenmesi ile yarışmalı olarak

yürüdüğü belirtilmiştir [66]. Yapılan çalışmalarda; karbondioksitin indirgenmesi sonucu elde edilen ürün seçiciliğinin pH aralığına bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir.

Salimon ve ark., karbondioksitin indirgenmesini fosfat tampon sisteminde, bakır elektrotta, geniş bir pH aralığında incelemişlerdir. İndirgenme ürünleri olarak  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $HCOO^-$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  ve spektroskopik olarak tayin edilen adsorbe  $CO_B$  ( $Cu-CO_B$ ) ve  $Cu(I)-CO$ (bakır I karbonil) olduğu belirtilmiştir. Adsorbe  $CO$  ve  $Cu(I)-CO$ 'in pH değişimine bağlı olarak aynı etkiyi gösterdiği ve  $CO$ 'in  $pH < 3$  olduğu durumda elektrot yüzeyinde tutunmadığı belirtilmiştir [66].



Şekil 2.9. Alınan voltomogramlarda her iki adsorbe tür için elde edilen pik alanlarının pH'ya bağlı değişimi

Araştırmacılar her iki adsorbe tür için elde edilen en iyi sonucun  $0^\circ C$ 'de pH'nın 6.8 olduğu şartlarda elde edildiğini belirtmişlerdir.

Frese ve Leach, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini H-tipi hücrede,  $0.2 M Na_2SO_4$  çözeltisinde ve  $1-3 cm^2$  yüzey alanlı rutenyum elektrot üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Yapılan analizler sonucu,  $-0.54 V$ 'da ve pH 3.5-5.5 aralığında elde edilen  $CH_4$ ,  $CO$  ve  $CH_3OH$  için faradaik verimler sırasıyla %11, %1 ve %42 olarak sıralanmıştır.  $-0.55 V$ 'da yapılan deneylerde pH değerindeki artışa

bağlı olarak (4.2-6.8) CH<sub>4</sub> ve CO akım veriminde bir artış (%30 ve %45) gözlenirken, CH<sub>3</sub>OH akım veriminde ise bir azalma olduğu belirtilmiştir [67].

Paik ve ark., karbondioksitin formikasite elektrokimyasal olarak dönüşümünü Hg elektrotta, nötral ve asidik çözeltilerde incelemiştir. Araştırmacıların çalıştığı potansiyel aralığı -0.8 V /-1.9 V'dur (SCE). Nötral çözeltide elde ettikleri ana ürün formik asit iken, asidik çözelti ortamında formik asite ek olarak H<sub>2</sub> elde ettiklerini bildirmişlerdir [68].

Kokoh ve ark., 0.1 M NaOH ortamında, kurşun elektrotta CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir. pH 8,6'da hidrojenkarbonatın ana ürün olarak belirlendiği çalışmada hidrojenkarbonatın indirgenmesi sonucu adsorplanmış tür olan HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve HCOO<sup>-</sup> iyonlarının da varlığı FT-IR Spektrometrisi ile belirlenmiştir [69].

#### *Elektrot potansiyeli etkisi:*

Elektrot potansiyeli, kullanılan metale ait adsorpsiyon enerjisi ve hidrojen aşırı gerilimine bağlı olarak değişir. Karbondioksit indirgenmesinde elektrot potansiyeli, elde edilen ürünlere ve onlara ait faradaik verimlerin değişimine neden olan önemli bir parametredir. Karbondioksitin indirgenme potansiyeli her bir metal elektrotta farklılık gösterir. Bu durum karbondioksitin metal elektrot üzerinde farklı potansiyelde adsorplanmasından kaynaklanır [70].

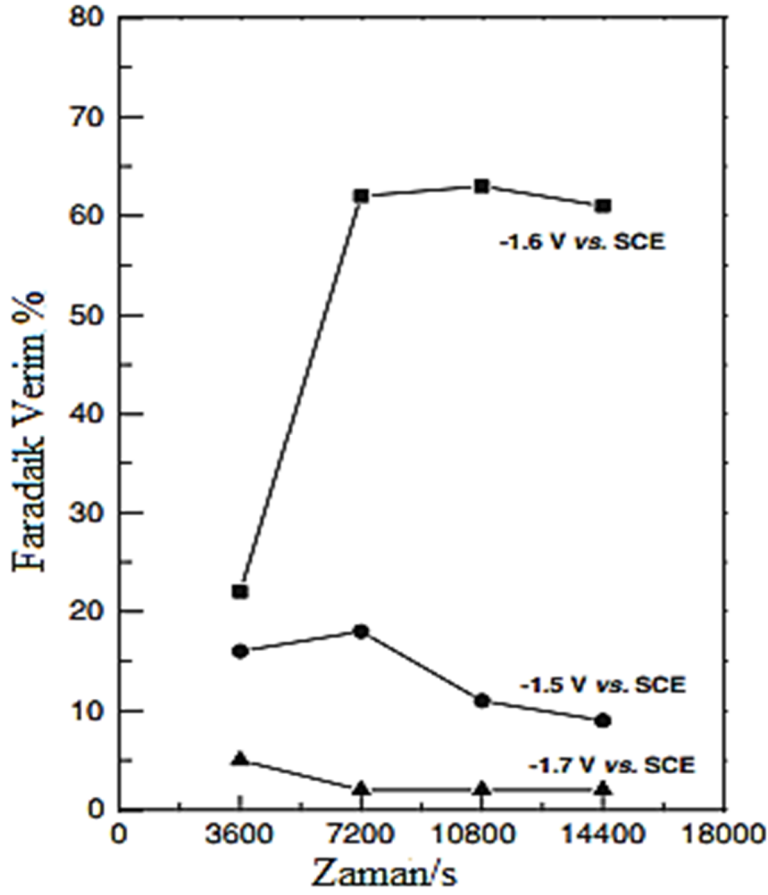
Augustynski ve ark., altın elektrot üzerinde CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu elde edilen faradaik verimin düşük olduğunu ve bunun indirgenme ürünü olan CO'nin elektrot yüzeyinde tutunarak elektrodu zehirlenmesinden kaynaklı olduğunu öne sürmüşlerdir. Araştırmacılar farklı potansiyellerde yaptıkları elektroliz sonucunda CO için elde ettikleri % faradaik verimleri Çizelge 2.7'de sıralamışlardır [71].

Çizelge 2.7. 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> çözeltisinde karbondioksitin indirgenmesi sonucu oluşan CO'in farklı elektrot potansiyellerinde elde edilen faradaik verimleri

Potansiyel/NHE(V)	-0.955	-1.05	-1.15	-1.25	-1.35	-1.45
CO için faradaik verim(%)	93.4	76.6	51.6	40.0	27.0	28.7

Araştırmacılar, elektrot zehirlenmesine neden olan CO'in faradaik veriminin en düşük olduğu potansiyeli -1.35 V (NHE) olarak belirtmişlerdir. Bu veriden yola çıkan araştırmacılar, -1.35 V'da (NHE) yaptıkları elektroliz sonrasında elde ettikleri faradaik verimin arttığını belirtmişlerdir [71].

Innocent ve çalışma grubu, karbondioksiti, anolit olarak 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, katolit olarak 0.5 M NaOH çözeltisi kullanılan bir hücre içerisinde, kurşun elektrot üzerinde indirgenmeyi başarmışlardır. İndirgeme ürünü olarak sadece formiat tespit edilmiştir [72]. Elde edilen formiat iyonunun akım verimindeki değişim, zamana ve potansiyele bağlı olarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. 0.5 M NaOH içerisinde Pb elektrot üzerinde oluşan formiat iyonu akım verimine katot potansiyelinin etkisi [72].

Azuma ve ark., 0,05 M KHCO<sub>3</sub> içerisinde, 0 °C'de 32 farklı metal elektrotta karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir. Anolit ve katolitın membranla (Nafion 417) ayrıldığı H-tipi hücrede, elektrolizler -2.2 V'da (DKE) potansiyel kontrollü yapılmıştır. Sonuç olarak; Cd, In, Sn, Pb, Tl, Hg, Zn, Pd, Ti, Ni, Ag, Au ve Cu elektrotta karbondioksitin yüksek akım verimleriyle indirgenirken C, Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Re, Ir ve Pt elektrotlarda karbondioksitin eser miktarda indirgenmediğini %90'dan daha fazla akım verimiyle hidrojen oluştuğunu belirtmişlerdir. Karbondioksitin indirgenmesinde katalitik aktivite gösteren 12 metal için, spesifik indirgenme ürünlerine göre sınıflandırma yapılmıştır. Buna göre HCOOH üretiminde Cd, In, Sn, Pb, Tl, Hg, Zn

ve Pd'un CO'in üretiminde Ti, Ni, Ag ve Au'nun ve hidrokarbonlar üretiminde de Cu elektrodun katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir [73].

Eggin ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini kurşun elektrot ile sabit potansiyelde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada okzalit ve özellikle gliokzalit verimini arttırmak için elektrolit olarak, hidroksilamin ve tetrametilamonyumklorür içeren metanol çözeltisi kullanmıştır. CO<sub>2</sub>'in hazırlanan çözelti ile sudaki çözünürlüğü ( $4.48 \times 10^{-3}$  M) kıyaslandığında bu elektrolit içindeki çözünürlüğünün sekiz kat arttığı bildirilmiştir. Akım yoğunluğunun 30 mA/cm<sup>2</sup> olarak bildirildiği çalışmada elektroliz sonucu oluşan ürün miktarları elektrot potansiyeline bağlı olarak -2.0 V'da gliokzalit ( $9,7 \times 10^{-3}$  M), -2.3 V'da glikolat ( $6,6 \times 10^{-3}$  M) ve -1.7 V'da okzalit ( $1.3 \times 10^{-4}$  M) şeklinde sıralanmıştır [74].

Hara ve çalışma grubu karbondioksitin dönüşüm oranının en yüksek olduğu potansiyelerde elde edilen indirgenme ürünleri ve bunlara ait faradaik verimlerini Çizelge 2.8'de sıralamışlardır [42].

Çizelge 2.8. Karbondioksitin 30 atm basınç altında, 0.1 M KHCO<sub>3</sub> içerisinde, 163 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda farklı elektrotlar üzerinde indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin faradaik verimleri [42]

Elektrot	E/V	Faradaik Akım Verimleri / %						Toplam
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	HCOO <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	
Ti	-1.57	0.18	0.01	0.08	T	4.60	80.80	85.70
Zr	-1.73	0.13	0.01	0.01	32.50	7.60	44.20	84.50
Nb	-1.45	0.56	0.05	0.01	-	3.50	81.40	85.50
Ta	-1.51	0.55	0.05	T	T	7.60	74.40	82.60
Cr	-1.49	0.53	0.05	0.07	11.80	8.20	68.60	89.30
Mo	-1.34	0.40	0.05	0.03	-	6.50	83.30	90.30
W	-1.61	0.38	0.04	0.01	T	31.90	53.10	85.40
Mn	-1.69	0.68	0.10	0.06	2.80	2.80	78.80	85.30
Fe	-1.63	2.03	0.40	0.16	4.20	28.60	51.60	87.00
Co	-1.54	3.09	0.17	0.38	15.80	21.90	46.90	88.40
Rh	-1.41	0.26	0.03	0.01	61.00	19.50	13.10	93.90
Ir	-1.55	0.62	0.05	0.05	17.50	22.30	48.30	88.80
Ni	-1.59	0.72	0.08	0.11	33.50	31.30	26.00	91.70
Pd	-1.56	0.13	0.01	T	46.10	35.60	12.80	94.60
Pt	-1.48	0.22	0.02	T	6.10	50.40	33.60	90.30
Cu	-1.64	9.95	0.06	3.74	20.10	53.70	2.50	90.10
Ag	-1.48	0.20	0.01	T	75.60	16.80	3.90	96.50
Au	-1.30	0.21	0.02	0.11	64.70	11.80	15.40	92.20
Zn	-1.70	0.31	0.03	T	48.70	40.50	2.80	92.30
Al	-1.97	0.66	0.01	-	-	1.30	86.50	88.50
In	-	0.28	T	0.04	3.80	90.10	5.6	99.10
C	-2.14	0.66	0.02	0.05	3.60	6.80	75.50	86.70
Sn	-1.39	0.06	T	T	8.00	92.30	1.30	101.70
Pb	-1.57	0.20	0.01	T	T	95.50	1.20	96.90
Bi	-1.42	0.17	0.01	T	3.30	82.70	6.30	92.50

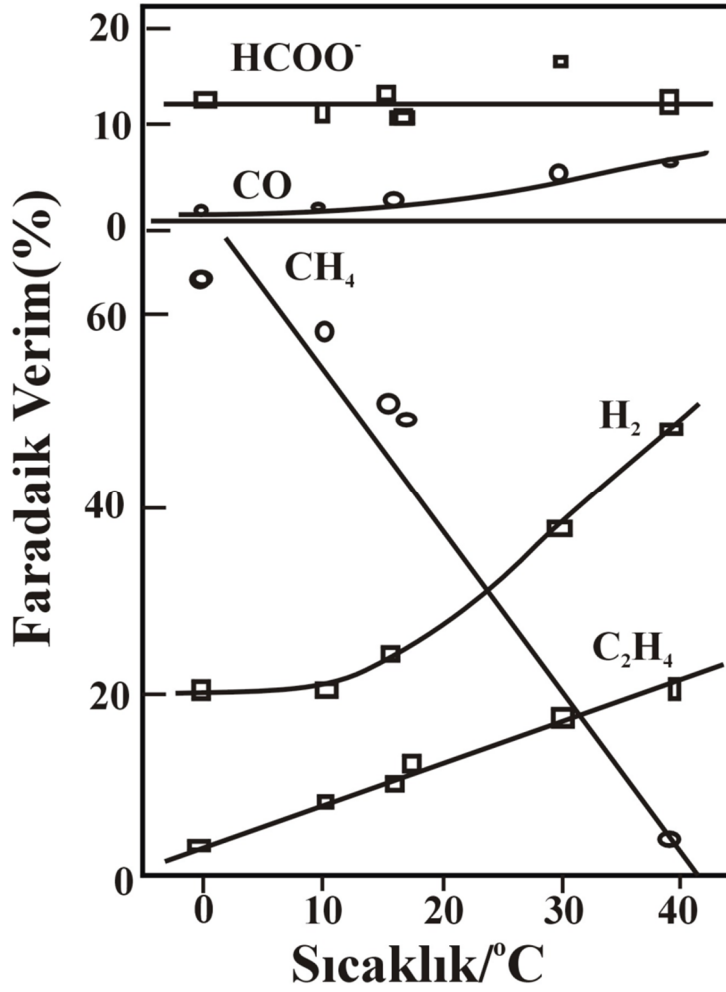
T: Eser miktarda

Verilere göre maksimum akım verimleri  $\text{HCOO}^-$  için Pb elektrotta %95.5,  $\text{CH}_4$  için Cu elektrotta %9.95 ve CO için Ag elektrotta %75.6 olarak bulunmuştur [42].

*Sıcaklık etkisi:*

Genellikle karbondioksitin indirgenme reaksiyonu hidrojen oluşum reaksiyonu ile yarışmalı olarak yürümekte ve bunun sonucunda karbondioksitin indirgenme ürünlerinin dönüşüm verimi azalmaktadır. Bu bağlamada hidrojen oluşum veriminin düşmesi karbondioksitin indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin faradaik verimlerini artıracaktır. Yapılan çalışmalar sonucunda hidrojen oluşumunun düşük sıcaklıkta bastırılabilirdiği gözlenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda yapılan indirgenme sonucunda farklı indirgenme türlerinin oluştuğu ve düşük sıcaklıkta elde edilen faradaik verimlerin yüksek sıcaklıkta elde edilen faradaik verimlerden daha yüksek olduğu bildirilmiştir [61].

Hori ve ark., bakır elektrot kullanarak,  $5 \text{ mA/cm}^2$ 'lik sabit akımda  $\text{CO}_2$ 'i elektrokimyasal olarak indirgemişlerdir. İndirgenme reaksiyonları, anot ve katot bölümü katyon değiştirici membran ile ayrılmış H-tipi hücrede,  $0-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Cu elektrot levha halinde olup elektrolit çözeltisi olarak  $0.5 \text{ M KHCO}_3$  kullanılmıştır [75]. Cu elektrot üzerinde  $\text{CO}_2$ 'in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin faradaik verimleri Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil.2.11. Karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu oluşan ürünlere ait faradaik verimlerin sıcaklığa bağlı değişimi [75].

İndirgenme reaksiyonları sonucu, ana ürün olarak metan ve etilen elde edilmiştir. Metan oluşumunun akım verimi 5 °C’de %65’tir. Sıcaklığın artmasıyla, CH<sub>4</sub> akım verimi azalmış, 40 °C’de %3 değerine düşmüştür. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> akım verimi, sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 40 °C’de %20 faradaik verimle elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla CO ve H<sub>2</sub> akım verimlerinin arttığı, HCOO<sup>-</sup> akım veriminin değişmediği gözlenmiştir [75].

Kaneco ve ark., düşük sıcaklıkta, katolit olarak NaHCO<sub>3</sub>, anolit olarak da KHCO<sub>3</sub> çözeltisinin kullanıldığı ayrılmış hücrede karbondioksitin indirgenmesini incelemişlerdir. Elektroliz süresince sıcaklığı kademeli olarak 271 K’e kadar

düşürmüşlerdir. Ana ürün olarak metan ve formik asit elde edildiği belirtilmiştir. Metan için maksimum faradaik verim, -2.0 V'da (NHE) ve 271 K'de %46 olarak bildirilmiştir. Hidrojen oluşumunun CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi ile yarışmalı olarak meydana geldiği belirtilen çalışmada, hidrojen oluşum veriminin sıcaklığın düşmesi ile belirgin bir şekilde azaldığı bildirilmiştir. Kaneco ve ark., yaptıkları çalışma sonucunda metanın elektrokimyasal olarak sentezlenmesinin, yakıt üretimi ve solar enerjiyi depolama çalışmalarına katkı sağlayabileceğini bildirmişlerdir [76].

Kaneco ve ark., yapmış oldukları çalışmada, gümüş elektrot üzerinde, 0.1 M KOH-metanol çözeltisinde, farklı sıcaklıklarda (248, 258, 273 K) karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Karbondioksitten elde edilen temel ürünlerin, karbonmonoksit ve formik asit olduğu belirtilmiştir. Karbonmonoksit oluşum verimi, sıcaklık azaldıkça negatif potansiyellerde artmış, hidrojen oluşumu azalmıştır. 273 K'de, -3.0 V ile -6.5 V (DKE) potansiyel aralığında yapılan deneylerde elde edilen sonuçlara göre, -6.5 V'dan -3.0 V'a (DKE) gidildikçe hidrojen ve formik asit için faradaik akım verimlerinin azaldığı görülmüştür. Karbonmonoksitin faradaik veriminin -4.0 V'dan (DKE) daha negatif değerlerde yaklaşık %56'da sabit kaldığı, -4.0 V'dan (DKE) daha pozitif potansiyellerde %16'nın altına düştüğü görülmüştür [77].

Mizuno ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine sıcaklığın etkisini, yüksek basınçta In, Sn ve Pb elektrotları üzerinde incelenmişlerdir. In elektrot üzerinde, 20–60 °C arası sıcaklıklarda, -1,8 V'da (AgCl) formik asit için yaklaşık %100 faradaik akım verimi elde edilirken, 100 °C'de bu değer %45'e kadar düşmüştür. Sn elektrotta, maksimum faradaik verim 20 °C'de %99 olarak bulunmuştur. Artan sıcaklıkla birlikte formik asit için akım verimi düşerken, hidrojen oluşumu için akım verimi artmıştır. Pb elektrotta, 20 °C'deki formik asit akım verimi yaklaşık %50 civarındayken, 60 °C'de bu değer %91'e çıkmıştır [78].

Ohta ve ark., düşük sıcaklıkta karbondioksiti elektrokimyasal olarak metanol içerisinde indirgemişlerdir. Araştırmacılar katot olarak Cu, anot olarak Pt elektrot, referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot kullanmışlardır.

Reaksiyon anot bölümünün katot bölümünden nafyon membran ile ayrıldığı, H-tipi hücrede gerçekleştirilmiştir. Karbondioksitin metanol içerisinde elektrokimyasal olarak 0 °C'de ve -2,2 V'da (DKE) indirgenmesi sonucu karbonmonoksit, metan ve etilen sırasıyla %31,8 %18,9 ve %16,9 faradaik verimle elde edilirken, sıcaklık -15 °C'e düşürüldüğünde karbonmonoksit %24,5, metan %39,1, etilen %4,4 faradaik verim ile elde edilmiştir [79].

Kudo ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini Ni elektrot kullanarak yüksek basınçta ve 0.1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içinde, 100 atm basınca dayanabilen yüksek basınç hücresinde gerçekleştirmişlerdir. Ürün olarak CO, HCOOH, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ve n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> elde etmişlerdir. İndirgenme reaksiyonları sonucu CO<sub>2</sub> basıncının artması ve reaksiyon sıcaklığının azalmasıyla ürünlerin akım verimleri artmıştır [80].

Ropital ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesini, sulu ortamda kurşun elektrotta incelemiştir. Elektrolizler, katyon değişim membranı (nafion 423) ile ayrılmış hücrede gerçekleştirilmiştir. Anolit olarak 0.5 M sülfürik asit çözeltisi, katolit olarak da 0.5 M sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Anot olarak Pt<sub>0.2</sub>Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.3</sub>Os<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, referans elektrot olarak da Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> (SCE) kullanılmıştır. Formiat iyonunun ana ürün olarak belirlendiği çalışmada, sıcaklığın 20 °C'den 4 °C'ye düşürülmesi ile bu ürün için faradaik verim değeri (%90) maksimum olmuştur. Ayrıca elde edilen ürünün faradaik veriminin pH ve uygulan potansiyele bağlı olarak değiştiği, optimum değer 7-9 pH aralığında ve -1.6 V'da (SCE) elde edildiği belirtilmiştir [81].

Maier ve ark., 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Pt elektrot üzerinde, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine sıcaklığın ve elektrolizden önce, elektrodun farklı sürelerde polarizasyonunun etkisini incelemiştir. 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 dk) aktive edilmesiyle CO<sub>ad</sub> ve bir kaç saat sonra da HCOOH<sub>ad</sub> ara ürünün oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca alınan dönüşümlü voltomogramlarda, 20 °C'de -0.25 V'da

(DKE) maksimum akım değeri  $0.12 \text{ mA/cm}^2$  iken,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de maksimum akım değerinin  $-0,65 \text{ V}$ 'da (DKE)  $0.23 \text{ mA/cm}^2$  olarak hesaplandığı belirtilmiştir [82].

*Destek elektrolit etkisi:*

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde destek elektrolit etkisi birçok araştırma grubu tarafından incelenmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda elektrolitin anyon veya katyon türüne ve yarıçapına bağlı olarak indirgenme sonucu elde edilen ürünlerin faradaik verimlerinde değişimler olduğu belirtilmiştir [83-86].

Kaneco ve çalışma grubu bakır elektrotta düşük sıcaklıkta ( $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ), farklı lityum tuzları ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$  ve  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ) kullanarak metanol bazlı elektrolit içerisinde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir.  $\text{CO}_2$ 'in indirgenmesi sonucu oluşan ana ürünleri metan, etilen, CO ve formik asit olarak sıralamışlardır. Metan için maksimum faradaik verimi (%71.8)  $\text{LiClO}_4$ /metanol bazlı elektrolit içerisinde,  $-3.0 \text{ V}$ 'da ( $\text{Ag/AgCl}$ ) elde etmişlerdir [83]. Araştırmacılar diğer bir çalışmada aynı sıcaklık ve elektrotta lityum tuzları yerine potasyum tuzları kullanarak karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir. Elde edilen ürünleri metan, etilen, etan, karbonmonoksit ve formik asit olarak sıralamışlardır [84]. Çizelge 2.9'da potansiyele, eklenen potasyum tuzlarına ve miktarlarına bağlı olarak elde edilen ürünlerin faradaik verimleri verilmiştir.

Çizelge 2.9. Karbondioksitin bakır üzerinde farklı potasyum tuzları içeren metanol ortamında elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen ürünler ve onlara ait faradaik verimler [84].

Tuz	E/V	J	Faradaik Verim(%)							
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	HCOOH	H <sub>2</sub>	Top.	HC a)
CH <sub>3</sub> COOK (50)	-3.0	3.4	8.6	3.2	-	5.4	13.1	53.9	84.2	11.8
	-5.0	8.7	18.4	11.4	0.01	19.4	12.7	8.7	70.6	29.8
CH <sub>3</sub> COOK (500)	-3.0	12.9	27.0	7.1	0.02	6.5	13.0	32.5	86.1	34.1
	-4.0	25.0	16.1	14.6	0.01	4.2	13.7	18.0	66.6	30.7
KBr (50)	-3.0	3.2	6.4	9.8	-	35.0	17.4	3.6	72.2	16.2
	-5.0	11.8	19.1	18.2	0.13	12.0	12.0	4.6	66.0	37.4
KI (50)	-3.0	4.2	15.8	19.9	0.17	15.2	-b	3.5	54.6	35.9
	-6.0	13.4	6.8	12.5	0.13	16.8	-b	4.0	40.2	19.4
	-7.0	17.8	19.4	10.5	0.01	21.0	-b	1.2	52.1	29.9
KI (500)	-3.0	24.7	7.0	14.9	-	27.1	-b	8.1	44.1	21.9
	-3.0	2.6	22.4	12.6	0.23	11.1	-b	15.3	71.5	35.2
KSCN (50)	-6.0	13.4	22.5	9.5	0.01	5.5	-b	2.6	61.7	32.0
KSCN (500)	-3.0	15.3	16.7	16.5	0.34	30.0	-b	8.1	52.7	33.5
	-4.0	50.2	11.8	16.0	0.01		-b	9.7	43.0	27.8
KOH (100)	-1.8	B c)	1.0	1.0	-		26.0	1.4	58.0	2.0

a)hidrokarbonlar(metan etan etilen), b)ortamda yok, c)(SCE)

Araştırmacılar yine aynı şartlarda bu sefer farklı sodyum tuzları (NaNO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaCl, NaBr, NaF, NaI, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaSCN, NaClO<sub>4</sub> ve CH<sub>3</sub>COONa ) kullanarak indirgeme sonucu elde edilen ürünleri metan, etilen, CO ve formik asit olarak sıralamışlardır. CO<sub>2</sub>'in metana dönüşümünde destek elektrolitler arasında bir fark olmadığını kullanılan destek elektrolitlerin hepsinde metan oluşumu için elde edilen faradaik verimlerinin neredeyse aynı olduğunu gözlemişlerdir. [85].

Kaneco ve ark., diğer bir çalışmalarında Cu elektrotta, CsOH destek tuzu ihtiva eden soğuk metanol (248 K) çözeltisi ortamında, yüksek basınçta (10 atm) CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Reaksiyonun H-tipi hücrede gerçekleştiği çalışmada, CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi sonucu oluşan ürünler; CO, formik asit, metan ve etilendir. Araştırmacılar çalışmalarını -2.0 V ila -3.5 V (Ag/AgCl) aralığında gerçekleştirmiş olup, CO için elde edilen maksimum faradaik verimin (%84) -3.5 V'da elde edildiği bildirilmiştir. Ayrıca -3.0 V'dan daha negatif değerlerde H<sub>2</sub> oluşumunun %2'e kadar düştüğünü ve CO<sub>2</sub> dönüşümünün bu sayede arttığını bildirmişlerdir [86].

Katsumata ve ark., bakır elektrot üzerinde karbondioksiti elektrokimyasal olarak indirgemişlerdir. Araştırmacılar indirgenme reaksiyonunu, nasyon membran ile ayrılmış H-tipi hücrede, anolit olarak KOH+metanol, katolit olarak NaOH+metanol çözeltisi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen ürünleri metan, etilen, CO ve formik asit olarak sıralamışlardır. Hidrokarbonlar için elde edilen maksimum faradaik verimi (%80.6) -4.0 V'da (Ag/AgCl) elde etmişlerdir. LiOH+metanol elektroliti içerisinde gerçekleştirilen indirgenme sonucunda elde edilen metan, etilen faradaik verimi oranının, KOH, RbOH, CsOH destek tuzlarının metanol içersinde çözünmesiyle hazırlanan elektrolit içersinde elde edilen faradaik verim oranları ile aynı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca NaOH+metanol ortamında metan için elde edilen faradaik veriminin arttığı bildirilmiştir [87].

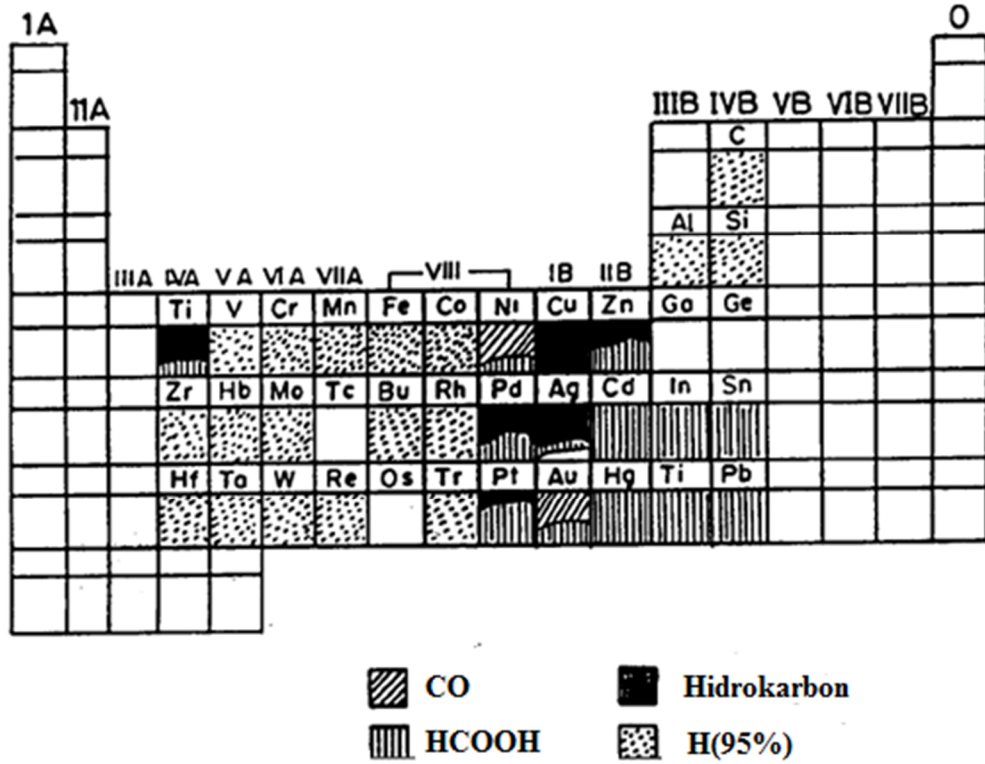
Kyriacou ve ark., bakır elektrot kullanarak 0.5 M'lık farklı elektrolit çözeltileri içinde (LiHCO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, CsHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirmiş, ana ürün olarak metan ve H<sub>2</sub> gazı elde etmişlerdir. İndirgenme reaksiyonları 25 °C'lik su banyosu içine yerleştirilmiş üç bölmeli hücrede gerçekleştirilmiştir. Hücrenin anot ve katot bölmeleri Nafyon 417 membran ile ayrılmıştır. Kullanılan Cu elektrodun (%99 saflıkta) 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanında levha şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. CO<sub>2</sub>'in Cu elektrotta ve çeşitli çözeltili ortamında elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin faradaik verimleri Çizelge 2.10'da gösterilmiştir [88].

Çizelge 2.10. Karbondioksitin bakır elektrotta, farklı elektrolit ortamında, -1.85 V'da (SCE) indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin faradaik verimleri [88].

ELEKTROLİT	% AKIM VERİMLERİ					
	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	HCOOH	TOPLAM
LiHCO <sub>3</sub>	2	26	4	68	3	103
NaHCO <sub>3</sub>	3	19	11	62	4	99
KHCO <sub>3</sub>	4	16	14	59	5	98
CsHCO <sub>3</sub>	5	15	13	56	6	95
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	1	1	-	92	2	96

İndirgenme reaksiyonları sonucu ürün dağılımının destek elektrolit katyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. Katyonların yarıçapları arttıkça ( $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < NH_4^+$ ), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> için faradaik veriminin de arttığı, fakat metan oluşumu için faradaik veriminin azaldığı belirtilmiştir [88].

Scıbioh ve ark., yapmış oldukları derleme sonucunda hangi metalin hangi indirgenme ürünü için katalitik aktivite gösterdiğini periyodik tablo üzerinde belirtmişlerdir [89].



Şekil 2.12. 0,05 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde, düşük sıcaklıkta, -2.2 V'da (SCE) karbondioksit dönüşümünde elde edilen ürünlerin periyodik tablosu [41].

### 2.1.3.2 KARBONDİOKSİTİN MODİFİYE ELEKTROTLARDA İNDİRGENMESİ

Metal elektrotlar ile yapılan çalışmaların büyük bir kısmında karbondioksitin indirgenmesi sonucu oluşan adsorbe türlerin etkisi ile elektrodun aktivitesini yitirdiğini bundan dolayı elde edilen ürünlerin faradaik verimlerinin çok düşük olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar metal elektrotları farklı bir metal elektrot ile modifiye ederek veya o metalin oksitlerini elektrot olarak kullanarak bu durumu engellemek üzere çalışmalar yapmışlardır. Diğer taraftan karbondioksitin sulu çözeltilerdeki düşük çözünürlüğünden dolayı kütle transferinin yeterince hızlı olamaması elde edilen akım değerlerinin düşük olmasına neden olmaktadır [64]. Bu sorunun yüksek basınçlarda çalışılarak giderildiği bilinmektedir. Araştırmacılar bu sorunu gaz difüzyon elektrotları veya katı polimer elektrolit olarak adlandırılan SPE elektrot kullanarak da gidermeye çalışmışlardır. Ayrıca metal elektrotlarda karbondioksitin indirgenmesi için aşırı negatif potansiyele ihtiyaç duyulmaktadır.

Son zamanlarda birçok araştırma grubu tarafından modifiye elektrotlarda özellikle polimer kaplı elektrotlarda karbondioksit indirgenmesinin daha düşük potansiyellerde gerçekleştiği belirtilmiştir.

#### *Gaz difüzyon elektrotlar;*

Karbondioksitin metaller ile modifiye edilen gaz difüzyon elektrotlarda indirgenmesi sonucu elde edilen akım yoğunluğunun, saf metallerde elde edilen akım yoğunluğundan on kat daha fazla olduğu yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür [89].

Chun ve ark., CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesinde, Cu/PTFE ile modifiye edilmiş gaz difüzyon elektrot kullanarak, indirgenme reaksiyonu üzerine Cu/C oranını, elektrolit konsantrasyonunu ve çözücü etkisini incelemişlerdir. Deneyler -2.0 V ila -3.5 V (SCE) aralığında, 0.1 ila 0.5 M arasında değişen elektrolit konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Gaz difüzyon elektrodun bakır ile modifiye edilmesi halinde indirgenme sonucu oluşan ana ürünün CO olduğu, elektrolit konsantrasyonunun artışıyla birlikte etilenin faradaik veriminin de arttığı, diğer taraftan CH<sub>4</sub> için elde edilen faradaik verimin CO ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> faradaik verimlerinden düşük olduğu bildirilmiştir. Ayrıca CO<sub>2</sub> indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin maksimum faradaik verim değerleri, Cu/C oranının 0.5 olduğu, 0.1 M elektrolit konsantrasyonunda, -2.5 V'da (SCE) elde edildiği belirtilmiştir [90].

Furuya ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini Ru, Pd ve bunların karışımından oluşan Ru-Pd (1:1) alaşımı ile modifiye edilen gaz difüzyon elektrodu üzerinde incelemişlerdir. Araştırmacılar Ru-Pd gaz difüzyon elektrotu ile -1.1 V'da (NHE) gerçekleştirilen elektrolizler sonucu %90 faradaik verimle formik asit elde ettiklerini ve akım yoğunluğunun 80 mA/cm<sup>2</sup> olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca Ru-Pd/GDE elektrodunda gerçekleştirilen CO<sub>2</sub> indirgenmesi sonucu CO oluşmadığını bildirmişlerdir [89].

Hara ve ark., yapmış oldukları bir çalışmada, yüksek basınçta, farklı metallerle modifiye edilmiş gaz difüzyon elektrotları (GDE) üzerinde, sulu 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  ve 2 M KOH içeren elektrolit içerisinde karbondioksiti indirgemişlerdir. Ag ve Pd ile modifiye edilmiş GD elektrotlarda,  $300 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda, 20 atm'de indirgenme sonucu elde edilen CO için sırasıyla %58 ve %86 akım verimi elde edilmiştir. Cu-GDE elektrotu için ana ürünler CO ve HCOOH olduğu belirtilmiştir [91]. Çalışma sonucu elde edilen veriler Çizelge 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.11. Karbondioksitin 20 atm'de, 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  içerisinde, modifiye GDE elektrotları üzerinde elektrokimyasal indirgenmesi[91].

Katalizör	J( $\text{mA/cm}^2$ )	Potansiyel V(Ag/AgCl)	% Akım Verimi						
			$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	CO	$\text{HCOO}^-$	$\text{H}_2$	TOP.
-	600	-2.12	0.16	0.03	t	N	2.1	84.4	86.7
Co	300	-1.56	0.20	0.14	N	N	0.6	92.3	93.2
Rh	300	-1.34	0.09	t	N	9.8	3.6	82.0	95.5
Ni	600	-1.88	0.76	0.21	0.40	2.4	0.9	91.0	96.1
Pd	300	-1.33	0.03	0.02	N	57.5	2.3	26.5	86.7
Pt	300	-1.38	0.27	0.05	t	7.9	0.2	65.8	74.2
Cu	900	-1.27	0.5	0.02	0.2	31.0	27.8	45.4	104.9
Ag	300	-1.22	N	N	N	86.0	1.8	2.0	89.8

N: Ölçüm limitinin altında, t: Eser miktarda (< 0.01%)

Mahmood ve ark., kobalt(II)ftalosiyanın ile modifiye edilmiş gaz difüzyon elektrotta  $\text{CO}_2$ 'in elektrokimyasal olarak indirgenmesini  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile asidikleştirilmiş  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde incelemiştir. Araştırmacılar -1.5 V/ -2.20 V (SCE) aralığında yapmış oldukları elektrolizler sonucunda ana ürün olarak  $\text{H}_2$  ve CO elde ettiklerini bildirmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar gaz difüzyon elektrotları Mn, Cu ve Zn ftalosiyanın ile de modifiye etmişler ve Mn(II)ftalosiyanın/GD elektrodunda

-2.0 V'da (SCE) %26 faradaik verim ile formik asit elde ettiklerini bildirmişlerdir [92].

Hara ve ark., karbondioksit indirgenmesi üzerine akım yoğunluğu, basınç, yük transfer etkisini yüksek basınçlarda (<50 atm), Pt ile modifiye edilmiş gaz difüzyon elektrot (Pt-GDL) üzerinde incelemişlerdir. İndirgenme sonucu oluşan ürünleri CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, HCOO<sup>-</sup> ve H<sub>2</sub> olarak sıralamışlardır. 30 atm basınç altında akım yoğunluklarının değiştirilmesi ile elektrot potansiyelleri ve buna bağlı olarak ürünlerin faradaik verimlerinin değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca elektrot potansiyellerinin basınçla değişmesi sonucunda indirgenme sonucu oluşan ürün yelpazesinin genişlediği bildirilmiştir. 900 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım yoğunluğu altında, karbondioksit dönüşümünün %46'lara çıktığı gözlenmiştir. Aynı akım yoğunluğu altında CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, HCOO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub> için elde edilen faradaik verimler sırasıyla; %35, %0.14, %0.50, %2,2, %0,6, %7,9 ve %33,3 olduğu belirtilmiştir [93].

Sanoyama ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini metal-meso-tetrafenilporfirin (TPP) ile modifiye edilmiş gaz difüzyon elektrodunda incelemişlerdir. Araştırmacılar merkez atomu H<sub>2</sub>, Co, Ni, Fe, Zn, Cu, Mg, ve Mn olmak üzere farklı katalizörler hazırlamışlar ve elektrolizleri 0.5 M KHCO<sub>3</sub> çözelti ortamında normal şartlarda ve 20 atm basınç altında gerçekleştirmişlerdir. Co-TPP ve Fe-TPP ile modifiye edilmiş elektrotların karbondioksit indirgenmesinde normal atmosfer basıncında da en az yüksek basınç altında gerçekleştirilen dönüşüm kadar katalitik etkiye sahip olduğu ve bu elektrotlarda karbondioksit dönüşümünün sırayla %97.4 ve %84.6 olduğu bildirilmiştir. Cu-TPP ve Zn-TPP ile modifiye edilmiş elektrotların karbondioksit indirgenmesinde atmosferik basınç altında düşük aktiviteye sahip olduğu, basıncın artmasıyla ürünlerin faradaik verimlerinin bu artışa paralel olarak arttığı belirtilmiştir [94].

Hara ve ark., 0.5M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde, 50 atmosfer basınca dayanıklı çelik hücrede, Pt gaz difüzyon elektrodu kullanarak karbondioksiti yüksek basınçta (<50 atm) elektrokimyasal olarak indirgemişlerdir. Farklı potansiyellerde ve 600 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda ana ürün olarak

CH<sub>4</sub> elde etmişlerdir. Yapılan analizler sonucu -1.89 V'da ve 5 atm basınçta metan için faradaik verim %31.2 olarak bulunmuştur. Potansiyel değerinin -1.90 V ve basıncın 10 atm olması durumunda metan için faradaik verimin %36.3'e ulaştığı belirtilmiştir [95].

Shwartz ve ark., 0.5 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde, oda koşullarında, gaz difüzyon elektrotlarına yerleştirilen perovskit-tipi A<sub>1.8</sub>A<sup>1</sup><sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub>(A=La,Pr ve Gd ; A<sup>1</sup>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-propanol'e indirgenliğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, teflon bazlı karbon gaz difüzyon elektrotları ile yapılan elektrolizlerde %1 akım verimiyle CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oluştuğunu belirtmişlerdir. [96].

*p- ve n- tipi yarı iletken elektrotlar;*

Bu tip elektrotlar ışığa duyarlı olduklarından güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümünde ve laboratuvar ortamına alınan fotosentez çalışmalarında yapay klorofil olarak kullanılmıştır [97-99]. Bu alandaki çalışmaların başarılı olmasının ardından aynı elektrotlar karbondioksitin dönüşümünde elektrokatalizör görevini üstlenmişlerdir. Karbondioksitin fotoelektrokimyasal olarak indirgenmesi ilk defa Halmann tarafından 1978 yılında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacı, yaptığı deneyler sonucunda karbondioksitin kullanılabilir ürünlere dönüşümünü düşük enerji girdisiyle gerçekleştirdiğini bildirmiştir [100].

Taniguchi ve ark., tetrabutylamonyum tuzu ve az miktarda su (%5 ) ihtiva eden DMF (dimetilformamid) ve PC (propilenkarbonat) çözücülerinde p-tipi yarı iletkenlerde karbondioksitin ışık destekli elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Yarı iletkenlerde ürün dağılımının ve seçiciliğinin metal elektrotlardan farklı olduğunu belirtmişlerdir. p-tipi CdTe elektrodunda -1 V'da (DKE) yaklaşık %90 akım verimiyle CO elde etmişlerdir. -2 V'dan (DKE) daha yüksek potansiyellerde ve su ihtiva eden çözeltilerde karbondioksitin seçici olarak CO'e indirgendiğini gözlemişlerdir. Bu seçicilik yüksek potansiyellerde

tetrabutylamonyum tuzunun güçlü bir şekilde elektrot yüzeyine adsorplanması ile açıklanmıştır. Böylece elektrot yüzeyinde hidrofobik bir ortam oluşmakta ve hidrojen oluşumu yerine karbondioksit indirgenmektedir [101].

Fujishima ve ark., CO<sub>2</sub>'in fotoelektrokimyasal indirgenmesini yüksek basınçta (40 atm), CO<sub>2</sub>+metanol ortamında, p-tipi yarıiletken elektrotlarda (p-InP, p-GaAs ve p-Si) incelemiştir. p-InP elektrodunda, indirgenme sonucunda elde edilen akım yoğunluğunun 200 mA/cm<sup>2</sup> olduğu ve %90'ın üzerinde faradaik verim ile CO elde edildiği bildirilmiştir. Çözelti ortamına su veya güçlü asit eklenmesi ve CO<sub>2</sub> basıncının değiştirilmesi ile ürün dağılımının değiştiği belirtilmiştir. Araştırmacılar, adsorbe (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> radikal anyonunun, yüksek basınçlarda dahi uzun süre elektrot üzerinde tutunması ve buna bağlı olarak H<sub>2</sub> oluşumunu azalması ile CO faradaik veriminde artış olduğunu belirtmişlerdir [102].

Kaneco ve ark., karbondioksitin fotoelektrokimyasal indirgenmesini LiOH/metanol bazlı elektrolit ortamında metal ile modifiye edilmiş p-InP fotoelektrot üzerinde incelemiştir. p-InP elektrodu kurşun, gümüş, altın, paladyum, bakır ve nikel ile kaplanmış ve tüm modifiye elektrotların yüzeyi SEM ile görüntülenmiştir. Araştırmacılar kurşun, gümüş, altın ve bakır ile modifiye edilmiş p-InP elektrotlarında CO<sub>2</sub> indirgenmesi sonucu oluşan ana ürünlerin karbonmonoksit ve formik asit olduğunu belirtmişlerdir. Karbonmonoksit için maksimum faradaik verimin gümüş ile modifiye edilmiş p-InP elektrotta elde edildiği, ayrıca paladyum ile modifiye edilmiş p-InP elektrotta sadece karbonmonoksit oluştuğu belirtilmiştir. Diğer taraftan nikel ile modifiye edilmiş elektrotta indirgenme sonucu düşük faradaik verime sahip hidrokarbonlar (%2-%7), CO ve formik asit oluştuğu gözlemlenmiştir. Araştırmacılar metallerin katalitik özelliğine bağlı olarak, kullanılan elektrotlarda elde edilen ürünlerin farklı olduğunu belirtmişlerdir. [103].

Nakato ve ark CO<sub>2</sub>'in indirgenmesini fotokimyasal olarak Cu parçacıkları ile modifiye ettikleri p-Si elektrodunda, 0.1 M KHCO<sub>3</sub> çözelti içerisinde tungsten-halojen lamba ile incelemiştir. Çıplak bakır elektrot ve bakır parçacıkları ile modifiye ettikleri p-Si elektrotta gerçekleştirdikleri indirgeme sonucunda her iki

elektrotda formik asit ve CO elde etmişlerdir. Diğer taraftan modifiye elektrotta gerçekleşen indirgenmenin, saf bakır elektrotta gerçekleşen indirgenmeden 0.4 V (SCE) daha pozitif potansiyelde gerçekleştiği ve formik asit ve CO dışında hidrokarbonların da elde edildiği bildirilmiştir [104].

Confield ve ark., n-GaAs p-GaAs ve p-InP elektrotları kullanarak 0,2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde CO<sub>2</sub>'in fotoelektrokimyasal reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. İndirgenme reaksiyonları teflondan yapılmış üç bölmeli hücrede gerçekleştirilmiş, hücrenin anot ve katot bölmeleri Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-agar köprüsüyle ayrılmıştır. p-GaAs ve p-InP elektrotları için galvanometrinin alt kısmına tungsten-halojen lambadan oluşan bir ışıklandırma donanımı eklenmiştir. İndirgenme sonucu ana ürün olarak metanol elde edilmiştir. Metanol oluşumu için faradaik verimler p-GaAs elektrotta %57, n-GaAs %27 ve p-InP elektrotta %44 olarak belirlenmiştir [105].

#### *Grafit bazlı elektrotlar;*

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi Hg, Sn, In, Au, Ag, Pt, Ni, Pb, Cu gibi metal elektrotlarda [28, 47, 53], p-Si, p-GaAs, n-GaAs, p-InP [104-106] gibi yarıiletken elektrotlarda incelenmiştir. Karbon elektrotta da karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi birçok araştırma grubu tarafından incelenmiş fakat elektrolite bağlı olarak indirgenme reaksiyonu için çok aşırı negatif potansiyellere ihtiyaç duyulmuş ve hidrojen oluşumunun karbondioksit dönüşüm verimini azalttığı gözlenmiştir [106-108]. İleriki aşamalarda araştırmacılar geçiş metal komplekslerini elektrolit ortamına ekleyerek [109-111] ya da grafit elektrodu bu komplekslerle modifiye ederek [112-114] indirgenme reaksiyonlarını incelemişlerdir. Modifiye edilen elektrotların yüzey alanının artması ile birlikte karbondioksitin indirgenmesinde metal elektrotlardan daha iyi katalitik aktive gösterdiği belirtilmiştir [115].

Sakata ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini grafit elektrotta yüksek basınçta çalışmışlardır. Çalışmada ürün seçiciliğinin yüksek oranda akım yoğunluğuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Karbondioksitin 50mA/cm<sup>2</sup>

sabit akım ve 30 atm'de, 0.1 M KHCO<sub>3</sub> içerisinde, %44 faradaik verimle CO'e ve %30 verimle formik aside dönüştüğü bildirilmiştir. Artan akım yoğunluğu ile formik asit ve karbonmonoksit'e ait faradaik verimlerin azaldığı diğer taraftan bu artışa bağlı olarak metan, etan, propan ve butan gibi hidrokarbonlar oluştuğu belirtilmiştir [116].

Eggins ve ark., grafit elektrot kullanarak 0.1 M tetrametilamonyumklorür çözeltisi içinde CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesini gerçekleştirmişler ve ana ürün olarak okzalal, formiat ve gliokzalal elde etmişlerdir. İndirgenme reaksiyonları camdan yapılmış üç bölmeli hücrede gerçekleştirilmiş, hücre katyon seçici membran ile ayrılmıştır. Çalışma elektrodu olarak grafit, karşı elektrot olarak platin levha kullanılmıştır. Elektroliz farklı elektrot potansiyellerinde ve 1.2 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımda gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucu, -1.05 V'da okzalal, formiat ve gliokzalal için elde edilen faradaik verimler sırasıyla %15, %72 ve %12 olarak belirtilmiştir. -1.26 V'da, okzalal ve formiat için elde edilen faradaik verimlerin arttığı (%17'den %74'e) gliokzalal faradaik veriminin ise azaldığı belirlenmiştir [117].

Magdesiav ve ark., metanol içerisinde CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesini mono, di ve elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş fitalosiyanın kompleks katalizörlerinin grafit üzerine sürülmesi sonucu hazırladıkları elektrotlar ile incelemişlerdir. Nadir toprak elementlerinin merkezi atom olarak konumlandığı mono, di-difitalosiyanın kompleksleri ile gerçekleştirdikleri indirgenme sonucunda metil formiatı ana ürün olarak elde ettiklerini bildirmişlerdir. Cu 2,9,16,23-tetra-*ter*-butilfitalosiyanın kompleksi katalizöründe CO<sub>2</sub>'in metana dönüşüm oranının %30 olduğu, ayrıca polimerleştirilen Cu 2,9,16,23-tetraaminoftalosiyanın kompleksi ve bu kompleksin grafit üzerine modifiye edilmesi ile hazırlanan katalizörlerde gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonlarında CO ve metil formiatın ana ürünler olduğu bildirilmiştir [118].

Cook ve ark; 5.10<sup>-4</sup> M CuSO<sub>4</sub> içeren katolitten camsı elektrot yüzeyine bakırın eş zamanlı olarak 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 adsorbe hidrojen iyonu arasında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar camısı karbon elektroda Pt ağı sarılması sonucu elde edilen ürünün formik asit olduğunu bildirmişlerdir [119].

Spaturu ve ark., karbonun bir allotropu olan elmas üzerine, öncelikle bor arkasından Ru<sub>2</sub>O ayrıştırarak elde edilen modifiye elektrotta CO<sub>2</sub> indirgenmesini farklı pH'larda incelemişlerdir. Pt karşı elektrot ve SCE referans elektrot olmak üzere indirgemeyi iki bölmeli hücre içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar pH etkisini Britton-Robinson (borik asit+fosforik asit+asetik asit) çözelti ortamında incelemişlerdir. Nötral ortamda metanol, asidik ortamda formik asitin ana ürün olduğunu belirtmişlerdir. Çizelge 2.13'de RuO<sub>2</sub>-BDD (Boron Doped Diamond) elektrot üzerinde farklı pH ve potansiyellerde elde edilen ürünler verilmiştir [120].

Çizelge 2.12. RuO<sub>2</sub>/BDD elektrotunda farklı pH'larda karbondioksitin indirgenmesi sonucu elde edilen faradaik verimler [120].

pH	E/V	Toplam Yük(C)	Elde edilen ürünler (%)				
			H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	HCOOH
2.4	-0.5	50.9	59.27	0.02	0.07	5.93	25.18
3.9	-0.6	37.9	25.25	0.01	1.70	7.73	40.58
5.9	-0.8	51.3	39.88	0.005	0.11	8.12	32.66
7.3	-1.0	59.6	44.85	0.003	0.12	4.77	37.45

Faguy ve ark., CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi sonucu oluşan birçok ürünün elektrotta tutunduğunu ve elektrodu zehirlediğini gözlemlemişler ve bu sorunu ortadan kaldırmak için kararlı yapıda katalizörler denemeyi uygun görmüşlerdir. Yaptıkları deneylerde saf Pt ve Pt/Nafyon/Karbon modifiye elektrotları üzerinde

karbondioksitin indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. Sonuç olarak modifiye Pt elektrodun saf Pt elektroda göre daha kararlı olduğu ve iyi katalitik etki gösterdiğini belirtmişlerdir [115].

Lewis ve ark., CO<sub>2</sub>'in katalitik indirgenmesini, kobalt ftalosiyanın kompleksinin karbon elektrot üzerine adsorplanması ile modifiye edilmiş elektrot üzerinde incelemişlerdir. Karbondioksit ile doyurulmuş sulu çözelti ortamında yapılan elektrolizler sonucu [-1 V (SCE)] elde edilen temel ürünleri CO ve H<sub>2</sub> olarak sıralamışlar ve CO için faradaik verimin %55-60, H<sub>2</sub> için de %30-35 olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca CO<sub>2</sub>'in indirgenme ürünlerine dönüşüm veriminin %90-95 olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak kobalt ftalosiyanın kompleksinin CO<sub>2</sub>'in CO'ye dönüşümü için önceki denenen sistemlerle kıyaslandığında daha iyi katalitik etki gösterdiği bildirilmiştir [121].

Wu ve ark., ortalama kenar uzunlukları 640 nm kübik kristal yapıdaki Cu<sub>2</sub>O'yi kimyasal olarak hazırlamışlar ve hazırladıkları Cu<sub>2</sub>O'yi karbon keçe üzerine ayrıştırarak üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu olarak kullanmışlardır. Araştırmacılar hem karbon keçe hem de Cu<sub>2</sub>O ile modifiye edilmiş karbon keçe üzerinde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemişlerdir. Elektrolizleri -1.7 V'da (SCE), 0.5 M NaOH çözelti içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Voltomogramlardan elde edilen sonuçlara göre, Cu<sub>2</sub>O ile modifiye edilmiş karbon elektrodun akım yoğunluğunun saf karbon elektroda göre daha yüksek olduğu, diğer taraftan her iki elektrot üzerinde gerçekleştirilen indirgenme sonucunda elde edilen ana ürünün metanol olduğu belirtilmiştir [122].

#### *Ön işleme tabi tutulmuş elektrotlar;*

Araştırmacılar karbondioksit dönüşümüne sıcaklığın, basıncın, elektrodun, pH'nın ve elektrolitin etkisini yapılan çalışmalarla ortaya koymuşlardır. Bu koşulların dışında deney öncesi ve deney sırasında değiştirilen diğer parametrelerin bu dönüşüme nasıl etki ettiği de çalışma grupları tarafından ele alınmıştır.

Augustynski ve ark., yapılan önceki çalışmalarda Cu elektrodun CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi sırasında zehirlendiğini ve bunun da akım verimini düşürdüğü gerekçesiyle, bakır elektrodu 0.5 M KHCO<sub>3</sub> çözelti ortamında -1.72 V'da (NHE) elektroliz ile Cu yüzeyini aktive etmişlerdir. Daha sonra aktive edilen bakır elektrotta CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti ortamında 8 gün süren elektrolizler yapılmıştır. Uzun süren elektrolizler sonucunda bakır elektrodun aktivitesini yitirmediği ve CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH elde edildiği bildirilmiştir. Elektroliz süresince, metan miktarının azaldığı etan miktarının arttığı toplam hidrokarbon miktarında değişme olmadığı gözlenmiştir [123].

Ogura ve ark; çalışmalarında karbondioksitin etilene seçici dönüşümü için yeni bir elektroliz sistemi kurmuşlardır. İndirgenme anot ve katot kısımlarının katyon geçirici membran ile ayrıldığı sistemde katot olarak kullanılacak bakır tel CuBr ile modifiye edilmiştir. Çalışmada 24,5 mA/cm<sup>2</sup> lik sabit akımda yapılan elektroliz sonrası başlangıç hacmi 577 cm<sup>3</sup> olan CO<sub>2</sub>'in %90'ının ürüne dönüştüğü belirtilmiştir. Elektrot potansiyelinin -2,0 ile -1.8 V arasında değiştiği belirtilen çalışmada, etilen oluşumunun %75 verimle gerçekleştiği, bununla beraber metan, karbonmoksit, etan, etanol, formik asit, asetik asit ve laktik asitin de oluştuğu gözlenmiştir. Karşı elektrotun Cu olması durumunda membrandan geçen H<sup>+</sup> ve Cu<sup>+</sup> iyonlarının CuBr'u yeniden aktive ettikleri, Pt kullanıldığında da elektrot yüzeyinde CuO oluşumunun gerçekleştiği ve çalışma elektrodunun aktivitesini düşürdüğü belirtilmiştir [125].

Shimano ve ark., karbondioksiti bakır elektrot ve bakır üzerine Cu<sub>2</sub>O ve CuO kaplanmış elektrotlar üzerinde, 1 atm basınç ve 25 °C sıcaklıkta indirgemişlerdir. Bakır üzerindeki zehirlenmeleri ve seçici olarak etilen oluşumunu gözlemlemek için puls elektroliz yöntemini kullanmışlardır. Oluşan ürünler (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO, HCOO<sup>-</sup> ve H<sub>2</sub>) ve bunların faradaik verimlerine katodik polarizasyon potansiyeli (Ec) ve bekleme süresi (tc), aynı şekilde anodik polarizasyon potansiyeli (Ea) ve bekleme süresi (ta) etkisini incelemişleridir. Ea > 1.4 V (Ag/AgCl) ve ta > 6s şartlarında etilen için elde edilen faradaik verimin maksimum olduğu belirtilmiştir. Ayrıca etilen oluşumu için bakır oksit elektrodun yüksek

seçiciliğe sahip olduğu ve maksimum faradaik verimin (%28) -3.15 V'da (Ag/AgCl) elde edildiği belirtilmiştir [125].

Ohya ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini çinko ve bakır oksitleriyle KOH/metanol içerisinde incelemiştir. Elektrolizler -2.5 ile -3.2 V (Ag/AgCl) potansiyel aralığında yapılmıştır. Yapılan çalışmada Zn partikülleri CuO ve Cu<sub>2</sub>O tozlarıyla preslenerek disk elektrot haline getirilmiştir. Bakır oksitleri olmadığı zaman karbondioksitin indirgenmesi sonucu sadece HCOOH ve CO ürünleri elde edilmiştir. Bakır oksitleriyle karıştırılmış Zn elektrot kullanıldığında ise HCOOH, CO ürünlerinin yanı sıra çeşitli hidrokarbonların da oluştuğu gözlenmiştir. Çalışmalar sonucunda Cu<sub>2</sub>O-Zn elektrot üzerinde KOH/metanol içerisinde, -3.0 V'da (Ag/AgCl) HCOOH, CO, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> için % akım verimleri sırasıyla 25, 20,8 ve 6 olarak bulunmuştur [126].

Iwakura ve ark., paladyumlanmış paladyum levha elektrot üzerinde karbondioksitin katalitik indirgenmesini 6 M KOH içinde gerçekleştirmişlerdir. İndirgenme sonucu HCOOH ve H<sub>2</sub> elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada maksimum akım verimi %75 olarak verilmiş ve bu verimin paladyumlama süresine ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir [127].

Terunuma ve ark., KHCO<sub>3</sub> çözelti ortamında, bakır yüzeyinde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini incelemiştir. Bakır elektrota farklı ön işlemler (ultrasonik, yüksek derecede oksitleme, potansiyel uygulayarak temizleme) uygulanarak, -1.9 V'da (SCE) elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Ürün dağılımını H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> olarak sıralamışlar ve elde edilen ürünlerin elektroliz süresine ve ön işlem metoduna bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Oksitlenmiş bakır yüzeyinde gerçekleştirilen indirgenme sonucu baskın ürünün H<sub>2</sub>, yüzeyde fazlaca bakır metali bulunduğu ürünün CO, ayrıca yüzey metalik bakır, bakır oksit ve fazlaca adsorbe oksijen ile kaplı olduğu durumda ise hidrokarbonların oluştuğu bildirilmiştir [128].

Brisard ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini asidik ortamda, gözenekli platin elektrot üzerinde diferansiyel elektrokimyasal kütle spektrometresi (DEMS) ile incelemiştir. Karbondioksitin perklorik asit içinde polikristalin Pt elektrot yüzeyinde hidrojen oluşum bölgesinde indirgenmesi sonucu formik asit, metanol ve eser miktarda metan oluşumu gözlenmiştir [129].

Ohta ve ark., karbondioksitin indirgenme reaksiyonunu Ti ve Ti-H elektrotları ile, 100 mM KOH-metanol içerisinde incelemiştir. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan ana ürünlerin formik asit ve CO olduğu bildirilmiştir. İndirgenme sonucunda Ti elektrotta formik asit miktarı karbonmonoksit miktarına göre fazla iken Ti-H elektrodunda bu durum tam tersidir. Araştırmacılar Ti-H elektrodunda karbonmonoksit miktarının formik asit miktarından fazla olmasının nedenini reaksiyonun daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmesine bağlamışlardır [130].

Sakata ve ark., karbondioksitin indirgenmesini farklı metal elektrotlarda (Fe, Ni, Pd, Cu, Zn ,Pt) incelemiştir. Metal elektrotlar, 0.5M Na<sub>2</sub>S sulu çözeltisinde 30 ila 60 dakika boyunca bekletilmiş ve bu şekilde ön işleme tabi tutulmuştur. Elektrolizler 0.1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde, yüksek basınç altında (30 atm), paslanmaz çelikten yapılmış otoklavda gerçekleştirilmiştir. Ön işleme tabi tutulan elektrotlar ile gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda elde edilen faradaik verimlerin ön işleme tabi tutulmayan elektrotlara göre arttığı gözlenmiştir. Diğer elektrotların aksine ön işleme tabi tutulan bakır elektrot ile gerçekleştirilen indirgenme sonucunda metan oluşumunun azaldığı (%36 dan %2), etilen ve etanol oluşumunun arttığı belirtilmiştir. Ayrıca elektrotları ön işleme tabi tutmaksızın, elektroliz esnasında çözelti ortamına Na<sub>2</sub>S eklenmesi ile de ürün seçiciliğinin arttığı ve akım-potansiyel eğrilerinden adsorbe sülfid iyonunun, adsorbe CO oluşumunu desteklediği ve bundan dolayı da ürün seçiciliğinin arttığı bildirilmiştir [131].

Maier ve ark., 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde Pt elektrotta, karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesine sıcaklığın ve elektrolizden önce, elektrodun farklı sürelerde polarizasyonunun etkisini incelemiştir. 70 °C'de elektrolizden önce

elektrodun kısa süre aktive edilmesiyle adsorplanmış ara ürün olarak  $\text{COOH}_{\text{ad}}$  oluştuğunu tespit etmişlerdir.  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elektrodun uzun süre (30 dk) aktive edilmesiyle  $\text{CO}_{\text{ad}}$  oluştuğunu ve birkaç saat devam eden aktivasyon sonunda  $\text{HCOOH}_{\text{ad}}$  ara ürünün oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca alınan dönüşümlü voltomogramlarda,  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de  $0.25\text{ V}$ 'da (DKE) maksimum akım değeri  $0.12\text{ mA/cm}^2$  iken,  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de maksimum akım değerinin,  $0,65\text{V}$ 'da (DKE)  $0.23\text{ mA/cm}^2$  olarak hesaplandığı belirtilmiştir [82].

Giner, karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesini asidik ortamda platin ve platinlenmiş platin elektrotta incelemiştir. Araştırmacı her iki elektrotta da kimyasal olarak adsorplanan hidrojenin karbondioksit ile reaksiyona girdiğini ve indirgenme ürünlerinin oluştuğunu gözlemlemiştir. Ancak bu reaksiyonun oda sıcaklığında çok yavaş gerçekleştiğini, maksimum reaksiyon hızının adsorbe olmuş hidrojen atomu ile  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de platinlenmiş platin elektrotta gerçekleştiğini belirtmiştir. Ayrıca elde edilen indirgenme ürünlerinin sıcaklığın ve akımın etkisiyle tersinmez olduğunu gözlemlemiştir [132].

Hori ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini farklı mono kristal yapılarına sahip Pd elektrotları ile  $0.1\text{ M HClO}_4$  çözelti ortamında incelemiştir.  $\text{CO}_2$ 'in indirgenmesinin  $-0.1\text{ V}$ 'dan (NHE) daha negatif potansiyellerde gerçekleştiğini ve  $\text{CO}_2$  indirgenme hızının kristal yapıyla ilgili olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılara göre, mono kristal yapıdaki Pd elektrotların  $\text{CO}_2$ 'in indirgenmesindeki katalitik aktiviteleri  $\text{Pd}(100) < \text{Pd}(111) < \text{Pd}(110)$  şeklinde sıralanmıştır.  $\text{CO}_2$ 'in  $-0.5\text{ V}$ 'da (RHE),  $\text{Pd}(111)$  elektrotu üzerindeki indirgenme hızı diğer Pt grubu metalleri (Pt, Rh ve Ir) üzerindeki indirgenme hızından daha fazla olduğu belirtilmiştir [133].

Fujishima ve ark., ön işleme tabi tutulmayan Pd, elektrokimyasal olarak hidrojen absorplanması sonucu elde ettikleri  $\text{Pd}+\text{H}$ , ve anodik bölgede hidrojen desopsiyonu ile ön işleme tabi tuttukları  $\text{Pd}-\text{H}$  elektrotlar yüzeyinde  $\text{CO}_2$ 'in indirgenmesini incelemiştir. Araştırmacılar karşı elektrot olarak Pt teli, referans elektrot olarak SCE, elektrolit olarak  $0.1\text{ M KHCO}_3$  kullanmışlar ve elde ettikleri

ürünleri CO, HCOOH, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> olarak bildirmişlerdir. Kullanılan elektrotlar ile gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonları sonucunda elde edilen faradaik verimler kıyaslandığında, CO<sub>2</sub>'in indirgenme reaksiyonlarında en iyi katalitik etkinin Pd+H elektrodu ile elde edildiği belirtilmiştir [134].

Fujishima ve ark., bir önceki çalışmalarının devamı olarak bakır ile modifiye edilmiş Pd elektrotları hazırlamışlar ve CO<sub>2</sub> indirgenmesi buz banyosunda gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar elde edilen ürünlerin CO, HCOOH, hidrokarbonlar ve alkoller olduğunu belirtmişlerdir. Cu/Pd üzerindeki CO<sub>2</sub> dönüşümünün Cu/Pd-H üzerindeki dönüşümünden az olduğu belirlenmiştir. -1.6 V'da (SCE) Cu/Pd-H yüzeyinde elde edilen ürünlerin faradaik verimleri toplamının maksimum olduğu (%125), HCOOH'in faradaik veriminin Cu/Pd-H elektrodunda arttığı, CO ve CH<sub>4</sub> faradaik verimlerinin ise tam tersine azaldığı gözlenmiştir [135].

Fujishima ve ark., diğer bir çalışmalarında CO<sub>2</sub>'in indirgenme reaksiyonu üzerine hidrojen içeriği ve uygulanan potansiyel etkisini incelemek üzere Cu/Pd ve Pd/H elektroduna elektrokimyasal olarak sistemden 20 C ve 100 C'luk yük geçirilmesinin ardından sırasıyla PdH(20) ve PdH(100) çalışma elektrotları hazırlamışlardır. Araştırmacılar elektrolizleri; -1.6, -1.7, -1.8 V'da (SCE) buz banyosunda gerçekleştirmişlerdir. Analizler sonucunda CO, HCOOH, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH ve C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH'i elde ettiklerini bildirmişlerdir. En iyi faradaik verimlerin -1.6 V'da (SCE) ve PdH(100) elektrodunda elde edildiğini belirtmişlerdir [136].

Fujishima ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini Pd ve Pd-H(100) elektrotları üzerinde sulu ve susuz ortamda incelemişlerdir. 1M KHCO<sub>3</sub> çözeltisini ve Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrodunu sulu ortamdaki, asetonitril/tetrabutylamonyumperklorat elektrolitini ve SCE referans elektrodunu susuz ortamdaki indirgenmeyi gerçekleştirmek için kullanmışlardır. Araştırmacılar susuz ortamda her iki elektrotta gerçekleştirdikleri indirgenme sonucu elde ettikleri ürünleri CO ve (COOH)<sub>2</sub> olarak sıralamışlar ve H<sub>2</sub> oluşumunun gözlenmediğini bildirmişlerdir. Diğer taraftan sulu ortamda sayılan ürünlere ek olarak H<sub>2</sub> elde

ettiklerini ve karbondioksit dönüşümünün Pd-H elektrodunda Pd elektroda göre arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar sulu ve susuz ortamda aldıkları polarizasyon eğrilerini kıyasladıklarında sulu ortamda ki Tafel eğimi 124 mV/decade, susuz ortamdaki eğimin de 230 mV/decade olduğunu bildirmişlerdir. Bunun sulu ortamdaki hidronyum iyonununun kaynaklandığını belirtmişlerdir [137].

Durand ve ark., polikristalin yapıya sahip bakır elektrokatalizörler (kübik Cu(211), Cu(111) ve Cu(100) ) yüzeyinde, -0.7 V'da (NHE) CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda metan ve etilen oluştuğunu bildirmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda karbondioksitin indirgenmesinde en iyi aktivite gösteren elektrodun Cu(211) olduğu, Cu(100) ve Cu(111) elektrot yüzeyine CO<sub>2</sub>'in zayıf bağlanması nedeniyle CO<sub>2</sub> indirgenmesinde aktivitenin düştüğü gözlenmiş ve bu sonucu her bir elektrodun adsorpsiyon enerjisini hesaplayarak doğrulamışlardır [138].

#### *Alaşım elektrotlar;*

Karbondioksit indirgenmesinde kullanılan her bir metal elektrodun kristal yapısı ve yüzey morfolojisi farklıdır. Buna bağlı olarak metallerin indirgenme reaksiyonundaki aktivitesi, kararlılığı, adsorpsiyon enerjisi de farklılık göstermektedir [70]. Araştırmacılar farklı metal karışımları elektrot olarak kullanarak karbondioksit indirgenmesindeki etkisini incelemişlerdir.

Kudo ve Komatsu., CO<sub>2</sub>'in su ile birlikte direk olarak metana indirgenmesini Raney alaşım katalizörleri ile incelemişlerdir. Destek tuz olarak NaOH ve CsOH kullanmışlardır. Raney-Fe elektrotta, CO<sub>2</sub>'in indirgenmesi sonucu %32,9 faradaik verimle alkali formiat, Raney-Ni elektrotta sırasıyla %25,7, %4,2 faradaik verimle metan ve alkali formiat, Ru ve karbon ile desteklenmiş Raney Fe-Ru/C elektrotta %45,3 faradaik verimle metan elde edildiği bildirilmiştir. Ayrıca araştırmacılar, sıcaklığın artmasıyla metan miktarında bir artış olduğunu, formiat miktarında bir azalma olduğunu gözlemişlerdir [139].

Watanabe ve ark., farklı oranlarda Cu, Sn ve Zn ihtiva eden Cu-Sn ve Cu-Zn elektrotlarda karbondioksitin indirgenmesini incelemişlerdir. İndirgenme reaksiyonunu 2 °C'de ve 0.05 M KHCO<sub>3</sub> çözelti ortamında gerçekleştirmişlerdir. Karbondioksitin indirgenmesinde kullanılan alaşımların elektrokatalitik özelliklerini, alaşım bileşimi, yüzeydeki mikro kristalin yapısı ve elektroliz potansiyeli ile kontrol altında tuttuklarını belirtmişlerdir. Elde edilen ürünlerin CO veya HCOOH olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> ve Cu<sub>5,6</sub>Sn kristallerinin CO eldesinde aktif olduğu bildirilmiştir [140].

Subramanian ve ark., CO<sub>2</sub>'in indirgenmesini incelemek üzere akışkan yataklı bir reaktör dizayn etmişler ve reaksiyonu bu hücre içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Katot olarak paslanmaz çelik üzerine kurşun ayrıştırılması sonucu elde edilen modifiye elektrot, anot olarak düşük oksijen aşırı gerilime sahip IrO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> elektrodunu kullanmışlardır. Dizayn edilen hücrenin anot ve katot kısmını perfloropolimer membran ile ayıran araştırmacılar, belirtilen sistemde karbondioksiti K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH=7) içerisinde, oda şartlarında formiata indirgemişlerdir. Formiat konsantrasyonun 1.5x10<sup>-2</sup> moldm<sup>-3</sup> ve faradaik veriminin %93 olarak kaydedildiği çalışmada, sulu ortamda formiat oluşumu için optimum değerler (CO<sub>2</sub>'in akış hızı; 3.2 mlmin<sup>-1</sup>, 298 K) belirlenmiştir [141].

Schrebler ve ark., karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesini metanol+LiClO<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> çözelti ortamında, atmosfer basıncı altında, renyum kaplı polikristalin yapıdaki altın elektrotta incelemişlerdir. Araştırmacılar indirgenme basamaklarını aydınlatmak üzere polarizasyon eğrileri elde etmişlerdir. Polarizasyon eğrilerinden elde ettikleri sonuca göre indirgenmenin bir elektron transferi ile CO<sub>2</sub><sup>-</sup> radikal anyonun oluşumuyla başladığı bildirilmiştir. Au ve modifiye edilmiş Au elektrotta farklı potansiyelerde (Çizelge 2.13) elde edilen ürünlere ait faradaik verim değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir [70].

Çizelge 2.13. 25 °C’de, 35 saat süren elektrolizler sonucunda elde edilen indirgenme ürünleri ve onlara ait faradaik verimler [70].

Elektrot	Faradaik Verim (%)			
		CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
E=-0.9 V(SCE)	Au	0	0	100
	Au/Re	65	0	35
E=-1.35 V(SCE)	Au	42	0	58
	Au/Re	87	0	18
E=-1.50 V(SCE)	Au	84	0	16

Ayrıca araştırmacılar çalışma ortamına magnetik karıştırıcı eklediklerinde -1.35 V’ da (SCE) %10 faradaik verimle metan oluştuğunu bildirmişlerdir [70].

Mishima ve ark., Cu-Zn alaşım elektrotta, KHCO<sub>3</sub> ve NaClO<sub>4</sub> özelti içersinde CO<sub>2</sub>’in indirgenmesini incelemişlerdir. İndirgenmeyi -1.3 V/-1.6 V(NHE) potansiyel aralığında gerçekleştirdiklerini ifade eden araştırmacılar, uygulanan potansiyele ve elektrolite bağlı olarak elde ettikleri ürünleri metanol, aseton etanol, metan, etan ve etilen olarak sıralamışlardır. Elektrolizler sonrasında SEM ile alınan görüntüler sonucunda hazırlanan alaşımın kararlı bir yapıda olduğu elektrolizden sonra elektrodun deforme olmadığı görülmüştür [142].

Cabrera ve ark., karbondioksit indirgenmesinde aktif olduğu belirtilen Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörün içerisine ağırlıkça %5 ve %10 Pd eklenmesiyle yeni katalizörler hazırlamışlardır. Her iki modifiye katalizörünün de seçimli metanol eldesi için uygun olduğu belirtilmiştir. Ayrıca araştırmacılar 475 K’de, %10 Pd ihtiva eden katalizörde karbondioksitin indirgenmesi sonucu 2 mmol metanol elde ettiklerini bildirmişlerdir [143].

Ishimaru ve ark., karbondioksitin 10 °C’de, 0.1 M KHCO<sub>3</sub> özeltisinde, Cu-Ag alaşım elektrotlarında elektrokimyasal olarak CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gibi

C-2 bileşiklerine indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada C-2 bileşiklerinin oluşumu için faradaik verim değerlerinin alaşımdaki Cu ve Ag' nin atomik oranlarına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Bu alaşımlar Cu/Ag için dört farklı atomik oranda (87/13, 55/45, 28/72, ve 13/87) Ar atmosferinde Cu ve Ag metallerinin eritilmesiyle hazırlanmıştır. C-2 bileşikleri için maksimum faradaik verimin (%54.2) CuAg (28/72) alaşım elektrotta elde edildiği belirtilmiştir [144].

Kyriacou ve ark., karbondioksitin indirgenmesini bakır ve altın ile kaplanmış bakır elektrotta, karbondioksit ile doyurulmuş 0.1M KCl ortamında, atmosfer basıncı altında, 25 °C' de, -1.85 V'da (SCE) incelemişlerdir. Araştırmacılar modifiye elektrotları hazırlarken; bakır elektrodu,  $0-3 \times 10^{-4}$  M altın içeren H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> çözeltisi içerisine daldırıp birkaç dakika bekllettikten sonra su ile yıkamışlardır. Karbondioksitin, Cu+Au elektrodu üzerinde indirgenmesi sonucu elde edilen metan, formik asit ve alkollerin faradaik verimlerinin Au miktarının artmasıyla azaldığı diğer taraftan CO ve H<sub>2</sub> için faradaik verimin de arttığı gözlenmiştir. Elektroliz sonucu elde edilen faradaik verimlerin Au ile modifiye edilmiş bakır elektrodun, çıplak bakır elektroduna nazaran daha kararlı olduğu bunun neden olarak da yüksek altın miktarı ile kaplanmış elektrot yüzeyinde CO ve hidrokarbon türlerinin tutunmadığını belirtmişlerdir [145].

Qu ve ark., RuO<sub>2</sub>'in, TiO<sub>2</sub> nanotüp (NTs) ve nanopartikül (NPs) üzerine ayrıştırılması ile kompozit katalizörler hazırlamışlar ve ardından hazırladıkları karışımı Pt elektrot üzerine ayrıştırıp elektrot haline getirmişlerdir. Hazırladıkları modifiye Pt elektrotta karbondioksit indirgenmesini dönüşümlü voltametri, kararlı hal polarizasyonu ve sulu çözelti ortamında elektroliz ile incelemişlerdir. Karbondioksitin RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotüp ile modifiye edilmiş Pt elektrotta düşük aşırı gerilimlerde bile %60.5 faradaik verimle metanol oluştuğu belirtilmiştir [146].

Çizelge 2.14. 0.5 M NaHCO<sub>3</sub> ortamında -0.8 V'da (SCE) CO<sub>2</sub>'in farklı elektrotlar üzerinde indirgenmesi sonucu oluşan ürünün faradaik verimleri

<b>Elektrot</b>	<b>Metanol için faradaik verim(%)</b>
RuO <sub>x</sub>	30.5
RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> NPs bileşimi	40.2
RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> NTs bileşimi	60.5

RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NTs ile modifiye edilen Pt elektrottaki metanol oluşumunun diğer elektrotlara göre fazla olduğu görülmektedir. Araştırmacılar nanotüp yapısının karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde yüksek seçiciliğe ve etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir [146].

Oloman ve ark., yüzeyi titanyum ile kaplı bakır katot ve yüzeyi platin ile kaplı titanyum anottan oluşan, Nafion 450 membran ile ayrılmış akışkan yataklı bir elektrokimyasal hücre tasarlamışlar ve CO<sub>2</sub>'in indirgenmesini bu hücre içinde incelemişlerdir. Anot kısmında 1 M KOH, katot kısmında da 0.45 M KHCO<sub>3</sub> sulu çözeltilerini kullanmışlardır. Çalışmada 1 A ile 8 A aralığında sabit akımda, 10-180 dakika boyunca, hacimce %16-100 CO<sub>2</sub> konsantrasyonunda yapılan elektrolizler sonucunda, CO<sub>2</sub>'in formiat iyonuna indirgendiği, bunun yanı sıra hidrojen ve miktarları düşük de olsa CO, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> elde edildiği belirtilmiştir. Formiat iyonunun akım verimi %13-86 arasında değişirken, -6 V/-3 V arasında CO<sub>2</sub>'in %20-80 oranında ürüne dönüştüğü belirtilmiştir [147].

Kaneco ve ark., çalışmalarında CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesini bakır parçacıkları içeren metanol elektroliti içinde, Pb ve Zn elektrotları ile incelemişlerdir. Elektrolizleri farklı bakır miktarlarında, -2.3 V ile -2.9 V (Ag/AgCl) potansiyel aralığında Nafion 117 membran ile ayrılmış hücre içerisinde, 243 K'de, atmosfer basıncında, karbondioksit ile doyurulmuş metanol/NaOH elektrolitinde gerçekleştirmişlerdir. Bakır parçacıkların olmadığı elektrolitte indirgenme sonucu sadece formik asit ve CO oluşumunun gerçekleştiği, hidrokarbon oluşumunun söz konusu olmadığı, bunun aksine, bakır ihtiva eden elektrolitte hidrokarbon (metan, etilen) oluşumunun gerçekleştiği belirtilmiştir. Metan ve etilenin faradaik

verimlerinin, bakır miktarının artması ile belirgin biçimde arttığı, formik asit ve karbonmonoksit'e ait faradaik verimlerinin azaldığı bildirilmiştir. Metanın maksimum faradaik verimi Pb elektrotta %6, Zn elektrotta %12 olarak belirtilmiştir. Çalışma sonucunda karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde elektrolit içine metal parçacıkların eklenmesi ile indirgenme ürünlerinin değişiminin ya da kontrolünün söz konusu olabileceğini bildirmişlerdir [148].

Popic ve ark., rutenyum, bakır ve kadmiyum ile modifiye edilmiş rutenyum ve  $RuO_x + TiO_x$  elektrotları üzerinde karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesini sulu  $NaHCO_3$  elektrolitinde incelemiştirler. Elektrolizler sekiz saat süre ile  $-0.8 V$ 'da (DKE) gerçekleştirilmiş, ürün olarak metanol ve aseton elde ettiklerini belirtmişlerdir. Metanol oluşumu için maksimum akım verimi bakır ile modifiye edilmiş rutenyum elektrotta,  $-0.8 V$ 'da (DKE) %41 olarak bildirilmiştir. Metanol oluşumunun rutenyum elektrodun modifikasyonu ile katalizlendiği belirtilmiştir. Çalışmada asetonun elektroliz süresinin başlarında oluştuğu, ancak elektroliz süresince miktarının sabit kaldığı ve elde edilmesinin elektrot modifikasyonuna bağlı olmadığı bildirilmiştir [149].

#### *Polimer kaplanmış elektrotlar;*

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda çok farklı elektrotlar kullanılmış, enerji girdisinin olabildiğince düşük ve karbondioksit dönüşümünün olabildiğince yüksek olması bu çalışmaların en önemli amacı olmuştur. İndirgenme reaksiyonunun düşük potansiyelde gerçekleşmesi, uzun elektrolizler sonrasında elektrodun aktivitesini kaybetmemesi, elektrodun elektrolitten kaynaklı safsızlıklarını ve dolayısıyla elektrodun zehirlenmesini en aza indirmek için farklı elektrokatalizörler tasarlanmıştır.

Araştırmacılar metal, yarı iletken, grafit, gaz difüzyon elektrotlardan farklı olarak katı polimer elektrolit veya polimerin kendisi ile modifiye edilmiş metal elektrotları da karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde kullanmışlardır.

Yapılan çalışmalarda katı polimer elektrolit (Nafyon membran) kullanılarak destek elektrolite gerek kalmadan gaz fazındaki karbondioksit indirgenmiştir. Ayrıca çalışma grupları Nafyon üzerine metal parçacıkları depolayarak indirgenme ürünlerinin akım verimlerini arttırmayı amaçlamışlardır. Diğer taraftan anilin, pirol, vinil gibi metal levha üzerine kolayca kaplanan polimerler ile farklı modifiye elektrotlar da hazırlanmış ve karbondioksitin indirgenmesinde elektrokatalizör olarak kullanılmıştır.

Sende ve ark., krom, nikel, kobalt, demir, rutenyum ve osmiyum metalleri merkez atom olmak üzere 4-vinil ve 6-vinil terpridin kompleksleri hazırlamışlardır. Araştırmacılar hazırladıkları bu kompleksleri camsı karbon elektrotta elektrokimyasal olarak polimerleştirmiş ve her bir elektrodu, 0.1 M NaClO<sub>4</sub> çözelti ortamında, karbondioksit indirgenmesinde kullanmışlardır. Formaldehitin tek ürün olarak elde edildiği çalışmada %87'lik faradaik verimle poli[Cr(4-v-tpy)<sub>2</sub>] elektrodunun karbondioksitin indirgenmesinde en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca araştırmacılar CO<sub>2</sub>'in camsı karbon elektrotta -1.80 V'da (Ag/AgCl) indirgendiğini belirtirken en iyi katalitik aktivite gösteren polimer bazlı elektrotta bu değerin -0.86 V'a (Ag/AgCl) kadar düştüğünü kaydetmişlerdir [150].

Ogura ve ark., tungstentrioksit/polianilin/polivinil sülfat ile modifiye ettikleri platin elektrotu in-situ FTIR spektroskopisi ile karakterize etmişler ve hazırladıkları bu elektrotu sulu çözeltide (0.5 M KCl ve 0.5 M KHSO<sub>4</sub>), karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesinde kullanmışlardır. Çalışmada karbondioksitin katot yüzeyinde oluşan H<sub>ad</sub> atomları ile reaksiyona girdiği belirtilmiştir. Ayrıca oluşan ara ürünlerin (COOH<sub>ad</sub> ve CHO<sub>ad</sub>) polianilin'in birinci ve ikinci yükseltgenme potansiyellerine çok yakın potansiyellerde yükselttikleri de belirtilmiştir. Araştırmacılar -0.8 V'da (Ag/AgCl) 24 saatlik elektroliz sonrası oluşan ürünleri laktik asit, formik asit, etanol ve metanol olarak sıralamışlardır [151].

Köleli ve çalışma grubu CO<sub>2</sub>'in elektro-katalitik dönüşümünü polipirol ile kaplanmış Pt elektrodunda, MeOH/LiClO<sub>4</sub> elektrolit sisteminde, normal ve yüksek basınçta gerçekleştirilmişlerdir. -0.4 V'da (Ag/AgCl) yapılan elektrolizler sonucunda

elde edilen ürünleri formaldehit, formik asit ve asetik asit olarak sıralamışlardır. Karbondioksit basıncının artması ile akım veriminin yükseldiği belirtilen çalışmada ürün oluşumu için maksimum faradaik verimin 20 barda HCHO için %1,9; HCOOH için %40.53 ve CH<sub>3</sub>COOH için de %62,2 olduğu belirtilmiştir [5].

Çizelge 2.15 Karbondioksitin -0,4 V'da (Ag/AgCl), oda koşullarında, polipirol elektrotta indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlere ait akım verimleri [5].

E(V)	t (saat)	Q (C)	Faradaik Akım Verimleri (%)		
			HCOOH	HCOH	CH <sub>3</sub> COOH
-0.4 V	1	1.7	41.3	1.6	33.7
	2	2.9	37.1	9.7	29.8
	3	4.0	32.3	7.6	25.5
	4	5.2	26.3	8.2	21.4
	5	6.1	23.4	6.1	19.3

Köleli ve ark., yaptıkları diğer çalışmada CO<sub>2</sub> fiksasyonunu MeOH/LiClO<sub>4</sub>/H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O ortamında polianilin ile kaplanmış Pt elektrotta incelemişlerdir. Kinetik verilerin elde edilmesi ve reaksiyonun optimum elektrot potansiyelinin tespiti için impedans spektroskopisi kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda E<sub>o</sub> potansiyeli -0,2; -0.1 V(DKE) olarak bulunmuş ve -0.2 V (DKE) potansiyeli için β= 0,6 ve J<sub>o</sub> değeri de 10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır [6]

Isaacs ve ark., karbondioksitin indirgenmesini incelemek için camsı karbon üzerine farklı metal liganda sahip polimer filmler kaplamışlardır. İndirgenme sonucu oluşan ürünlerin merkezi ligand atomuna bağlı olarak değiştiğini gözlemlemişlerdir [152].

Çizelge 2.16. 6 saatlik elektroliz sonucu oluşan ürünler (-1.0 V vs. Ag/AgCl) [152].

<u>Elektrot</u>	<u>Ürün</u>
Poli-CoTaPc	HCOOH
Poli-Ni-TaPc	HCOOH ,HCHO
Poli-Fe-TaPc	HCHO(1.5 sa), H <sub>2</sub>
Poli-H <sub>2</sub> -TaPc	H <sub>2</sub>

Araştırmacılar Poli-H<sub>2</sub>-TaPc katalizörünün karbondioksitin indirgenmesinde etkili olmadığını belirtmişlerdir [153].

Hori ve ark., anyon değiştirici (SPE/AEM) ve katyon değiştirici (SPE/CEM) olmak üzere iki farklı katı polimer membran üzerine kimyasal olarak gümüş iyonları depolamış ve bu metal iyonlarıyla kaplı iki polimeri karbondioksit indirgenmesinde kullanmışlardır. İndirgenme reaksiyonlarını 0.2 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında incelemişlerdir. SPE/CEM ile gerçekleştirilen indirgenme sonrasında membranın parçalandığı ve reaksiyonun bir süre sonra gerçekleşmediği bildirilmiştir. AEM/PPE ile 2 saat süren elektrolizler sonucunda elde edilen ürünün CO olduğu ve polimerin aktivitesini yitirmediği gözlenmiştir. Ayrıca AEM/PPE'nin ultrasonik banyoda bekletildikten sonra, SEM ile alınan görüntüler sonucunda elektrot yüzeyinin daha poröz olduğu ve alınan ölçümler sonucunda indirgenme akım yoğunluğunun artması ile elektrodun bu işlemde sonra aktivitesinin arttığı belirtilmiştir. İndirgenme akım yoğunluğunun 60 mA/cm<sup>2</sup> olduğu belirtilen çalışmada bu değer gümüş elektrotta elde edilen akım yoğunluğundan üç kat daha fazla olduğu belirtilmiştir [153].

Schreber ve ark., karbondioksitin indirgenmesini elektrokimyasal olarak üç bölmeli hücrede, 25 °C'de ve 1 atm'de gerçekleştirmişlerdir. İndirgenme reaksiyonlarını incelemek üzere Au elektrot üzerine polipirol filmi kaplanmış ve kaplanan bu elektrot Re ve Cu-Re mikroalaşımı ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan

elektrotlar üzerinde gerçekleştirilen elektrolizler sonrasında elde edilen ürünleri CO, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> olarak sıralamışlardır [154]. Çizelge 2.17’de her bir elektrot üzerinde elde edilen ürünlerin potansiyele bağlı olarak faradaik verimlerindeki değişim gösterilmiştir.

Çizelge 2.17. 25 °C’de CO<sub>2</sub>’in indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin faradaik verimleri (E/V [SCE]).

Elektrot	Faradaik Verim(%)			
	CO (-1.10 V)	CH <sub>4</sub> (-1.10 V)	CO (-1.35 V)	CH <sub>4</sub> (-1.35 V)
Cu	15	20	8	24
Cu-Re	54	19	51	26
Re	65	2	57	10
Ppy/ Re	65	28	59	34
Ppy/Cu-Re	48	26	43	31

Elde edilen ürünlerin faradaik verimlerinin elektrot yüzeyi yapısına ve uygulanan potansiyele bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir. Araştırmacılar metan için en yüksek faradaik verimin -1.35 V’da (SCE) Au/Ppy-Re modifiye elektrotta %34, Au/Ppy-Cu-Re modifiye elektrotta da %31 olduğu belirtmişlerdir.

Cecchet ve ark., karbondioksitin dönüşümü üzerine yüzey yapısını incelemek üzere SnO<sub>2</sub>/OTE (optik saydam elektrot) yüzeyine fac-[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] kompleksinin polimerleştirilmesi ile poly-fac-[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]/SnO<sub>2</sub>/OTE ve poly-fac-[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/OTE elektrotlar hazırlamışlar ve SEM ile elde edilen görüntüler sonucunda poly-fac-[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/OTE elektrotunun diğer hazırlanan elektroda göre nanoporöz yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar CO<sub>2</sub>’in elektrokimyasal indirgenmesini -1.2 V’da (SCE) üçlü elektrot sisteminde, normal şartlarda gerçekleştirmişlerdir. CO<sub>2</sub>’in indirgenmesi sonucu akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre poly-fac-[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/OTE modifiye elektroda ait akım yoğunluğunun poly-fac-

[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]/SnO<sub>2</sub>/OTE modifiye elektroda göre yüksek olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak poly-fac-[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/OTE modifiye elektrodun CO<sub>2</sub>'in indirgenmesinde daha iyi katalitik aktivite gösterdiği bildirilmiştir [155].

Stevens ve ark., karbondioksitin karbonmonoksite elektrokimyasal olarak indirgenmesini poröz hidrofilik özelliğe sahip polimer membran üzerine Au metalinin ayrıştırılması ile hazırlanan elektrotta incelemiştir. Elektrodun kararlılığını incelemek üzere KHCO<sub>3</sub> çözelti ortamında, 48 saat boyunca, 25 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluğunda elektroliz gerçekleştirilmiş ve -1,7 V'da (SCE) yapılan elektrolizlerde CO<sub>2</sub>'in indirgenmesine ait akım yoğunluğunun sabit kaldığı, -2.3 V'da (SCE) akım yoğunluğunda düşüşün gözlemlendiği belirtilmiştir. Karbondioksitli ve karbondioksitsiz ortamda dönüşümlü voltametri ile elde edilen sonuçlara göre bikarbonat iyonunun indirgenmediği, indirgenen türün karbondioksit olduğu gözlenmiştir. -1.2 V ve -2,2 V aralığında CO için elde edilen maksimum faradaik verimin %85 olduğu çalışmada, bu değer Hori ve çalışma grubunun Au elektrot üzerinde elde ettikleri CO faradaik verimi [44] ile kıyaslanabilir bir değer olduğu belirtilmiştir [156].

Friebe ve ark., etilen tetrafloroetilen kopolimer membran üzerine bakır parçacıklarının depolanması sonucu hazırladıkları elektrot üzerinde farklı alkali hidrojen karbonat çözeltisi ortamında, CO<sub>2</sub>'in indirgenmesini diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi ile incelemiştir. Çalışmada (Li, Na, K, Rb, Cs)-HCO<sub>3</sub> elektrolitleri karbondioksit ile doyurulduktan sonra 0 V ile -2.2 V (NHE) aralığında voltomogramlar alınmış ve -0.8 V'da (NHE) hidrojen oluşumunun başladığını, -1,3 V'da (NHE) metan, etan oluşumunun maksimum olduğu belirtilmiştir [157].

Komatsu ve ark., katı polimer elektrolit olarak adlandırılan nafyon membranlar üzerine bakır ayrıştırarak elde ettikleri kompozit elektrotta CO<sub>2</sub> indirgenmesi incelemiştir. Araştırmacılar elektrolitten kaynaklı safsızlıkların elektrodun zehirlenmesini önlemek amacıyla elektrolit kullanmamışlardır. Farklı Cu

bileşimine sahip çözücüler içerisine daldırılarak farklı iki kompozit elektrot elde etmişlerdir [158].

Çizelge 2.18. -1.5 V'da (SCE) elde edilen ürünler ve onlara ait faradaik verimler [158].

Akım verimi/%						
Elektrot	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HCOOH	TOPLAM
Cu-Nafyon						
Elektrot(I):	8.8	<0.1	2.6	0.1	5.9	17.4
Cu-Nafyon						
Elektrot(II):	3.5	<0.1	2.0	0.1	3.2	8.8

Araştırmacılar SEM ile elde ettikleri görüntüler sonucunda Cu-Nafyon(I) elektrodun daha geniş aktif bir yüzeye sahip olduğunu ve CO<sub>2</sub> dönüşümünün bu elektrotta daha fazla olduğunu belirtmişlerdir [158].

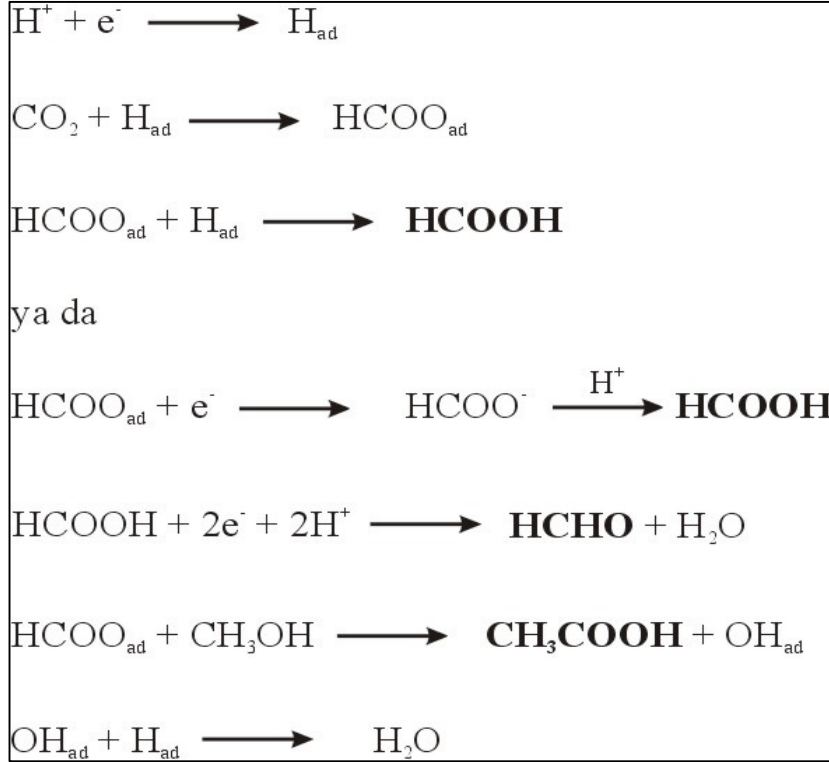
Ogura ve ark., PAn/PB/Pt elektrot ve Fe-C (demir II kompleksi) ile katkılanmış Fe-C/Pan/PB/Pt elektrotta, 0.5 M KCl çözelti ortamında CO<sub>2</sub>'in elektrokimyasal olarak indirgenmesini incelemişlerdir. Her iki elektrot ile yapılan elektrolizler sonucu elde edilen ürünleri metanol, etanol, aseton, laktik asit, formik asit ve 1-propanol olarak sıralamışlardır. Ancak elde edilen ürünlerin faradaik verimlerinin Fe-C/Pan/PB/Pt elektrotta arttığı belirtilmiştir. Aynı elektrot ile 24 saat boyunca farklı potansiyellerde devam eden elektrolizler sonrasında ürünlerin faradaik verimlerinin maksimum olduğu değerin -0.8 V (SCE) olduğu belirtilmiştir [113].

Çizelge 2.19 pH=3 olan 0,5 M KCl çözeltisi içinde, farklı elektrotlarda elde edilen indirgenme ürünleri ve miktarları

Elektrot	Ürünler ( $\mu\text{mol. dm}^{-3}$ )					
	A	B	C	D	E	F
Pt	0.8	0.7	0.6	0.0	8.3	0.0
PB/Pt	1.5	1.2	0.2	1.6	7.0	0.7
PAn/ Pt	3.7	4.0	1.5	17.1	0.0	1.3
PAn/PB/Pt	1.3	2.8	2.7	9.3	12.0	1.0
Fe-C/PAn /Pt	1.0	2.2	2.4	12.1	7.0	2.5
Fe-C/PAn/PB/Pt	8.7	6.3	5.9	23.4	15.1	3.2

A: metanol, B: etanol, C: aseton, D: laktikasit, E: formikasit, F: 1-propanol, PB: prussian mavisi, PAn: polianilin, Fe-C: bis(1,8-dihidroksinaftalin-3,6-disülfonat) demir(II) kompleksi, elektroliz potansiyeli ve süresi: -0.8 V(SCE), 24 saat.

Köleli ve ark., çalışmasında  $\text{CO}_2$ 'in elektrokimyasal indirgenmesi -0.4 V'da (DKE) polianilin ile modifiye edilmiş platin elektrodu ile  $\text{MeOH/LiClO}_4/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  elektrolitinde, normal ve yüksek basınçta gerçekleştirilmiştir. Elektroliz ürünlerinin formaldehit, formik asit ve asetik asit olarak sıralanmıştır [6]. Araştırmacılar -0.4 V'da (DKE) karbondioksitin doğrudan elektron alarak indirgenmesinin söz konusu olamayacağını belirterek, aşağıda verilen hidrojenasyon mekanizmasını literatürde ilk kez önermişlerdir.



Şekil 2.13. Karbondioksitin polimer elektrotlardaki indirgenme mekanizması

Bu mekanizmaya göre, birinci basamakta oluşan  $\text{H}_{\text{ad}}$  atomu  $\text{CO}_2$  molekülü ile reaksiyona girerek adsorbe formiat iyonu oluşturmaktadır. Oluşan ara ürün bir elektron ve proton alarak formik aside dönüşmektedir. Formiat ionununun iki elektron alması ile formaldehit, metanol ile tepkimeye girmesi ile de asetik asit oluşmaktadır [6].

Polimer elektrotlar ile modifiye edilen metal elektrotlarda, alt başlıklar altında ele anılan diğer elektrotlara kıyasla karbondioksitin indirgenme potansiyelinin düştüğü görülmektedir. Polimer ile kaplanmış elektrotlardaki karbondioksitin indirgenme mekanizması Köleli ve grubu tarafından aydınlatılmıştır. Mekanizmada metal elektrotlarda olduğu gibi karbondioksitin direk olarak elektron alıp indirgenmediği, adsorbe hidrojen atomu ile reaksiyona girip elektrot üzerinde tutunan adsorbe türlere indirgenmediği görülmektedir. Araştırmacılar indirgenme potansiyelindeki bu düşüşü polimer kaplı elektrottaki hidrojen oluşum mekanizmasından kaynaklı olabileceğini belirtmişlerdir. Karbondioksitin indirgenme

potansiyelindeki bu düşüşe etkisi olan hidrojen oluşum mekanizmasına, polimerin nasıl bir katkıda bulunduğunu araştırmak üzere metal desteksiz polimer elektrotların hidrojen oluşum mekanizmasının incelenmesi gerekmektedir.

### 2.1.3 Poli(anilin-ko-fenilendiamin)

Polianilin diğer polimerler (polipirol, politiyofen gibi) ile kıyaslandığında yüksek iletlenliğe ve kararlılığa sahip olduğu bilinmektedir. Üstelik polianilin polipiroiden daha pöröz bir yapıda olduğu belirtilmiştir [159]. Ayrıca elde edilen polimer filmin inceliğinden kaynaklı sorunun da düşük molekül ağırlığına sahip inorganik monomerlerinin çalışma ortamına eklenmesi ile giderildiği araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. Yapılan çalışmalarda X-ray ve FT-IR spektrometrisi ile yapılan karakterizasyonlarda parafenilendiamin monomerinin polianilin yapısını değiştirmediği gözlenmiştir [160]. Diğer taraftan SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile elde edilen görüntüler sonucunda poli(anilin-ko-fenilendiamin) fibril yapısının polianilininkine göre daha uzun ve daha pöröz olduğu gözlenmiştir [161].

## 2.2.HİDROJEN OLUŞUM REAKSİYONU İLE İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sulu ortamda hidrojen oluşum tepkimesi (HER), hidrojen enerjisi açısından en önemli elektrokimyasal tepkimelerden biridir. Tek bir ara ürün ( $H_{ad}$ ) üzerinden tepkimenin ilerlemesi, bu tepkime sayesinde elektrokataliz teorisinin gelişmesini sağlamıştır [162,164]. Elektrokatalizör olarak kullanılan Pt, Pd, Au, Ni gibi elektrotlar üzerinde hidrojen çıkışı çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu olumsuzluk doymamış bileşiklerin örneğin,  $CO_2$ 'in elektrot yüzeyinden direkt olarak konveksiyonuna neden olup, yüzeyde adsorplanması gereken türlerin tutunmamasına neden olur. Bu yüzden son zamanlarda hidrojen oluşumunun yavaş ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirildiği elektrot materyalleri üzerinde elektrokimyasal hidrojenasyon tepkimesi incelenmektedir [4-6].

Aydın ve ark., yaptıkları çalışmada polianilin, polipirol ve polianilin-polipirol kopolimerlerini Pt elektrot üzerine ayırıştırıp, bu elektrotlardaki hidrojen oluşum reaksiyonunu incelemişlerdir. Farklı konsantrasyonlardaki asit çözeltisi içerisinde alınan Tafel eğrilerinden yararlanarak değişim akım yoğunluğunu ( $j_0$ ), katodik Tafel eğimini hesaplamışlardır. Farklı sıcaklıklarda alınan Tafel eğrilerinden de her bir elektrot için aktivasyon enerjilerini belirlemişlerdir. Aktivasyon enerjisi değerleri PAN için 26, PPy için 36.5, PAN-PPy için 40.6, Pt elektrodu içinse 20.6 kJ mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur [164].

Mo ve ark., modifiye elektrot haline getirilmiş polipirol fibrillerinin davranışlarını hidrojen oluşum prosesi süresince incelemişlerdir. Çalışma sonunda polipirol fibrilleri ile modifiye edilmiş elektrot üzerindeki hidrojen oluşum akım yoğunluğunun önemli derecede arttığı bildirilmiştir. Ayrıca fibrillerin uzamaya başlaması ile hidrojen oluşum akım yoğunluğunun da giderek arttığı gözlenmiştir [165].

Omanovic ve ark., polianilin (PANİ) ile kaplanmış camsı karbon üzerine Ni ve Ni-Mo ayırıştırarak elde ettikleri Ni/PANİ ve NiMo/PANİ elektrotlarının hidrojen oluşumundaki davranışlarını Ni elektrodu ile kıyaslamışlardır. Polianilin kullanılması ile elektrot yüzeyinin pörözitesinin arttığı gözlenmiştir. Araştırmacılar polarizasyon eğrileri ve impedans ölçümleri ile her bir elektrotta hidrojen oluşum mekanizmasını incelemişlerdir. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen eğimler kıyaslandığında en yüksek eğim değeri 147 mV/decade ile Ni elektrotta, en düşük eğim değeri 55 mV/decade ile NiMo/PANİ elektrotta elde edilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden ve İmpedans ölçümlerinden elde edilen kinetik verilere göre Ni/PANİ elektrotta hidrojen oluşumu Volmer mekanizması (Bkz. Bölüm 4.3) üzerinden gerçekleşirken, NiMo/PANİ elektrotta Heyrovsky mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir [166].

Omanovic ve ark., diğer bir çalışmalarında camsı karbon üzerine polianilin ve polipirol kaplanmış elektrot üzerine Ni partikülleri ayırıştırarak elektrotların hidrojen oluşumundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir. Her bir elektrodun

hazırlanışında farklı ön işlemler uygulayarak elektrot yüzeyinin porözitesini arttırmayı amaçlamışlardır. En iyi kinetik verileri en poröz olan elektrotta elde ettiklerini belirtilen araştırmacılar her bir modifiye elektrottaki hidrojen oluşumun Volmer mekanizması üzerinden yürüdüğünü belirtmişlerdir [167].

Trueba ve ark., paslanmaz çelik üzerine farklı kalınlıklarda polipirol filmi kapladıktan sonra Pt, Ru ve Ir metal partiküllerini elektrokimyasal olarak elektrot üzerine ayırtmışlardır. Elektrotların hidrojen oluşumundaki elektrokimyasal davranışlarını 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde incelemişlerdir. SEM ile elde ettikleri görüntüler sonucunda Ir partiküllerinin elektrot yüzeyine homojen olarak dağılmadığını belirtmişlerdir. Elektrodun polipirol ile kaplanması ile yüzeyin porözitesinin arttığı ve metal partiküllerinin nanopartikül boyutunda homojen olarak dağılmasını sağladığı belirtilmiştir [168].

Hukowic ve ark., GdNi<sub>4</sub>Al elektrot ve polipirol kaplanmış GdNi<sub>4</sub>Al modifiye elektrodun hidrojen oluşumundaki elektrokimyasal aktivitesini 1 M NaOH çözeltisinde incelemişlerdir. Polarizasyon eğrilerinden HER için kinetik veriler hesaplanmıştır. Örneğin GdNi<sub>4</sub>Al elektrot için denge akım yoğunluğu ( $J_0$ )  $1,45 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> iken modifiye elektrotta bu değer  $1,80 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>'dir. Ayrıca modifiye elektrot için hesaplanan Tafel eğimi metal elektroda kıyasla daha küçük bulunmuştur. Diğer taraftan -0.2 V'dan (SCE) daha negatif değerlerde her iki elektrot için yük transfer direncinin azaldığı belirtilmiştir [169].

Grzeszczuk ve ark., camı karbon üzerine polianilin filmi kapladıktan sonra film yüzeyine nano boyutta Pt partikülleri ayırtmışlardır. Hidrojen oluşumunun iki basamakta gerçekleştiği ve Volmer basamağındaki reaksiyon hız sabitinin  $2 \times 10^{-11}$  mols<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>, Heyrovsky basamağındaki hız sabitinde  $3 \times 10^{-11}$  mols<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> olduğu belirtilmiştir. Ayrıca impedans ölçümlerinde elde edilen kinetik verilerden, çift faz kapasitansının, negatif potansiyellerde azaldığı belirtilmiştir [170].

### 3.MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1.MATERYAL

##### 3.1.1.Cihazlar

Dönüşümlü voltametri incelemeleri, tafel ve elektrokimyasal impedans ölçümleri için  $\pm 250$  mA aralığında akım ve  $\pm 10$  V aralığında potansiyel uygulayabilen CHI660C model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılmıştır. Kopolimer tozlarının preslenip elektrot olarak kullanılması için pelet makinesi kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak elde edilen kopolimer morfolojisi ve pelet yüzeyi Zeiss marka Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu ile görüntülenmiştir.

##### 3.1.2. Elektrotlar

Kopolimerin elektrokimyasal sentezi için  $3 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip %99,99 saflıkta platin levha elektrot kullanılırken, karşı elektrot olarak  $10 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip platin levha elektrot kullanılmıştır.

Hidrojen oluşum reaksiyonlarını incelemek üzere, kopolimerin preslenmesi ile elde edilen pelet çalışma elektrodu olarak,  $5 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Tüm çalışmalar için referans elektrot olarak Ag/AgCl/Doymuş KCl (referans potansiyeli 196 mV [NHE]) elektrodu kullanılmıştır.

##### 3.1.3 Kimyasallar

Monomer olarak %99 saflıkta anilin (Merck) ve p-fenilendiamin (Merck) kullanılmıştır. Protik ortam olarak anilin'in iyi çözündüğü 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seçilmiştir.

Polimer tozu ile elde edilen peletlerin daha poröz yapıda olması için ortama %99 saflıkta NaCl eklenmiştir. Ayrıca elde edilen peletlerin elektrot olarak kullanılabilmesi için bakır tel ve bakır teli sabitlemek için de Elecolit 325 (gümüş

pasta) tercih edilmiştir. Diğer taraftan hidrojen oluşum reaksiyonlarını incelemek üzere voltametri, impedans ve tafel ölçümlerinde farklı konsantrasyonlardaki (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 M) HClO<sub>4</sub> elektroliti kullanılmıştır.

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Kopolimer filminin hazırlanması

Platin yüzeyinde kopolimer filminin sentezi için, destillenmiş anilinin 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki 0.1 M'lık çözeltisi hazırlanmış ve elde edilen çözelti içerisine 0.1 mmol parafenilendiamin eklenmiştir. Polimerizasyon işleminde ilk döngü -0.2 V ile +1.25 V (Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>) aralığında, sonraki döngüler, -0.2 V ile +0.85 V aralığında 0.05 V.s<sup>-1</sup> tarama hızıyla kaydedilmiştir.

### 3.2.2. Elektrotların hazırlanması

Kopolimerin elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesinin ardından yüzeyde safsızlık ve yükseltgenmemiş formda bulunan iyonların ortamdan uzaklaştırılması için polimer kaplı platin levha 30 dakika su-metanol karışımında bekletilmiştir. 24 saat karanlıkta muhafaza edilen kopolimer filmi, kuruduktan sonra Pt levha üzerinden sıyrılarak alınmıştır. Elde edilen kopolimer, toz halinde iken preslenerek (3 ton/cm<sup>2</sup>) pelet haline getirilmiştir. Ayrıca elde edilen peletlerin porözitesini daha da arttırmak için, polimer tozuna belirli oranda tuz (NaCl) ekleyip preslenerek pelet haline getirilmiş ve pelet içerisindeki tuz, suda çözülerek uzaklaştırılmıştır. Daha sonra pelet suyla yıkandıktan sonra elektrot olarak kullanılmıştır. Farklı yüzdeliklerde tuz eklenip bu tuzların suda çözünmesi sonucu farklı poröziteye sahip 5 farklı elektrot elde edilmiştir. Bu elektrotların ve tuz eklenmeden hazırlanan elektrodun hidrojen oluşum reaksiyonundaki davranışları kıyaslanmıştır.

### 3.2.3. İmpedans Ölçümlerinin Simülasyonu

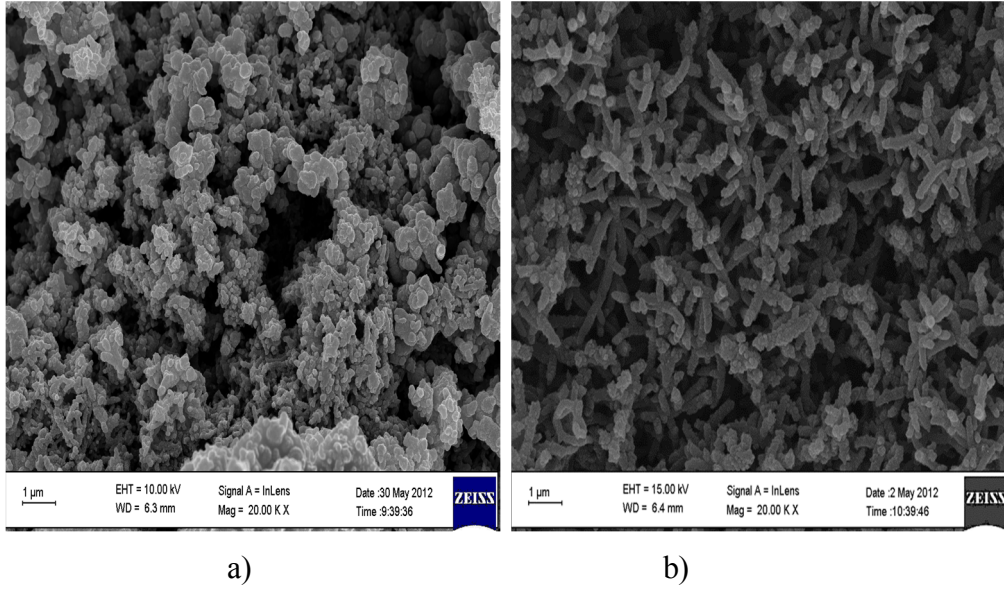
Polimer elektrotların elektrokimyasal davranışlarını anlaşılmasında, korozyon çalışmalarında ve HER (Hidrojen Oluşum Reaksiyonu) mekanizmasının aydınlatılmasında Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi sıkça kullanılmaktadır [171-173]. Bu yöntemin tercih edilmesinin nedenleri, 5 mV'dan daha düşük sinüsoidal potansiyel genişliği için denge durumundaki girişimin diğer elektrokimyasal yöntemlere göre önemsenmeyecek kadar düşük olması, tek bir deneyle yük transfer prosesine ulaşılmasının yanı sıra elektrolitik direnç, çift faz tabakasının kapasitansı, düşük frekans kapasitansı, yük transfer direnci, difüzyon impedansı gibi pek çok önemli verilerin elde edilmesi şeklinde sıralanabilir.

Metal desteksiz, faklı porözitedeki kopolimer elektrotlarda hidrojen oluşum mekanizmasını aydınlatmak üzere elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmıştır. Deneyler 100 kHz ile 0.1 Hz frekans aralığında, 10 mV'luk genlik ile farklı konsantrasyonlarda ve farklı elektrot potansiyellerinde gerçekleştirilmiştir. İmpedans eğrilerinin simülasyonu için ZView 2.1b bilgisayar programı kullanılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

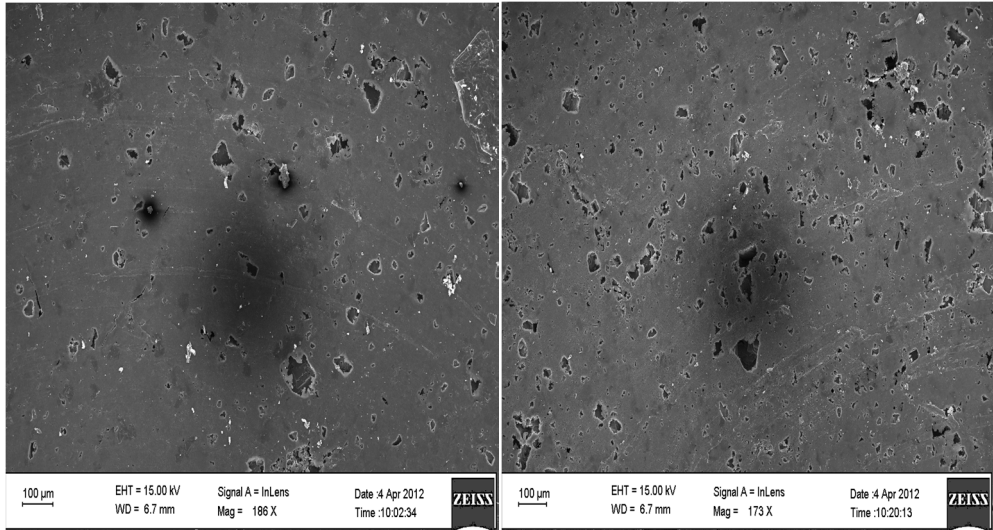
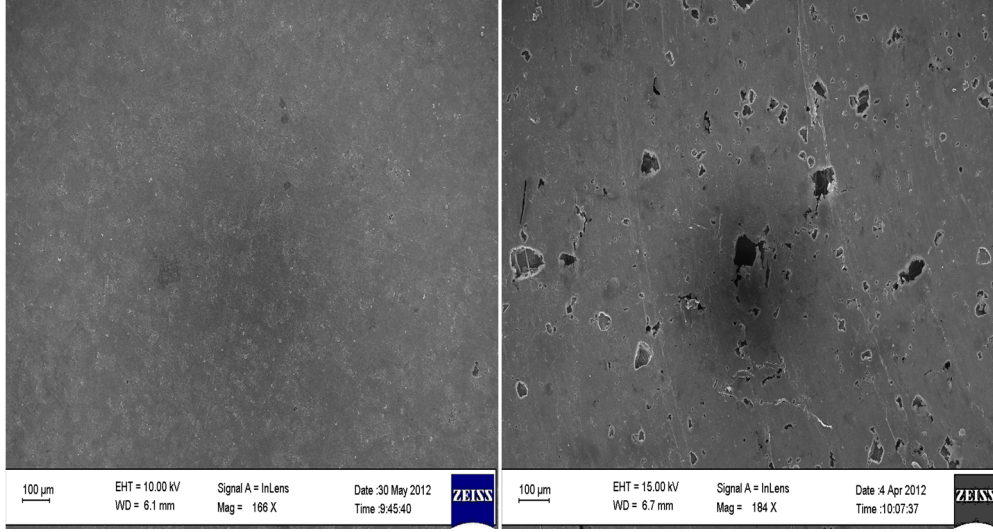
### 4.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP GÖRÜNTÜLERİ

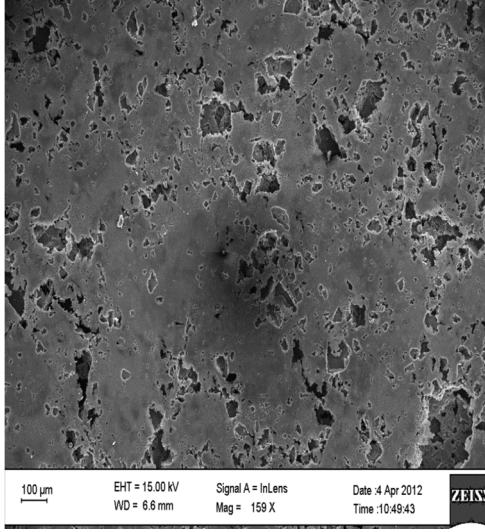
Morfolojik yapılarını kıyaslamak üzere polianilin ile kopolimer tozunun SEM görüntüleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



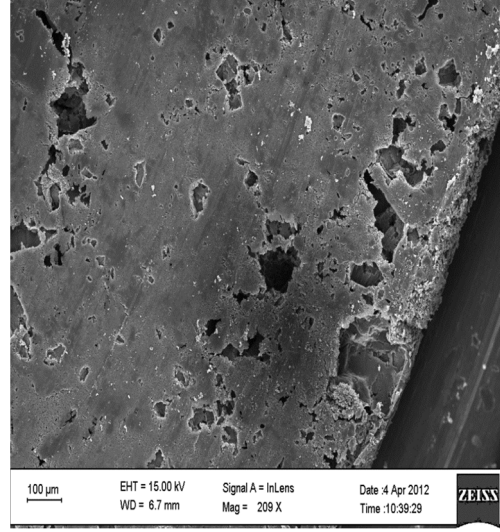
Şekil 4.1. Sentezlenen polimerlerin SEM görüntüleri a)Polianilin tozu, b)kopolimer tozu

Elde edilen görüntülerden parafenilendiamin’in anilin çözeltisine eklenmesiyle elde edilen kopolimerin (b) polianilinden daha düzenli bir yapıda olduğu ayrıca parafenilendiamin’in eklenmesiyle polianilin yüzey alanının arttığı görülmektedir. Ayrıca hazırlanan metal desteksiz polimer elektrotların, tuz ilavesiz ve poröziteyi arttırmak üzere eklenen tuzun uzaklaştırılmasından sonraki görüntüleri Şekil 4.2’deki gibidir.

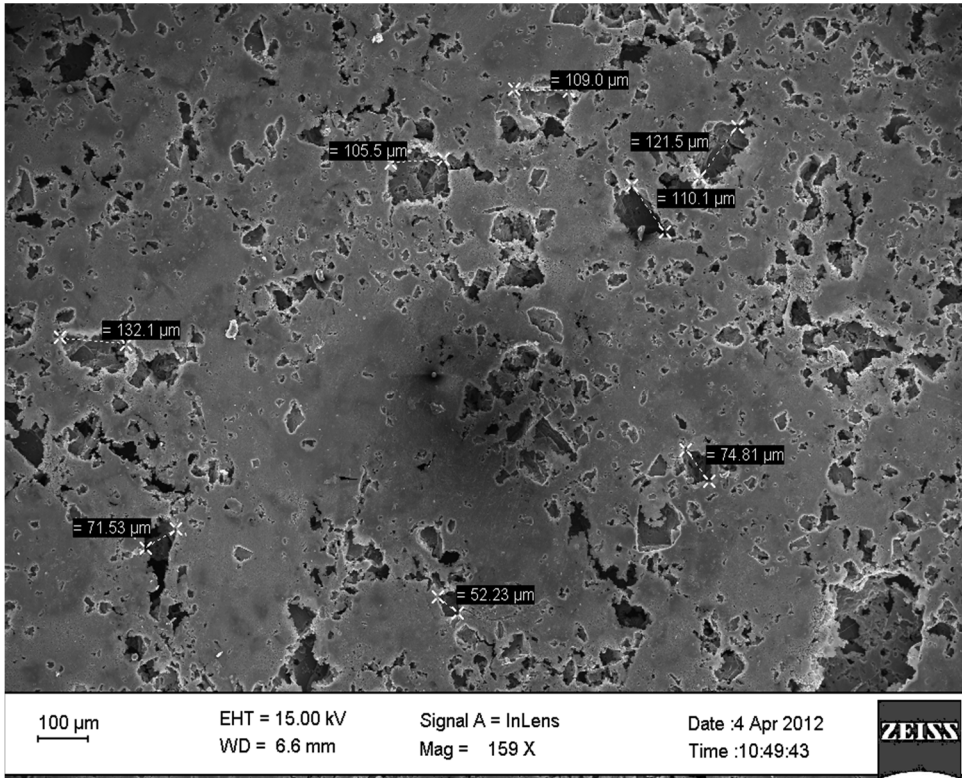




Şekil 4.2.e. %50'lik elektroda ait SEM görüntüsü



Şekil 4.2.f. %75'lik elektroda ait SEM görüntüsü



Şekil 4.2.g. Peletten tuzun uzaklaştırılması sonucu elde edilen porların çapı

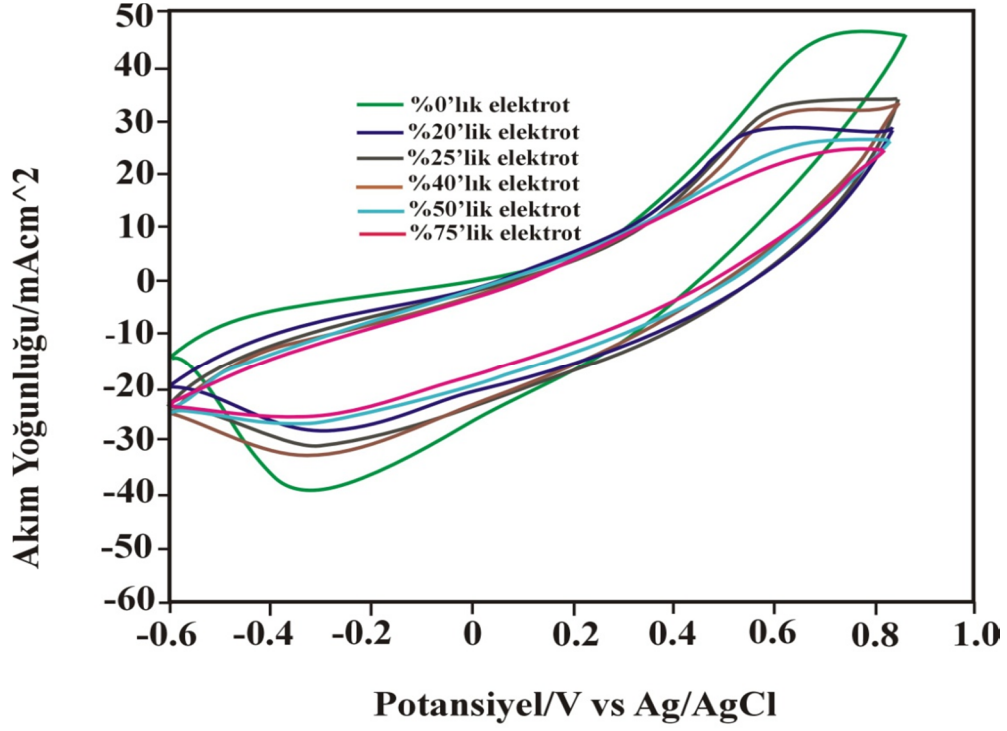
Tuz ilavesi ile ön işleme tabi tutulan elektrotların, ön işleme tabi tutulmayan elektrottan daha poröz olduğu görülmektedir. Hazırlanan elektrotların porözitesi eklenen tuzun uzaklaştırılması ile sağlandığından, elektrot isimleri uzaklaştırılan tuz miktarı ile adlandırılacaktır (ör: %40'lık elektrot; %40 tuz ihtiva eden kopolimer

peletin, suda bekletilmesi ile tuzdan arındırılan elektrot). Elde edilen görüntülerde, kopolimerin yapısındaki çapraz bağlanmalardan dolayı polianilinden daha düzenli bir yapıda ve fibrillerin daha kalın ve uzun olduğu görülmektedir. Diğer taraftan tuzun uzaklaştırılması sonucu, pelette farklı boyutlarda porlar oluştuğu görülmektedir. SEM görüntüleri alınan kopolimer elektrotların hidrojen oluşum reaksiyonundaki davranışları öncelikle dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir.

#### 4.2. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR

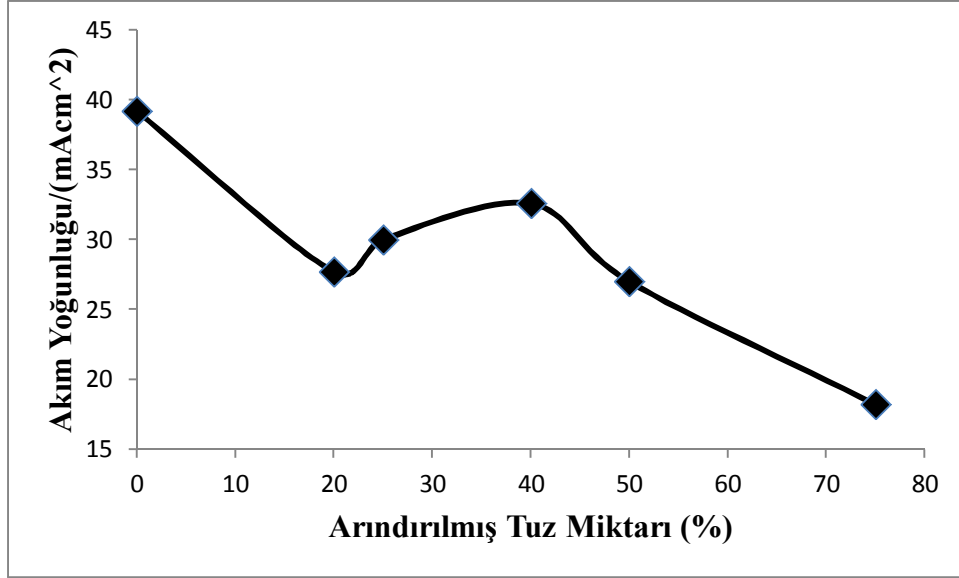
Bölüm 3.3.2' de belirtildiği gibi öncelikle ön işleme tabi tutulmamış polimer elektrot hazırlanmış ve hidrojen oluşumundaki etkisi incelenmiştir. Her ne kadar elektrot, polimerden kaynaklı bir poröziteye sahip olsa da, uygulanan basınçla birlikte peletin porözitesini kaybettiğini ve aktif yüzeyinin azaldığı düşünülmüştür. Bu nedenle polimer peletin porözitesini daha fazla arttırmak üzere yapılan ön işlem sonucu (tuz ekleme-arındırma) elde edilen farklı porözitedeki elektrotlarında, ön işleme tabi tutulmamış elektrotta olduğu gibi hidrojen oluşumundaki etkisini incelemek üzere farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.

Şekil 4.3'de metal desteksiz elektrotların, 0,2 M HClO<sub>4</sub> çözelti ortamında, 5 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.3. Farklı poröziteye sahip kopolimer elektrotların 0,2 M HClO<sub>4</sub> ortamında alınan dönüşümlü voltomogramları(5 mV/s)

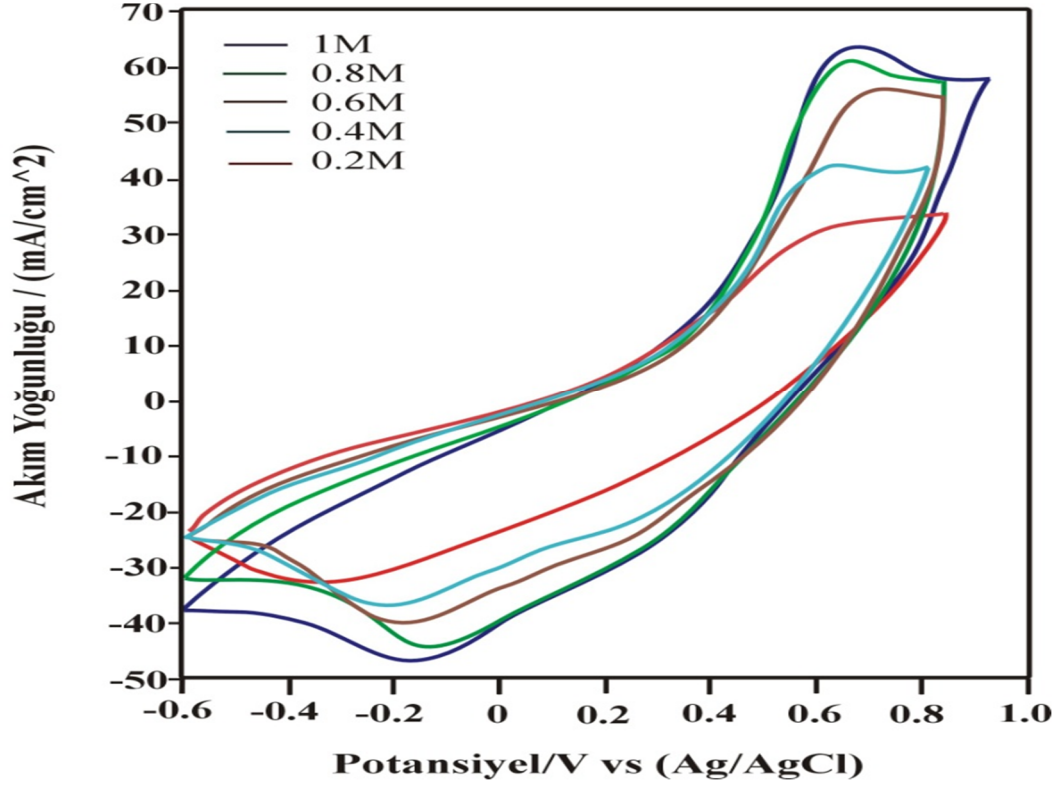
Kopolimer elektrotlarda hidrojen oluşum reaksiyonlarını incelemek üzere, 0,2 M HClO<sub>4</sub> ortamında alınan voltamogramlarda, negatif potansiyelerde bir indirgenmenin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen voltamogramlarda katodik pik akım yoğunlukları kıyaslandığında en iyi değer ön işleme tabi tutulmamış elektrotta elde edildiği, ön işleme tutulmuş elektrotlar da bu değer kıyaslandığında en iyi değer % 40'lık elektroda ait olduğu görülmektedir.( Bkz. Şekil.4.4.)



Şekil.4.4. Tuz ilavesiz ve farklı tuz yüzdeleri ile porözleştirilmiş elektrotlarda, -0.3 V'da, 0.2 M HClO<sub>4</sub> ortamında elde edilen maksimum akım yoğunlukları

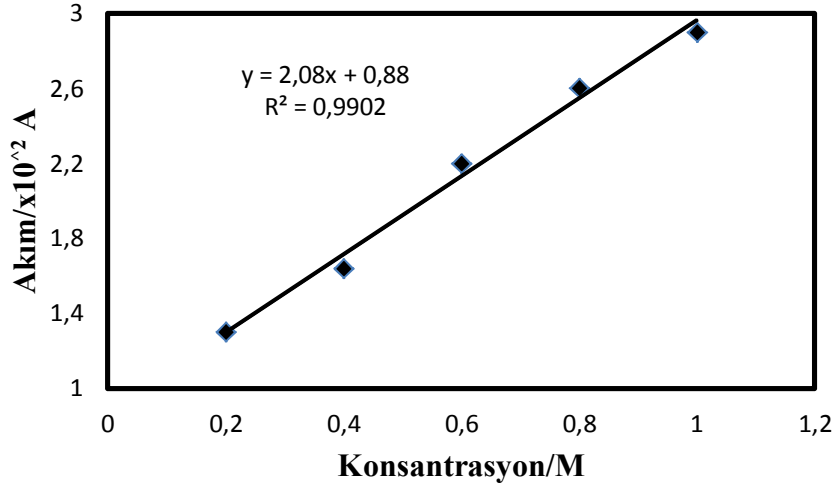
Ön işleme tabi tutulmayan elektrodun akım yoğunluğunun, ön işleme tabi tutulan elektrotlardan daha yüksek olması beklenmedik bir durumdur. Fakat SEM görüntülerinden elde edilen bilgiler doğrultusunda tuzun bıraktığı porların mikrometre boyutunda olmasına rağmen polimer zincirini koparttığı, bundan dolayı peletin aktivitesini yitirmesine neden olduğu düşünülmüştür.

Şekil 4.3'de katodik bölgede gözlenen indirgenmenin hidrojene ait olup olmadığını belirlemek üzere, Şekil 4.4'de ön işleme tabi tutulmuş elektrotlar arasında en yüksek katodik akım yoğunluğuna sahip %40'lık kopolimer elektrodun farklı asit konsantrasyonlarında akım-potansiyel davranışına bakılmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.5'de görülmektedir.



Şekil 4.5. %40'lık elektrodun farklı asit konsantrasyonlarında 5 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramları

Asit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte hem anodik bölgedeki hem de katodik bölgedeki akım yoğunluklarında bir artış olduğu gözlenmiştir. Şekil.4.5'deki voltamogramlardan elde edilen maksimum akım değerlerinin asit konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 4.6'da görülmektedir.



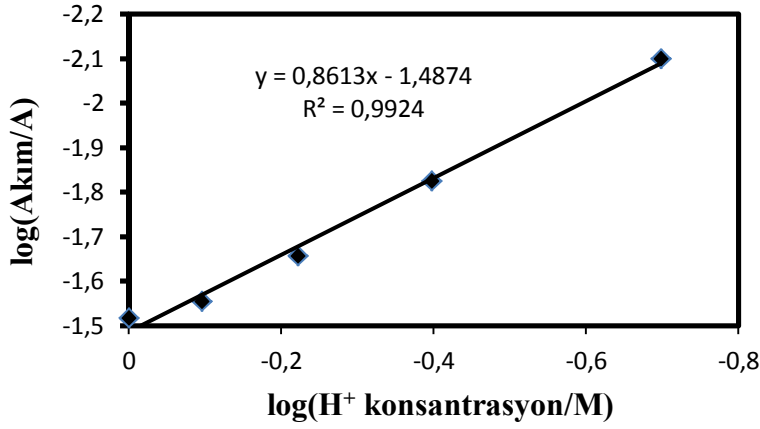
Şekil 4.6 %40'lık elektrot için farklı asit konsantrasyonlarında 5 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramdan elde edilen indirgenme pik akımı değerlerinin H<sup>+</sup> konsantrasyonu ile değişimi

Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun artan asit konsantrasyonu ile hızlandığı akım değerlerindeki doğrusal değişimden de görülebilmektedir (Şekil 4.6). Elde edilen voltamogramlardaki indirgenme pik akımının H<sup>+</sup> iyon derişimi ile doğrusal biçimde artmasından, reaksiyonun çalışılan potansiyel aralığı için H<sup>+</sup> iyonlarının indirgenmesine ait olabileceği düşünülmüştür.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon derecesinin belirlenmesi kinetik çalışmalar açısından önemlidir. Dönüşümlü voltametriyle yapılan çalışmalarda elde edilen kinetik parametrelerden biri de reaksiyon derecesidir. Bilindiği üzere elektrokimyasal reaksiyonların hızı, akım yoğunluğu ile ifade edilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonların derecesi, akımın logaritmasının elektroaktif maddenin konsantrasyonunun logaritması ile değişiminden

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log c}\right)_{T, E_p} = \alpha \quad (4.1)$$

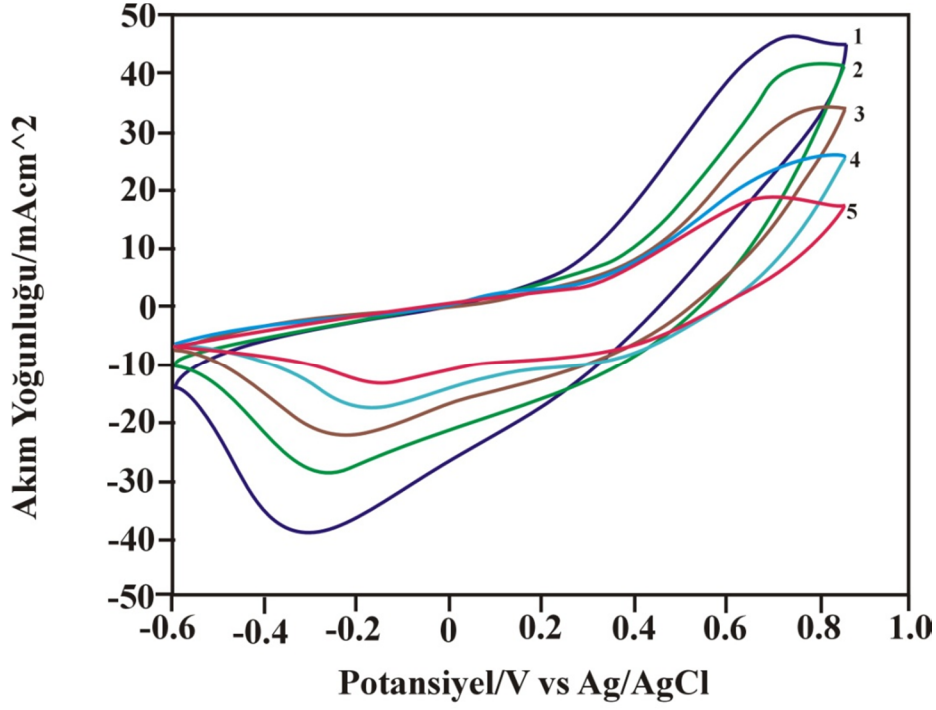
şeklinde bulunmaktadır [163].



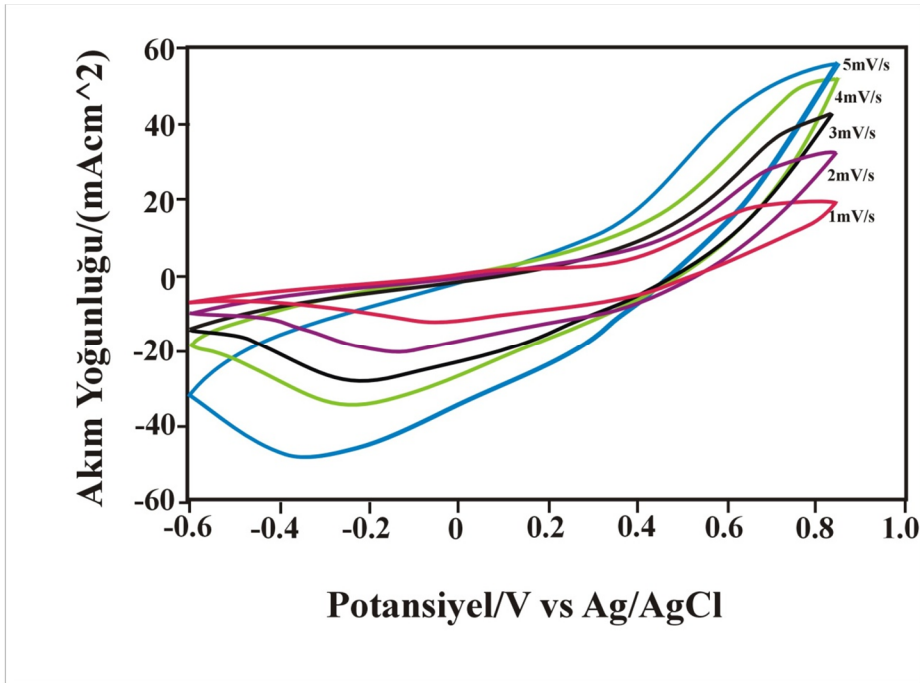
Şekil 4.7. %40'lık elektrot için farklı asit konsantrasyonlarında -0.3 V'da elde edilen maksimum katodik pik akım değerlerinin H<sup>+</sup> konsantrasyonu ile logaritmik değişimi.

Şekil 4.7'de %40'lık elektrot için elde edilen maksimum pik akımının H<sup>+</sup> konsantrasyonu ile logaritmik değişimi gösterilmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi belirlenebilmektedir. Şekil 4.5'de verilen voltamogramlardan elde edilen maksimum katodik akımın logaritması ile çalışılan konsantrasyonların logaritması grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğimi  $0,86 \cong 1$  bulunmuştur.

Tarama hızının voltamogramlara etkisini görebilmek için aynı elektrolit ortamlarında farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.8 ve 4.9). Elde edilen voltamogramlarda indirgenme pik akımlarının artan tarama hızı ile arttığı gözlenmiştir. Bununla beraber artan tarama hızıyla birlikte indirgenme pik potansiyellerinde negatif yönde bir kayma olduğu gözlenmiştir. Pik potansiyellerinin tarama hızına bağlı olarak değişmesi sistemde bir difüzyon engelinin olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.8. Ön işleme tabii tutulmamış elektrodun (%0'lık elektrot), 0.2 M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları (1: 5 mV/s, 2: 4 mV/s, 3: 3 mV/s, 4: 2 mV/s, 5: 1 mV/s)

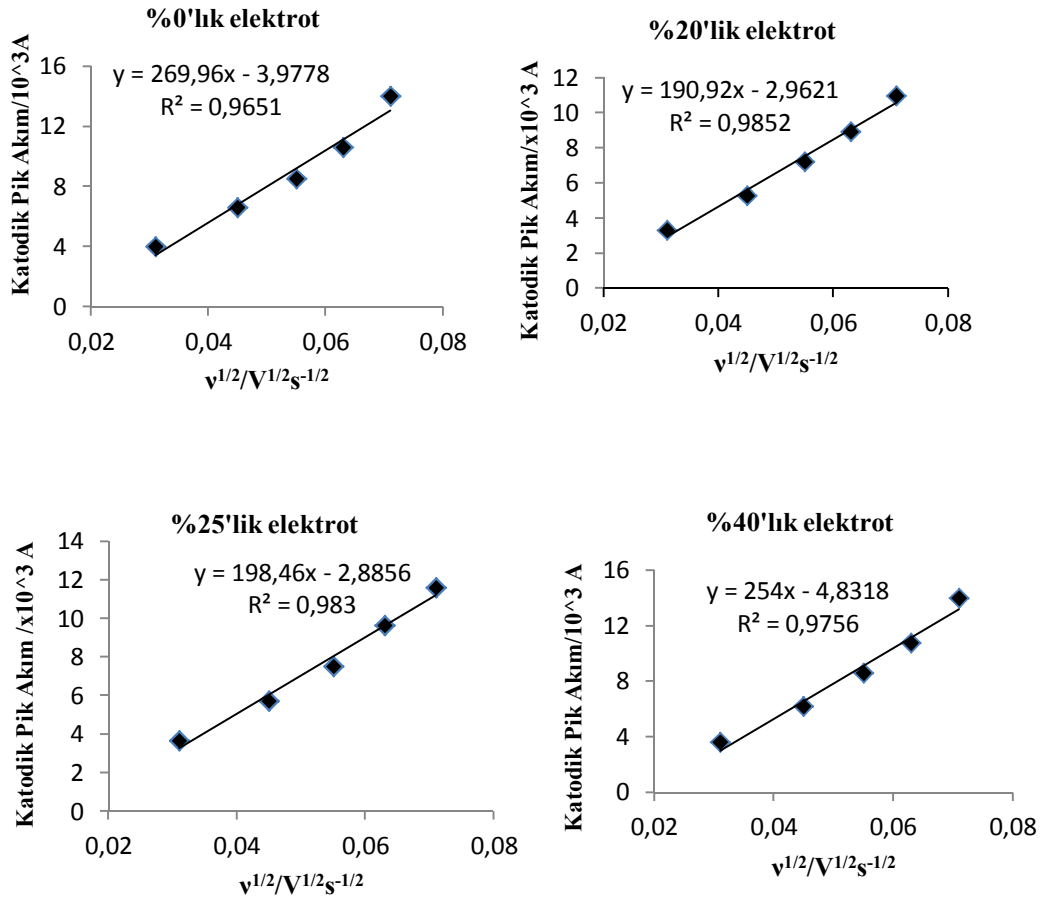


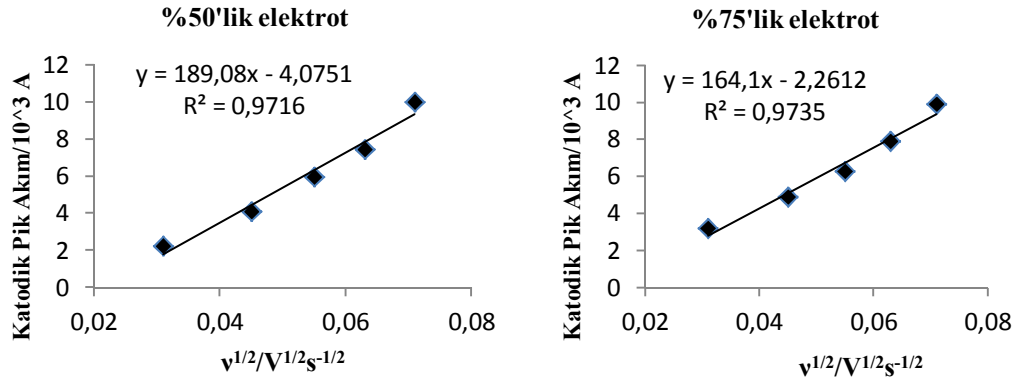
Şekil 4.9. %40'lık elektrodun, 0,2 M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları

Bilindiği gibi tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar için tarama hızına bağlı olarak belirlenen difüzyon katsayısı, Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanılarak belirlenmektedir.

$$\dot{I}_p = (2,69 \times 10^5)n^{3/2}AD_o^{1/2}C_o^*v^{1/2} \quad (4.2)$$

Eşitlikte oda sıcaklığında  $A$ ,  $\text{cm}^2$  cinsinde elektrot alanı,  $D_o$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$  cinsinde difüzyon katsayısı,  $C_o^*$ ,  $\text{mol}/\text{cm}^3$  cinsinde konsantrasyon,  $v$ ,  $\text{V}/\text{s}$  cinsinde tarama hızı ve  $n$  alınıp/verilen elektron sayısı olmak üzere  $\dot{I}_p$  amper cinsinden pik akımıdır [174].





Şekil 4.10. Farklı poröziteye sahip elektrotların 0,2 M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen katodik pik akımlarının tarama hızının karekökü ile değişimi

Aynı çözelti ortamında, farklı poröziteye sahip elektrotlar için elde edilen  $I_p - v^{1/2}$  doğru denklemleri Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Elektrot	Difüzyon Katsayısı(cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
%0'lık elektrot	1,542x10 <sup>-5</sup>
%20'lik elektrot	1,132x10 <sup>-5</sup>
%25'lik elektrot	1,185x10 <sup>-5</sup>
%40'lık elektrot	1,490x10 <sup>-5</sup>
%50'lik elektrot	1,129x10 <sup>-5</sup>
%75'lik elektrot	0,970x10 <sup>-5</sup>

Çizelge 4.1. 0.2 M HClO<sub>4</sub> ortamında elektrot materyaline bağlı olarak belirlenen H<sup>+</sup> iyonun difüzyon katsayıları

Her bir elektrodun difüzyon katsayısı Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Kullanılan elektrotlar birbirleriyle kıyaslandığında en yüksek difüzyon katsayısının ön işleme tabi tutulmamış elektroda ve ön işleme tabi tutulmuş elektrotlardan %40'lık elektroda ait olduğu görülmektedir. Buda [H<sup>+</sup>] iyonlarının ön işleme tabi tutulmayan yani %0'lık elektroda daha hızlı taşındığını göstermektedir.

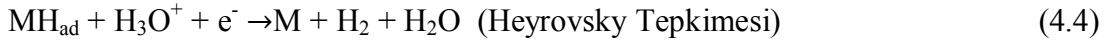
### 4.3. POLARİZASYON EĞRİLERİ

Tafel polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal reaksiyonlara ait kinetik verilerinin hesaplanmasında kullanılan bir yöntemdir. Tafel eğrilerinden Tafel eğimi (b), değişim akım yoğunluğu (j), yük transfer katsayısı ( $\alpha$ ) gibi kinetik veriler hesaplanabilmektedir.

Tafel eğrileri özellikle hidrojenenasyon mekanizmaları hakkında bize bilgi vermektedir. Sulu asidik ortamda hidrojen oluşumu, hidronyum iyonunun metal yüzeyine elektrosorpsiyonu ile adsorbe hidrojen atomuna ( $H_{ad}$ ) dönüşümü ile başlar.



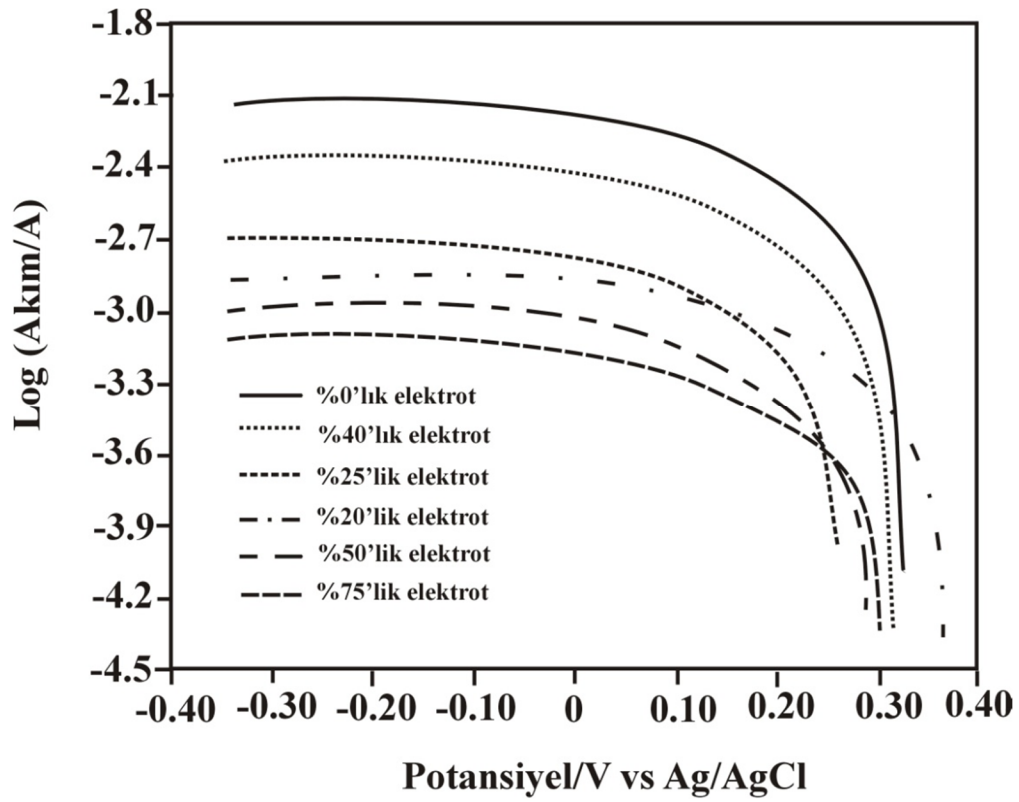
Bu tepkimeyi, hidronyum iyonunun bir elektron almasıyla  $H_{ad}$  atomlarının metal yüzeyinden elektrosorpsiyonu (Heyrovsky Tepkimesi) veya tamamen bir kimyasal tepkime olan  $H_{ad}$  atomlarının rekombinasyonu (Tafel Tepkimesi) izler.



Birinci, ikinci ve üçüncü basamaklar arasındaki fark, hangi tepkimenin hız belirleme basamağı olduğudur. Hız belirleme basamağı, Tafel eğiminden veya polarizasyon ve impedans verilerinden yararlanılarak ileri ve geri yönlü hız sabitlerinin hesaplanması ile belirlenir. Hidrojen oluşumunda bir elektron transferi için  $n=1$  ve yük transfer katsayısı olarak  $\alpha=0.5$  alındığında Tafel eğimi,  $\left(2,3 \times \frac{RT}{\alpha nF}\right) = 0.118 \text{ V/decade}$  olarak hesaplandığında, tek elektron transferinin gerçekleştiği Volmer Tepkimesinin hız belirleyici basamak olduğu bilinmektedir. İki adsorbe hidrojen atomunun rekombinasyonu (Tafel Tepkimesi) hız belirleyici basamak ise, Tafel eğimi  $0.029 \text{ V/decade}$  olarak belirlenir.  $0,040 \text{ V/decade}$  olarak hesaplanana Tafel eğimi de, hız belirleyici basamağın Heyrovsky Tepkimesi olduğunu belirtir [162,164]

Bu çalışmada asidik ortamda metal desteksiz elektrotta hidrojen oluşum reaksiyonu incelenmiştir. Tafel polarizasyon eğrilerinden tepkimeye ait kinetik parametrelerinin yanı sıra, Tafel eğimleriyle elektrokimyasal hidrojen oluşumunun hangi tepkime üzerinden yürüdüğü hakkında da bilgi edinilmektedir.

Farklı poröziteye sahip polimer elektrotların, her birine ait denge potansiyeli ile -0.35 V aralığında, 0,0005 V/s tarama hızıyla kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri şekilde gösterilmektedir.



Şekil 4.11. 0.2 M HClO<sub>4</sub> ortamında, metal desteksiz elektrotların, 0.5 mV/s tarama hızında alınan Tafel polarizasyon eğrileri

Elde edilen polarizasyon eğrilerinden, Butler-Volmer eşitliğine dayanan Tafel eşitliği kullanılarak Tafel analizleri yapılmıştır.

$$i = i_o \exp \frac{\alpha \eta F}{RT} = i_o \exp \frac{\eta}{b_c} \quad (4.6)$$

Eşitlik’de  $i$ ; akım yoğunluğu  $i_0$ ; sıfır akım yoğunluğu,  $\alpha$ ; yük transfer katsayısı,  $\eta$ ; aşırı gerilim,  $F$ : Faraday sabiti,  $R$ ; gaz sabiti,  $T$ ; sıcaklık ve  $b_c$ ; katodik Tafel eğimi olarak ifade edilmektedir. Bu eşitliğin logaritmik olarak düzenlenmesiyle elde edilen Tafel eğimi, Eşitlik 4.7 ile de hesaplanabilmektedir.

$$\frac{\delta\eta}{\delta\log i} = -\frac{2,3RT}{\alpha nF} = \text{Tafel eğimi} \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.7’de,  $n$  ile ifade edilen, indirgenme tepkimesinde transfer edilen elektron sayısı olup,  $H_{ad}$  oluşumu için  $n=1$  alındığında Tafel eğiminden hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Metal desteksiz elektrotların polarizasyon eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler

Elektrot	Katodik Tafel Eğimi(mV/decade)	Yük transfer katsayısı	Değişim Akım Yoğunluğu ( $Acm^{-2}$ )
%0’lık elektrot	79	0.747	$4,28 \times 10^{-4}$
%20’lik elektrot	125	0.47	$1,25 \times 10^{-4}$
%25’lik elektrot	102	0.578	$2,1 \times 10^{-4}$
%40’lik elektrot	95	0.621	$3,33 \times 10^{-4}$
%50’lik elektrot	131	0.45	$1,18 \times 10^{-4}$
%75’lik elektrot	135	0.437	$9,64 \times 10^{-5}$

Polarizasyon eğrilerinden hesaplanan Tafel eğimleri karşılaştırıldığında en düşük katodik eğimin (79 mV/decade) ön işleme tabi tutulmamış elektrotta elde edildiği, ön işleme tabi tutulan elektrotlar kıyaslandığında da en düşük eğimin (95 mV/decade) %40’lık elektroda ait olduğu görülmektedir. Ayrıca, tek elektron transferiyle gerçekleşen hidrojen oluşumu için genellikle 0.5 olarak hesaplanan yük transfer katsayısı, her bir elektrot için Çizelge 4.2’de gösterilmektedir. Yük transfer katsayıları kıyaslandığında en yüksek değere sahip olan elektrodun hidrojen oluşum

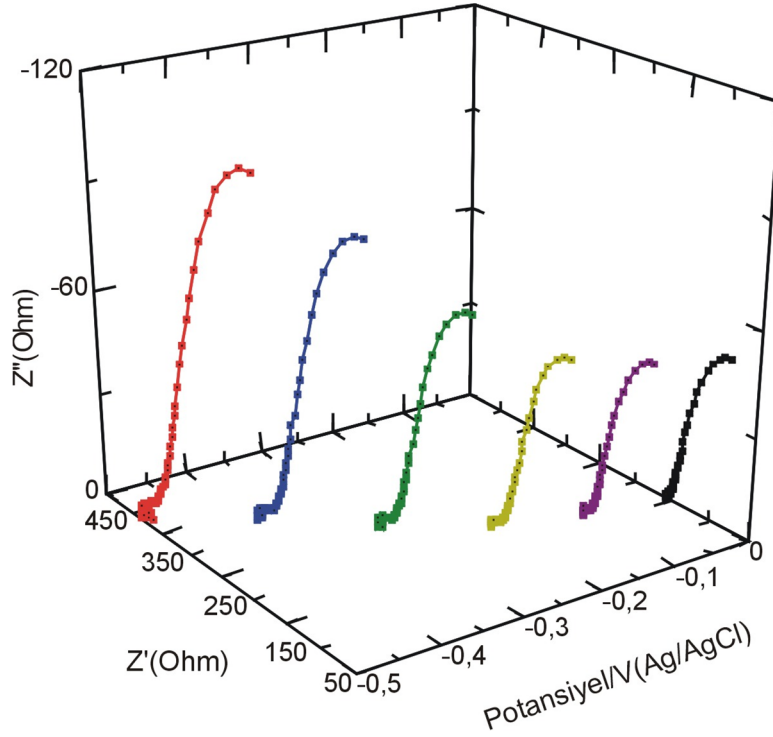
reaksiyonunda en iyi elektrokatalitik etkiye sahip olduğu söylenebilir. Bu bilgi doğrultusunda hidrojen oluşum reaksiyonunda en iyi katalitik aktiviteyi gösteren elektrodun %0'lık elektrot olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, elde edilen Tafel eğimleri dikkate alındığında, tepkimenin Volmer-Tafel mekanizmasını izleyerek gerçekleştiği ve hız belirleme basamağının Volmer Tepkimesi olduğu yani  $H_{ad}$  oluşumunun hız belirleyen basamak olduğu sonucuna varılmıştır.

Polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, çalışılan potansiyel aralığı için gerçekleşen reaksiyonun  $H_{ad}$  oluşumu olduğu belirlenmiştir.

#### 4.4. İMPEDANS ÖLÇÜMLERİ

Metal desteksiz elektrotlarda hidrojen oluşum reaksiyonları dönüşümlü voltametri ve Tafel ölçümlerinin yanı sıra Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ile de incelenmeye çalışılmıştır. İmpedans eğrilerinin simülasyonu ile hidrojen oluşuma ait yük transfer direnci, adsorpsiyon direnci, elektrot/elektrolit ara yüzeyinin kapasitansı gibi önemli parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca bu verilerin potansiyele ve elektrot materyaline bağlı değişimi incelenmiştir.

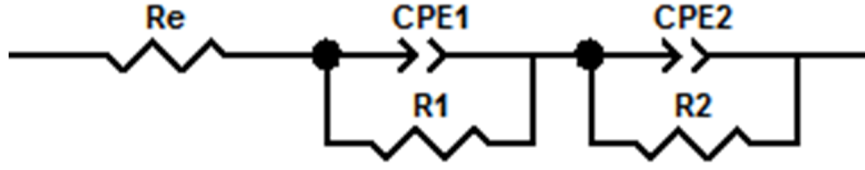
Polimerlerin kimyasal yapısı uygulanan potansiyele ve elektrolitin pH'sına bağlı olarak değişmektedir. Bu iki faktör aynı zamanda elektriksel iletkenliği ve polimer/elektrolit arayüzeyini de etkilemektedir. Bu yüzden polimer elektrodun impedans spektrumu uygulanan doğru akım potansiyelinin bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Bu da, polimerin potansiyele bağlı olarak kapasitif özelliğinin değişmesiyle açıklanmaktadır [159].



Şekil 4.12 %0'lık elektrodun 0.2 M HClO<sub>4</sub> ortamında, farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları

%0'lık polimer elektrodun, potansiyele bağlı olarak incelenen impedans spektrumları, Nyquist olarak Şekil 4.12'de gösterilmektedir. 0.1 V'luk farklarla -0.5 V ile +0 V aralığında kaydedilen diyagramlarda gözlenen impedans davranışlarının, potansiyele bağlı değiştiği görülmektedir.

Metal desteksiz elektrotlar ile elektrolit arasında oluşan ara yüzeylerin ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen olayların fiziksel görüntüsünü oluşturmak amacıyla deneysel EIS verileri, ZView 2.1.b programı ile modellenerek, bir elektriksel eşdeğer devre önerilmiştir. Önerilen eşdeğer devre, elektrolitik dirence seri bağlı iki faz elemanı ve bunlara paralel bağlı iki dirençten oluşmaktadır (Şekil 4.13).

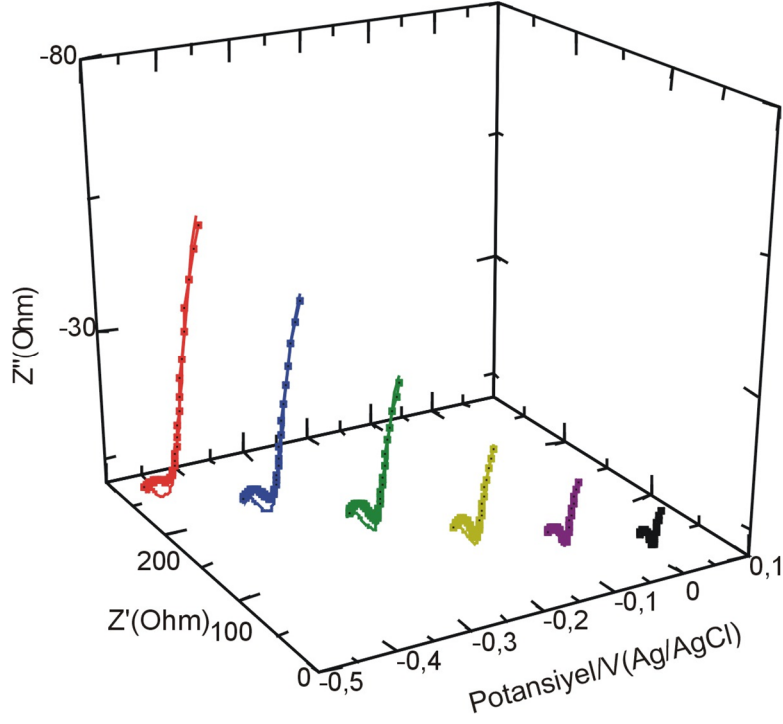


Şekil 4.13. 0.2 M HClO<sub>4</sub> ortamında, metal desteksiz elektrotların impedans davranışlarını simülasyonu için önerilen eşdeğer devre

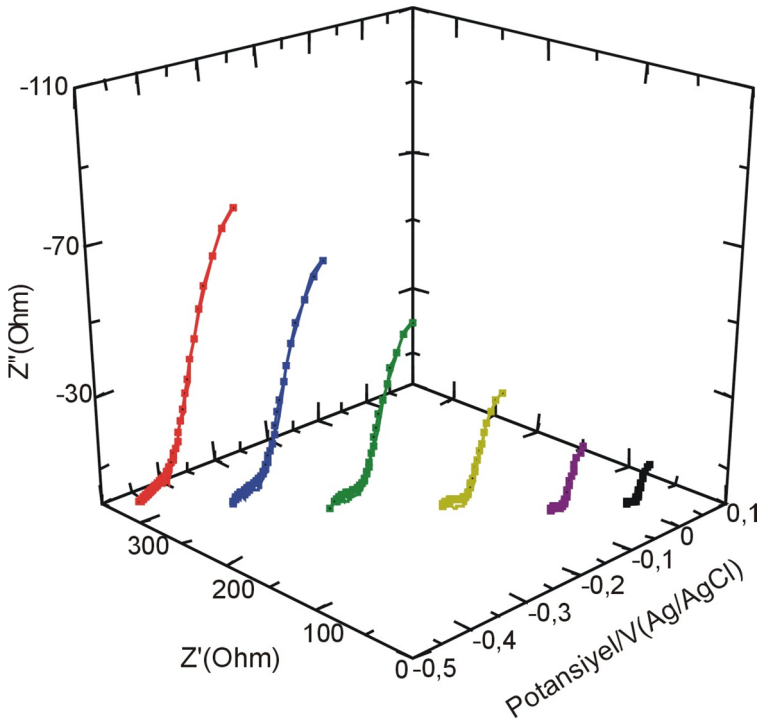
Nyquist diyagramındaki eğriler, noktalarla gösterilen deneysel verilerin yukarıda belirtilen eşdeğer devre kullanılarak simüle edilmesiyle elde edilmişlerdir. Bu eşdeğer devre ile yapılan hesaplamalarda, önerilen devrenin elde edilen deneysel eğrilerle çakıştığı ve eğrilerin düşük bir hata oranı ile simüle edilebildiği görülmüştür.

Şekil 4.13'de gösterilen eşdeğer devre, literatürde polimer kaplanmış poröz elektrotların hidrojen oluşum reaksiyonu için elde edilen impedans verilerini simüle ettiği eşdeğer devre ile aynıdır [167,175].

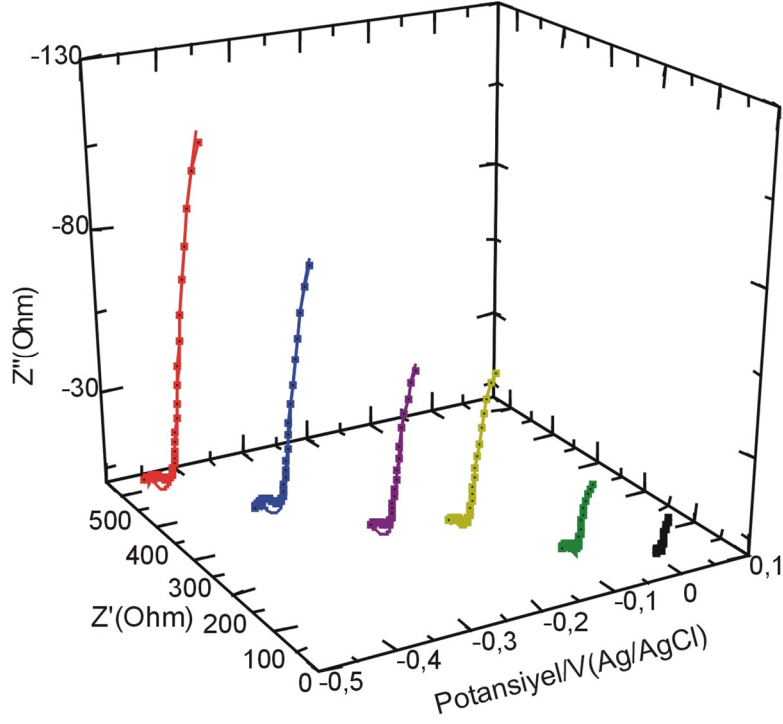
Hidrojen oluşum reaksiyonlarının incelendiği her bir metal desteksiz elektrodun impedans eğrileri aynı eşdeğer devre ile simüle edilmiştir.



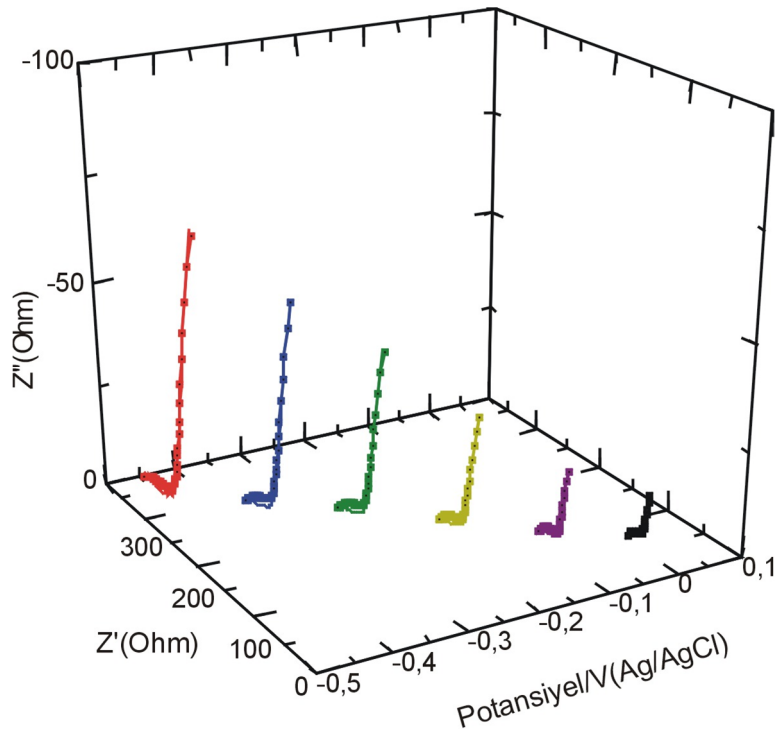
Şekil 4.14. %20'lik elektrodun 0,2 M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları



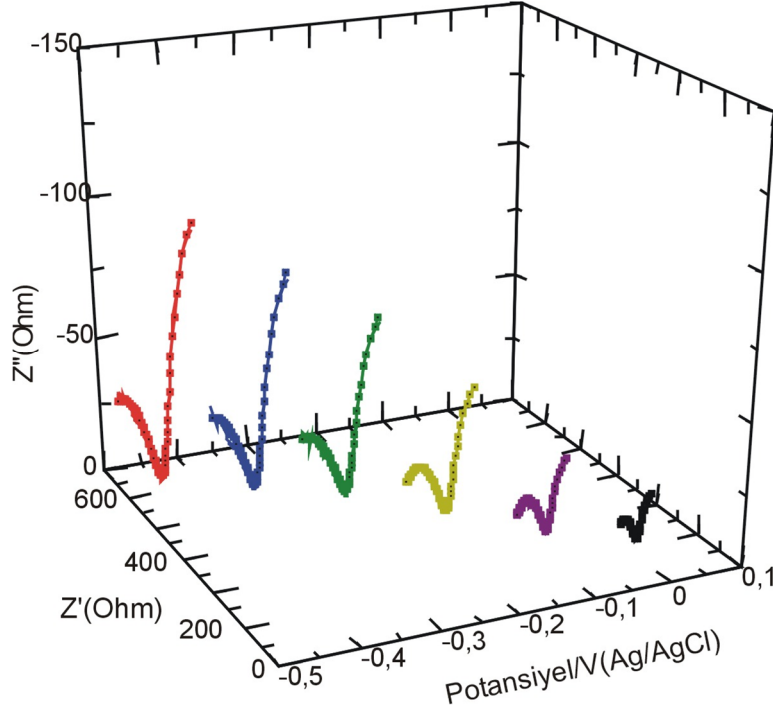
Şekil 4.15. %25'lik elektrodun 0,2 M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil.4.16. %40'lık elektrodun, 0,2M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.17. %50'lik elektrodun 0,2 M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.18. %75'lik elektrodun 0.2 M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları

Nyquist diyagramlarında elde edilen eğrileri, yüksek ve düşük frekans bölgesi olmak üzere iki bölgeye ayırarak incelemek mümkündür. Tüm diyagramlarda yüksek frekans bölgesinde gözlenen eğrinin reel eksenle ( $Z'$ ) birleştirilmesiyle bir yarım daire elde edilmektedir. Tam kapanmamış bu yarım dairenin yüksek frekans bölgesinde x-ekseniyle birleştiği nokta, elektrolitik direnci ( $R_e$ ) ifade etmektedir. Çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasındaki direnci ifade eden elektrolitik direnç, her bir potansiyel ve elektrot için elde edilen diyagramlarda  $1\Omega$  olarak belirlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen ve tam kapanmamış bu yarım dairenin çapı, yük transfer direncini ifade eder. Bu direncin potansiyele bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Ayrıca polimer yüzeyinin homojen olmaması ve tüm potansiyellerde ideal kapasitör değerinden sapma göstermesinden dolayı önerilen eşdeğer devrede bir kapasitans dolayısıyla bir sabit faz elemanı (CPE1) ile ifade edilmiştir.

Düşük frekans bölgesinde kaydedilen basık ikinci yarım daire, Nyquist diyagramında ikinci bir direnci ifade etmektedir. Bu direncin yüksek frekans

bölgesindeki direnç gibi uygulanan potansiyele bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir. Her iki frekansta gözlenen dirençlerin potansiyele bağlı değişimi literatürde poröz elektroların hidrojen oluşum reaksiyonundaki impedans ölçümleri ile uyumludur [176,177] Hidrojenin asidik ortamdaki reaksiyonu göz önüne alındığında, potansiyelin negatife doğru artmasıyla birlikte çözeltideki iyonların elektrot yüzeyine difüzyonu sonucu,  $H_{ad}$  miktarı daha fazla olacak ve elektrot yüzeyi bir kapasitör (CPE2) gibi davranacaktır. Nyquist diyagramlarında görüleceği üzere düşük frekans bölgesinde potansiyelin negatife doğru artmasıyla dirence ait yarıçapın artması reaksiyonla alakalı olmayıp, difüzyon maddenin yüksek ihtimalle porlarda adsorplanması ve artan potansiyele rağmen desorpsiyon olmamasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla düşük frekans bölgesindeki bu direnç por direnci ( $R_{por}$ ) olarak belirlenmiştir. Polimer kaplanmış metal elektrotların hidrojen oluşumdaki impedans verileri değerlendirildiğinde düşük frekans bölgesindeki  $R_{por}$  direncinin hidrojen oluşum potansiyelinde azaldığı görülmektedir. Elektrot yüzeyine gelen  $H_{ad}$ 'lar polimer filmdeki porlardan metal yüzeyine difüzyon buradan elektron alarak indirgenip hidrojen oluşturmaktadırlar. Metal desteksiz polimerlerde, elektrot yüzeyine gelen  $H_{ad}$ 'ların miktarı hidrojen oluşum potansiyeline yaklaştıkça artmakta elektrot yüzeyinde yüklenme daha fazla olmaktadır. Fakat ortam metal desteksiz olduğundan elektroda difüzyon  $H_{ad}$ 'lar hem elektrot yüzeyinde hem de por içerisinde adsorplanmaktadır. Potansiyelin negatife doğru artmasıyla birlikte sadece elektrot yüzeyindeki  $H_{ad}$ 'lar hidrojen oluşum potansiyelinde hidrojene indirgenilmekte ve porlarda reaksiyona girmeyen  $H_{ad}$ 'lardan dolayı bu potansiyellerde direnç beklenildiği gibi azalmamaktadır.

İmpedans verilerinin simülasyonunda, devrede ideal kapasitörün yerine, hem yük geçişine izin vererek kapasitör etkisi gösteren, hem de yük geçişini engelleyerek direnç etkisi gösteren sabit faz elemanları (CPE) kullanılmıştır [178,179]. Birkaç devre elemanını bir arada ifade eden sabit faz elemanı 4.8'deki eşitlik ile tanımlanmaktadır.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^n}, \quad j = \sqrt{-1} \quad (4.8)$$

Yukarıdaki 4.8 nolu eşitlikte C kapasitör, n frekanstan bağımsız sabit olup  $\omega$ , açısız frekanstır.

Poröz bir elektrot yüzeyinde düzgün bir elektriksel alan oluşmamasından dolayı sabit faz elemanları frekansa bağlı olarak değişim göstermektedirler. CPE ile gösterilen sabit faz elemanları CPE-T ve CPE-P gibi iki parametre ile ifade edilmektedirler. CPE-T, CPE elemanının kapasitansını ifade ederken CPE-P, elektrot yüzeyinin porözitesi ile ilgili olup çoğu zaman “n” ile gösterilmektedir. n(-1<n<1) değerine bağlı olarak sabit faz elemanı, bir indüktans (n=-1), bir direnç (n=0), Warburg impedansı (n=0.5), ideal bir kapasitör (n=1) veya bunlar arasında bir faz elemanı ifade etmektedir [180].

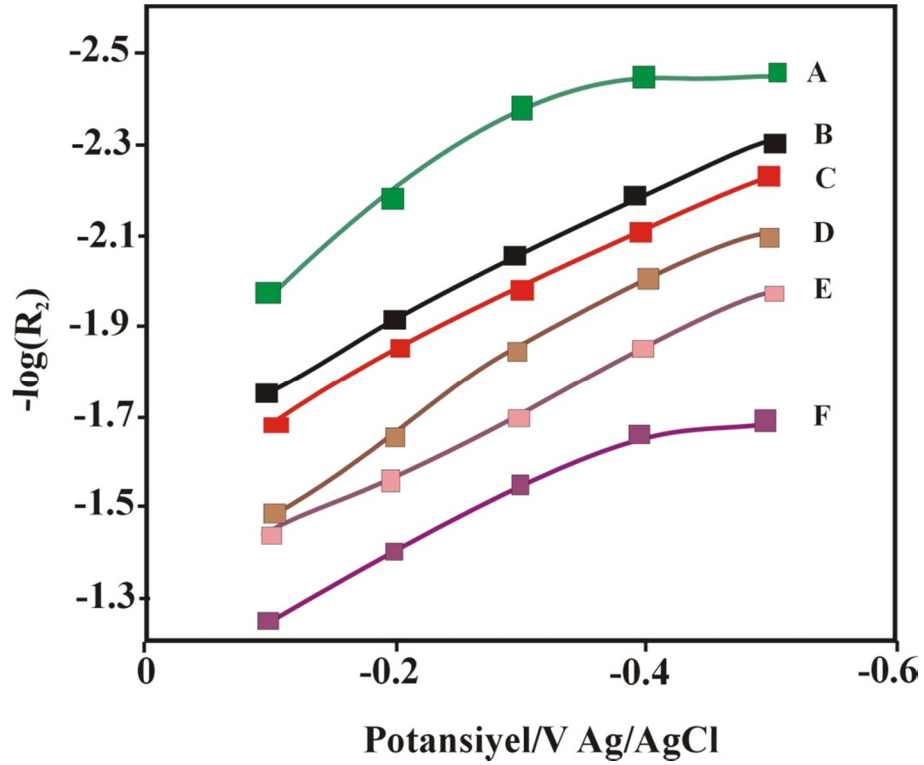
Metal desteksiz polimer elektrotlarda -0.3 V potansiyelinde kaydedilen Nyquist diyagramlarından Şekil 4.13’de gösterilen eşdeğer devre modeli kullanılarak elde edilen tüm kinetik parametreler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. 0.2 M HClO<sub>4</sub> ortamında farklı elektrotların -0.3 V’da elde edilen EIS ölçümleri

Elektrot	CPE1-T ( $\mu$ F)	CPE1-P (n1)	R1 (Ohm)	CPE2-T (mF)	CPE2-P (n2)	R2 (Ohm)
%0’lık elektrot	0,16 (29)	0,77 (2)	100,14 (3)	1,6 (16)	0,4 (17)	25 (6)
%20’lik elektrot	0,019 (28)	0,924 (3,2)	139 (8,3)	0,749 (13)	0,305 (12)	71,99 (18)
%25’lik elektrot	0,0062 (26)	0,99 (2,6)	122,5 (6,7)	1,2 (6)	0,25 (12)	93,79 (12,7)
%40’lik elektrot	0,036 (32)	0,885 (2,8)	100,2 (2,6)	0,157 (23)	0,392 (11)	49,05 (11)
%50’lik elektrot	0,019 (24)	0,924 (2,3)	147,7 (5,8)	0,136 (7,4)	0,297 (9)	99,42 (8,2)
%75’lik elektrot	0,054 (9)	0,81 (0,94)	237 (1)	0,068 (3)	0,286 (3,9)	234 (4)

Re=1 Ohm, n1, n2=sabit faz elemanı sabiti, ( )= $\pm$ Hata

İmpedans eğrilerinin yorumlanmasında CPE ile ifade edilen sabit faz elemanlarında, CPE-T1; polimer/elektrolit arayüzeyinin çift faz kapasitansı, CPE-T2; elektrottaki porların kapasitansını ifade etmektedir. CPE-T1 değerlerine bakıldığında Tafel ölçümlerinde ve alınan voltomogramlarda hidrojen oluşum reaksiyonlarında en aktif iki elektrot olarak belirlenen %0'lık ve %40'lık elektrotlarda yüklenmenin diğer elektrotlara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca R1 direnci olarak belirlenen film direnci veya yük transfer direnci elektrotların hidrojen oluşumundaki aktivitesini tam anlamıyla belirtmemektedir. Fakat R2 direnci olarak belirlenen por direnci ( $R_{por}$ ) değerleri kıyaslandığında en düşük dirence sahip elektrodun %0'lık elektroda ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. Her bir elektrodun (A: %75'lik, B: %50'lik, C: %20'lik, D: %25'lik, E: %40'lık, F: %0'lık)  $-\log(R_2)$  değerlerinin potansiyele bağlı değişimi

Tafel ölçümlerinden elde edilen  $\eta$ -log j grafiğinin bir türevi olarak, impedans verilerinden yararlanarak her bir elektrot için  $-\log(R_2/\text{ohm})-\eta$  grafiği çizilmiştir. Şekil 4.19'a bakıldığı zaman hidrojen oluşumdaki en yüksek aktiviteye sahip

elektrodun %0'lık, ön işleme tabi tutulmuş elektrotlar kıyaslandığında da %40'lık elektrodun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4. %40'lık elektrodun -0.3 V'da farklı konsantrasyonlardaki EIS ölçümleri

Konsantrasyon /M	CPE <sub>1</sub> -T (μFs <sup>n<sub>1</sub>-1</sup> )	CPE <sub>1</sub> -P (n <sub>1</sub> )	R <sub>1</sub> (Ohm)	CPE <sub>2</sub> -T (mFs <sup>n<sub>2</sub>-1</sup> )	CPE <sub>1</sub> -P (n <sub>2</sub> )	R <sub>2</sub> (Ohm)
1	1,403 (17)	0,77 (2)	47,73 (3)	4,6 (4)	0,456 (3)	80 (3)
0,8	0,86 (17)	0,76 (2)	62 (3)	2 (6)	0,501 (3)	48,97 (2)
0,6	0,32 (19)	0,81 (2)	61,22 (4)	3,9 (7)	0,39 (3)	34,31 (3)
0,4	0,2 (29)	0,79 (3)	97,72 (4)	1,3 (7)	0,47 (5)	34,7 (2)
0,2	0,026 (4)	0,89 (2)	109 (3)	1,5 (6)	0,34 (2)	49 (3)

Re=1 Ohm, n<sub>1</sub>,n<sub>2</sub>=sabit faz elemanı sabiti, ( )=±Hata

Çizelge 4.4'de görüldüğü üzere asit konsantrasyonunun artmasıyla CPE1-T değeri artmıştır. Bu değerlerin artışına bağlı olarak elektrot yüzeyinde iyon yüklenmesinin arttığı da söylenebilir. Sabit faz elemanına ait bu artış gerçekleşen yük transferinin H<sup>+</sup> iyonunun konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, düşük frekans bölgesinde por direnci olarak belirlenen, R<sub>2</sub> değerinin de belli bir değere kadar azaldığı görülmektedir. Bu nedenle elektrot/elektrolit ara yüzeyinde ve/veya porlarda gerçekleşen reaksiyon H<sup>+</sup> iyonlarının H<sub>ad</sub>'a indirgenmesidir. Düşük konsantrasyonlarda yüksek değerde olan R<sub>por</sub> değeri konsantrasyonun 0.6 M'a çıkmasıyla azalmaktadır. Bu durum asit konsantrasyonunun artmasıyla hidrojen oluşum reaksiyonunun ve/veya absorpsiyon reaksiyonunun varlığı ve çift fazdaki ve/veya porlardaki yük yoğunluğunun (H<sub>ad</sub>) azalması şeklinde yorumlanmıştır.

## 5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bölüm 3.2.2’ de de belirtildiği üzere, polimer elektrotlarda kontrollü bir şekilde hidrojen çıkışı sağlayabilmek amacıyla hem polianilin hem de değişik oranlarda NaCl katkılı olmak üzere farklı elektrotlar hazırlanmıştır. Tuzun su ile uzaklaştırılması sonucu geriye kalan poröz yapılarda hidrojen çıkışının daha da yavaşladığı saptanmıştır. En hızlı hidrojen çıkışının tuz katkısı olmayan polimer elektrotta olduğu tespit edilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere tuz katkısıyla sağlanan porozite hidrojen çıkışını yavaşlatmaktadır. Aslında tersi olması beklenen bu durum, presleme esnasında tuzun polimer zinciri arasına girerek iletkenliği zayıflatmasıyla açıklanabilir. tuz katkısı olmayan polimerdeki hidrojen çıkışı yeterince hızlı olup, CO<sub>2</sub> indirgenmesi için gerekli altyapıyı sağlayacak düzeydedir. Anlaşıldığı kadarıyla direkt metal yüzeyine ayrıştırılan bir polimerin porozitesi CO<sub>2</sub> redüksiyonunu katalizlemeye yeterlidir ki bu da örneğin yalnız Pt kullanıldığında yüzeye tutunamayan CO<sub>2</sub>’in, polimer kaplı yüzeyde polimerin porları arasında kalarak hem metal, hem de polimer tarafından üretilen H<sub>ad</sub>’ların CO<sub>2</sub> moleküllerini indirgeme fırsatını bulabildiklerini göstermektedir. Diğer bir ifadeyle, metal yüzeyindeki polimerin fonksiyonu ilk aşamada CO<sub>2</sub>’i porları arasında hapsetmek olup ayrıca hem kendisinin, hem de destek materyali olarak kullanılan metalin ürettiği H<sub>ad</sub>’ların CO<sub>2</sub>’e ulaşmasını sağlamaktır.

Hazırlanan elektrotların hidrojen oluşumundaki davranışları dönüşümlü voltametri, polarizasyon eğrileri ve impedans ölçümleri ile incelenmiştir. İndirgemenin hidrojen aracılığıyla olduğu düşünüldüğünden farklı asit konsantrasyonlarındaki elektrokimyasal davranışlar da incelenmiştir.

Dönüşümlü voltametriyle metal desteksiz elektrotlarda yapılan incelemelerde indirgenmenin -0.3 V’da (Ag/AgCl) gerçekleştiği gözlenmiştir. Farklı asit konsantrasyonlarında pik akımlarının artan asit konsantrasyonları ile doğru orantılı olarak artış gösterdiği ve gerçekleşen indirgenme reaksiyonu için tepkime derecesi 1 olarak belirlenmiştir. Bununla beraber, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlardan yola çıkılarak pik akımı-tarama hızı ilişkisi irdelenmiş ve

indirgenme reaksiyonunun  $H^+$  iyonunun  $H_{ad}$  atomuna dönüşümü olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca her bir elektrot için maksimum pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilerek Randles-Sevcik eşitliği yardımıyla difüzyon katsayıları belirlenmiştir. İndirgenme esnasında transfer edilen elektron sayısı  $n=1$  dir. Ayrıca, her bir elektrodun hidrojen oluşumundaki katalitik etkisi elde edilen yük transfer katsayılarına bağlı olarak kıyaslanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Carbon Dioxide", Vol.A5 5 th ed., 165-183, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1989).
- [2] B. Aurian-Blajeni, in 'Electrochemistry in Transition' (edited by O. J. Murphy, S. Srinivasan, and B. E. Conway), 381-96, Plenum Press, New York (1992).
- [3] Ogura, K., Yano, H. And Tanaka, T. "Selective formation of ethylene from CO<sub>2</sub> by catalytic electrolysis at a three-phase interface" *Catalysis Today*, 98:515-521, (2004).
- [4] Köleli, F. and Aydın, R. "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on a polyaniline electrode under ambient conditions and at high pressure in methanol", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 535: 107-112 (2002).
- [5] Köleli, F., and Aydın, R. "Electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> on polypyrrole electrode under high pressure in methanol", *Synthetic Metals*, 144: 75-80, (2004).
- [6] Köleli, F., Röpke, T. and Hamman, C.H. "Electrochemical impedance spectroscopic investigation of CO<sub>2</sub> reduction on polyaniline in methanol", *Electrochimica Acta*, 48: 1595-1601 (2003).
- [7] MacDiarmid, A.G. "Polyaniline and Polypyrrole: Where we are headed ?", *Synth. Met.*, 84: 27-34. (1997).
- [8] Münstedt, H., Köhler, G., Möhwald, H., Naegele, D. "Rechargeable Polypyrrole/Lithium Cells", *Synth. Met.*, 15:59-79, (1987).
- [9] Rebattet, L., Escoubes, M., Genies, E., Piner, M. "Effect of Doping Treatment On Gas Transport Properties and on Separation Factors of Polyaniline Membranes", *J. Appl. Pol. Sci.*, 57:1595-1604, (1995).
- [10] Kohler, A, Witmann, H.F., Friend, R. H., S., Lewis, J. "The Photovoltaic Effect in a Platinum Poly-yne", *Synth. Met.*, 67:245-249, (1994)
- [11] Köleli, F., *Erzeugung und Charakterisierung Organischer Electrisher Leitender Polymere*, Doktora tezi, Oldenburg Universitesi Oldenburg/Almanya, s. 55, 57, 78. (1989).

- [12] Funtikov, A. M., Lewis, M. D., Verata, V. V. "Dichroism in Thin Polyaniline Film", *Electrochim. Acta*, 39:2, 173-177. (1994).
- [13] Fahlman, M., Jasty, S., Epstein, A. J. "Corrosion Protection of Iron/Steel by Emeraldine Base Polyaniline : An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study", *Synt. Met.*, 85:1323-1326, (1997)
- [14] Huang, W.S., Humphrey B.D., MacDiarmid A.G. "Polyaniline in aqueous electrolytes", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 82*: 1385, (1986).
- [15] Chen, S.A., Fang, W.G. "Electrically conductive polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite films: physical properties and morphological structures *Macromolecules* 24:1242, (1991).
- [16] Chiang, J.C., MacDiarmid A.G. "Polyaniline:Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime", *Synth. Met.* 13: 193, (1986).
- [17] Gazotti, W.A., Faez, R., De Poali, Marco-A. "Electrochemical, Electrochromic and Photoelectrochemical Behaviour of Highly Soluble Polyaniline Derivative poly(o-metoxyaniline) Doped with Functionalized Organic Acids", *J. Electroanal. Chem.*, 415:107-113, (1996)
- [18] Agbor, N.E., Petty, M.C, Monkman, A.P. "Polyaniline thin films for gas sensing" *Sens. and Actuators B*, 28:173, (1995).
- [19] Nicolas-Debarnot, D., Poncin-Epaillard F. "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors" *Anal. Chim. Acta*, 475:1, (2003).
- [20] Xie D, Jiang Y, Pan W, Li D, Wu Z, Li Y. "Fabrication and characterization of polyaniline-based gas sensor by ultra thin film", *Sens Actuators B*, 81:158, (2002).
- [21] Li D, Jiang Y, Wu Z, Chen X, Li Y. "Self-assembly of polyaniline ultra thin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors", *Sens Actuators B*, 66:125, (2000).
- [22] Tang, H., Kitani, A., Maitani, S., Munemura, H. And Shiotani, M., "Electropolymerization of aniline modified by *para*-phenylenediamine *Electrochim Acta* 40:849, (1995).
- [23] Gosser, D.K., *Cyclic Voltammetry; Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH Basimevi, New York, 1993.

- [24] Tural, H., Gökçel, İ., Ertuş, N. “Enstrümental Analiz I-Elektroanalitik Yöntemler”, sf.173, (2005)
- [25] Hamman, C.H., Hammett, A., Vielstich, W. “Electrochemistry”, Wiley-VCH, Weinheim, 236-244s. (1998).
- [26] Freund, P., Bachu, S. “Properties of CO<sub>2</sub> and carbon-based fuels”, IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage.
- [27] Jitaru, M., Lowy, D. A., Toma, M., Toma, B. C., Oniciu, L. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Flat Metallic Cathodes”, J. Applied Electrochem., 27, 875-889, (1997).
- [28] Aresta, M. “Carbondioxide as a Chemical Feedstock”, Wiley-VCH, 1-2, (2010)
- [29] Jitaru, M. “Electrochemical Carbon Dioxide Reduction-Fundamental And Applied Topics(Review)” Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 4, 333-344, (2007).
- [30] Röpke, D. “Karbondioksitin poliindol üzerinde elektrokimyasal indirgenmesi”, Mersin Üniversitesi, Doktora Tezi, (2010).
- [31] Choi, M.J., Kim, J. K., Lee, S., Lee, S.B. and Lee, K.W. “Performance of catalytic reactors for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons”, Catalysis Today, 115: 228-234 (2000).
- [32] Riedel, T., Claves, M. “Comparative Study of Fischer-Tropsch Synthesis with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Syngas Using Fe and Co-based Catalysts”, Applied Catalysis A:General, 186, 201-213, (1999).
- [33] Tsodikov, M. V., Kugel, V.Y., Yandieva, F.A., Mordovin, V.P. and Moiseev, I.I. “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> conjugated with dehydrogenation of cyclohexane over an intermetallic catalyst”, Russian Chemical Bulletin, International Edition, 50(7): 1201-1207 (2001)
- [34] Wang, J., An X., Zuo, Y., And Zhang Q. “Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation with a Cu/Zn/Al/Zr Fibrous Catalyst” 17(1), 88-94, (2009).
- [35] Kapusta, S., And Hackerman, N. “The Electroreduction of CO<sub>2</sub> and Formic Acid on Tin and Indium Electrodes” Journal of the Electrochemical Soc., 130:3, 607-613, (1983).

- [36] Guan, G., And Kida, T. “Reduction of CO<sub>2</sub> with Water under Concentrated Sunlight Using Photocatalyst Combined with Fe-based Catalyst”, *Applied Catalysis:B*, 41, 387-396, (2003).
- [37] Kaneco, S., Kurimoto H., Ohto, K. “Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub> powders in Liquid CO<sub>2</sub> Medium”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 109, 59-63,(1997).
- [38] Watanabe, M. “Photosynthesis of Methanol and Methane from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Molecules on a ZnO Surface”, *Surface Science Letters*, 279, L236-L242, (1992).
- [39] Nguyen, T., And Wu, J.C.S “Photoreduction of CO<sub>2</sub> in an Optical-fiber photoreactor:Effects of Metals Addition and Catalyst Carrier”, *Applied Catalysis:A*, 335, 112-120, (2008).
- [40] Dey, G.R., Kishore, K., And Belapurkar, A.D. “Photo-catalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to methane Using TiO<sub>2</sub> as suspension in water”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 163, 503-508, (2004).
- [41] Viswanathan, B., And Scibioh, A.M., “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide:Status Report”, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad*, 70,A,3:407-462, (2004).
- [42] Hara, K., Kudo A., and Sakata, T., “Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte” *J.Electroanal. Chem.* 391:141-147, (1995).
- [43] Alymer-Kelly, A.W.B., Bewick, A., Cantrill, P.R., Tuxford, A.M. “Studies of electrochemically generated reaction intermediates using modulated specular reflectance spectroscopy” *Faraday Discuss Chem. Soc.* 56:96-,(1974)
- [44] Vassiliev Yu.B., Bagotzky, V.S. “Electroreduction of CO<sub>2</sub> Part 1:The Mechanism and Kinetics of Electroreduction of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions on Metals with High and Moderate Hydrogen Overvoltage” *J. Electroanal. Chem* 189:271-, (1985).
- [45] Hori, Y., Wakabe, H., Tsukamoto, T., Koga, O. “Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media” *Electrochim. Acta*, 39:1833-1839, (1994)

- [46] Amatore, C., Saveant, J-M. "Mechanism and Kinetic Characteristics of the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in Media of Low Proton Availability", *J. Am. Chem. Soc.*103:5021-, (1991)
- [47] Ohta, K., Kawamoto, M., Mizuno, T. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in Methanol at Ambient Temperature and Pressure", 28:717-724, (1998).
- [48] Kaneco, S., Ohta, K., and Mizuno, T. "Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> to Formic Acid on Pb in KOH/methanol Electrolyte at Ambient Temperature and Pressure", 23,12:1107-1112, (1998).
- [49] Kaneco, S., Hiei, N., Xing, Y., Katsumata, H., Ohnishi, H., Suzuki, T. And Ohta, K. "High efficiency electrochemical CO<sub>2</sub>-to-methane reduction method using aqueous KHCO<sub>3</sub> media at less than 273K", *J. Solid State Electrochem.*, 7: 152-156 (2003).
- [50] Kaneco, S., Iiba, K, Hiei, R, 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", *Electrochem. Acta*, 44: 4701-4706,(1999).
- [51] Cook, R., MacDuff, R. C. and Sammells, A.F. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methane at High Current Densities", *J. Electrochem. Soc.*,1873-1874,(1987).
- [52] Köleli, F., Atılan T., Palamaut N., Gizir, A.M., and Aydın, R. "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Sb and Sn Electrodes in a Fixed-bed Reactor in Aqueous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KHCO<sub>3</sub> Media", *Journal of Applied Elec.*, 33:447-450, (2003).
- [53] Ikeda, S., Noda, H. "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Various Metal Electrodes in Aqueous Potassium Hydrogen Carbonate Solution", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63:2459-2462, (1990).
- [54] Koshechko, V.G., and Lopunshanskaya, V.A. "Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> Catalysed by Benzil", *Theoretical and Experimental Chemistry*, 42, 1:33-36, (2006).
- [55] Ikeda, S., Takagi T, and Ito, K. "Selective Formation of Formic Acid, Oxalic Acid and CO by Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60:2517-2522, (1987).

- [56] Ito, K., Ikeda, S., Yamauchi, N., “Electrochemical Reduction Products of CO<sub>2</sub> at Some Metallic Electrodes in Nonaqueous Electrolytes”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58:3027-3028, (1985).
- [57] Franco, D.W., Perez, E.R., Garcia, J.R., Cardoso, D.R., and McGarvey, B.R. “In situ FT-IR and ex situ EPR Analysis for The Study of The Electroreduction of CO<sub>2</sub> in N,N-dimethylformamide on a Gold Interface”, *Journal of Electroanaly. Chem.*, 578:87-94, (2005).
- [58] Gmehling, J., Kolbe B. “Chemical Thermodynamics for Process Simulation”, Wiley-WC, (2012).
- [59] Chang, J.C. “The Solubility of CO<sub>2</sub> in Organic Solvents at Elevated Pressures”, *Fluid Phase Equ.*, 74:235-242, (1992).
- [60] Saeki, T., Hashimoto, K. And Sakata, T. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> with High Current Density in a CO<sub>2</sub>-methanol Medium”, *J. Phys. Chem.*, 99:8440-8446, (1995).
- [61] Nakagawa, S., Kudo, A. And Azuma, M. “Effect of Pressure on the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Group VIII Metal Electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, 308:339-343, (1991).
- [62] Hara, K., Kudo, A. And Sakata, T. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on a Cu Electrode Under High Pressure”, *J. Electrochem. Soc.*, 141, (1994).
- [63] Hara, K., Kudo, A. And Sakata, T. “Electroreduction of High Pressure CO<sub>2</sub> on Fe Electrodes at Large Current Density”, 386:257-260, (1995).
- [64] Todoroki, M., Hara, K. And Kudo, A. “Electrochemical Reduction of High Pressure CO<sub>2</sub> at Pb, Hg and In Electrodes in an Aqueous KHCO<sub>3</sub> Solution”, *Journal of Electroanaly. Chem.*, 394:199-203, (1995).
- [65] Hara, K., Sakata, T. And Kudo, A. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> Under High Pressure on Various Electrodes in an Aqueous Electrolyte”, 391:141-147, (1995).
- [66] Salimon, J. And Kalaji, M. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Polycrystalline Copper in Aqueous Phosphate Buffered Solution: pH and Temperature Dependence”, 5:23-29, (2003).

- [67] Freese, K. W. And Leach, S. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Methane, Methanol and CO on Ru Electrodes”, *Journal of Electrochem. Soc.*”, 259-260, (1985).
- [68] Paık, W., Andersen T.N. And Eyring, H. “Kinetic Studies of the Electrolyte Reduction of Carbon Dioxide on the Mercury Electrode”, *Electrochimica Acta*, 14:1217-1232, (1969).
- [69] Innocent, B., Pasquier, D., Ropital, F., Hahn, F., Leger, J.-M. And Kokoh, K.B. “FTIR Spectroscopy Study of the Reduction of Carbon Dioxide on Lead Electrode in Aqueous Medium”, *Applied Catalysis:B:Environmental*, 94:219-224, (2010).
- [70] Schrebler, R., Cury, P., Herrera, F., Gomez, H., Cordova, R. “Study of Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Electrodeposited Rhenium Electrodes in Methanol Media”, *Journal of Electroanalytical Chem.*, 516:23-30, (2001).
- [71] Augustynsky, J., Kedzierzawski, P “Poisoning and Activation of the Gold Cathode during Electroreduction of CO<sub>2</sub>”, *J. Electrochem. Soc.*, 141:L58-L60, (1994).
- [72] Innocent, B., Liaigre, D., Pasquier, D. “Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium”, *J. Appl. Electrochem.*, 39:227-232, (2009).
- [73] Azuma, M., Hashimoto, K., Hiramoto, M. “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide on Various Metal Electrodes in Low-Temperature Aqueous KHCO<sub>3</sub> Media”, *J. Electrochem. Soc.*, 137:1772-1778, (1990).
- [74] Eggins, B.R., Ennis, C., Spence M. “Improved yields of oxalate, glyoxylate and glycolate from the electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol”, *Journal of Applied Electrochem.*, 27:706-712, (1997).
- [75] Hori, Y., Kikuchi, K., Murata, A. And Suzuki, S. “Production of Methane and Ethylene in Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Copper Electrode in Aqueous Hydrogencarbonate Solution” , *Chemistry Letters*, 897-898,(1986).
- [76] Kaneco, S., Hiei, N-H., Xing, Y. “Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> to Methane in Aqueous NaHCO<sub>3</sub> Solution at less than 273 K”, *Electrochimica Acta*, 48:51-55, (2002).

- [77] Kaneco, S., Ohta, K., Mizuno, T. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at on Ag Electrode in KOH-methanol at low temperature", *Electrochimica Acta*, 44:573-578, (1998).
- [78] Mizuno, T., Ohta, K., Sasaki, A., Akai, T., Hirano, M., Kawabe, A. "Effect Of Temperature On Electrochemical Reduction Of High-Pressure CO<sub>2</sub> With In, Sn, And Pb Electrodes", *Energy Sources*, 17, 503-508, (1995).
- [79] Ohta, K., Naitoh, A. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in Methanol at low temperature", *Electrochimica Acta*, 38:2177-2179, (1993).
- [80] Kudo, A., Nakagawa, S., Sakata, T. "Electrochemical Reduction of High Pressure CO<sub>2</sub> on Ni Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 140:1541-1545, (1993).
- [81] Innocent, B., Liaigre, D., Ropital, F. "Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Formate on Lead Electrode in a Aqueous Medium", *J. Applied Electrochem.*, 39:227-232, (2009).
- [82] Maier, C.U., Bondi, A., Specht, M. "Influence of Polarization Time and Temperature on the Adsorption of CO<sub>2</sub> on Platinum", *J. Electrochem. Soc.*, 141:L4-L6, (1994)
- [83] Kaneco, S., Liba, K., Katsumata, H., Ohta, K. "High Efficiency CO<sub>2</sub> to Methane Conversion Method Using Methanol with Lithium Supporting Electrolytes", *Ind. Eng. Chem.*, 41:5165-5170, (2002).
- [84] Kaneco, S., Liba, K., Ohta, K., Mizuno, T. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Copper in Methanol with Various Potassium Supporting Electrolytes at Low Temperature" *J. Solid State Electrochem.*, 3:424-428, (1999).
- [85] Kaneco, S., Liba, K., Ohta, K., Suzuki, T., Katsumata, H. "Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at the Cu Electrode in Methanol with Sodium supporting salts and its Comparison with other alkaline Salts", *Energy&Fuels*, 20:409-414, (2006).
- [86] Kaneco, S., Liba, K., Katsumata, H., Ohta, K. "Electrochemical Reduction of high pressure carbondioxide at aCu electrode in Cold Methanol with CsOH supporting Salt", *Chem. Engineering Journal*, 128:47-50, (2007).

- [87] Kaneco, S., Liba, K., Katsumata, H., Ohta, K., Suzuki, T., “Effect of Sodium Cation on the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at a Copper Electrode in Methanol”, *J. Solid State Electrochem.*, 11:490-495, (2007).
- [88] Kyriacou, G.Z., Anagnostopoulos A.K. “Influence of CO<sub>2</sub> partial pressure and the supporting electrolyte cation on the product distribution in CO<sub>2</sub> electroreduction”, *Journal of Applied Electrochem.*, 23:483-486, (1993).
- [89] Furuya, N., Yamazaki, T., Shibata, M. “High Performance Ru-Pd Catalyst for CO<sub>2</sub> Reduction at Gas-diffusion Electrodes”, *J. Electroanalytical Chem.*, 43:39-41, (1997).
- [90] Lee, K.R., Lim, J-H., Lee, J-K., Chun, H-S. “Reduction of Carbon Dioxide in 3-Dimensional Gas Diffusion Electrodes” *Korean J. Chem. Eng.*, 16:829-836, (1999).
- [91] Hara, K., 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).
- [92] Mahmood, M.N, Masheder, D., Harty, C.J. “Use of Gas-diffusion Electrodes for High-rate Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. II. Reduction at Metal Phthalocyanine-impregnated”, *Journal of Applied Electrochem.*, 17:1223-1227, (1987).
- [93] Hara, K., Watanabe, M., Kudo, A. And Sakata., T. “High Efficiency Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> under High Pressure on a Gas Diffusion Electrode Containing Pt Catalysts”, *J. Electrochem. Soc.*, 142:L57-L59, (1995).
- [94] Sonoyama, N., Kirii, M., Sakata, T. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Metal-Porphyrin Supported gas-diffusion Electrodes Under High Pressure CO<sub>2</sub>”, *Electrochemistry Communications*, 1:213-216, (1999).
- [95] 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.*, 144:539-545, (1997).
- [96] Schwartz, M., Cook, R.L., Kehoe, V.M., Macduffy, M.K., Sammells, A.F. “Carbon Dioxide Reduction to Alcohols using Perovskite-Type Electrocatalysts”, *J. Electrochem. Soc.*, 140:614-618, (1993).

- [97] Halmann, M.M., Steinberg, M., Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation: Science and Technology, Lewis Publishers, Boca Raton, F.L, (1999).
- [98] Scibioh, M.A., Viswanathan, B., Photo/Electrochemistry and Photobiology in the Environment, Energy and Fuel, Research Signpost, Kerala, p:1-46, (2002).
- [99] Dey, GR., Kishore, K., Photo/Electrochemistry and Photobiology in the Environment, Energy and Fuel, Research Signpost, Kerala, p:357-388, (2005).
- [100] Halmann, M.M. "Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon-dioxide on p-type gallium-phosphide in liquid junction solar-cells", Nature, 275:115-116, (1978).
- [101] Tanugichi, I., Aurian-Blajeni, B. and Bockris, J.O'M. "The Reduction of Carbon Dioxide at Illuminated p-Type Semiconductor Electrodes in Nonaqueous Media", Electrochimica Acta, 29:923-932, (1984).
- [102] Fujishima, A., Hirota, K., Tryk, A.D., Yamamoto, T., Hashimoto, K. "Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> in a High Pressure CO<sub>2</sub>+Methanol Medium at p-Type Semiconductor Electrodes", J. Phys. Chem. B, 102:9834-9843, (1998).
- [103] Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K. "Photoelectrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> LiOH/methanol at Metal-Modified p-InP Electrodes", Applied Catalysis:B, 64:139-145, (2006).
- [104] Hinogami, R., Mori, T., Yae, S., Nakato, Y. "Efficient Photoelectrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on a p-Type Silicon (p-Si) Electrode Modified with Very Small Copper Particles", Chemistry Letters, p:1725-1728, (1994).
- [105] Confield, D. And Freese, K.W., "Reduction of Carbon Dioxide to methanol on n-and p-GaAs and p-InP: Effect of Crystal Face, Electrolyte and Current Density", J. Electrochem. Soc., 140:1772-1773, (1983).
- [106] Costamagna, J.; Ferraudi, G.; Canales, J., Vargas "Carbon dioxide activation by aza-macrocyclic complexes" Coord. Chem. Rev., 148, 221, (1996).

- [107] Costamagna, J.; Ferraudi, G.; Canales, J., Matsuhira, B., Campos-Vallette, Villagram, M. “Complexes of macrocycles with pendant arms as models for biological molecules *Coord. Chem. Rev.*, 195, 125, (2000).
- [108] Vasudean, P., Phougat, N., Shukla, A.K. “Metal Phthalocyanines as Electrocatalysts for Redox Reactions”, *Applied Organometall. Chem.*, 10:591-604, (1996).
- [109] Bolinger, C.M., Story, N., Sullivan B.P., Meyer, T.J. “Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by 2,2'-Bipyridine Complexes of Rhodium and Iridium” *Inorg. Chem.*,27:4582, (1988).
- [110] Pugh, J.R., Bruce, M.R.M., Sullivan, B.P., Meyer, T.J. “The Formation of a Metal Hydride Bond and the Insertion of CO<sub>2</sub>: Key Steps in the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formate Anion”, *Inorg. Chem.*, 30:86, (1991).
- [111] Arana, C., Yan, S., Keshavarz, M., Potts, K.T. “Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with Iron, Cobalt and Nickel Complexes of Terdentate Ligands” *Inorg. Chem.*, 31:3680, (1992).
- [112] Sende A.R., Arana, C.R., Potts, K.T., Keshevarz-K, M. “Electrocatalysis of CO<sub>2</sub> Reduction in Aqueous Media at Electrodes Modified with Electropolymerized Films of Vinylterpyridine Complexes of Transition Metals *Inorg. Chem.*, 34:3339, (1995).
- [113] Ogura, K., Endo, N., Nakayama, M. “Mediated activation and electroreduction of CO<sub>2</sub> on modified electrodes with conducting polymer and inorganic conductor films”, *J. Electrochem. Soc.*, 142:4026, (1995).
- [114] Ogura, K., Endo, N., Nakayama, M. “Mechanistic Studies of CO<sub>2</sub> Reduction on a Mediated Electrode with Conducting Polymer and Inorganic Conductor Films”, *J. Electrochem. Soc.*, 145:3801, (1998).
- [115] Huang, M., Faguy, P.W. “Carbon Dioxide Reduction on Platinum/Nafion/Carbon Electrodes”, *J. Electroanalyt. Chem.*, 406:219-222, (1996).
- [116] Hara, K., Sakata, T., Kudo A. “Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on a Glassy Carbon Electrode unde High Pressure”, *J. Electroanalyt. Chem.*, 421:1-4, (1997).

- [117] Eggins, B.R., Brown, E.M., McNeill, E.A., “Carbon Dioxide Fixation by Electrochemical Reduction in Water to Oxalate and Glyoxalate, *Tetrahedron Letters*, 29:945-948, (1988).
- [118] Magdesiava, T.V., Zhukov, I.V., Butin, K.P., Semenikhin, O.A., “Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction in Methanol Catalyzed by mono-, di-, and Electropolymerized phthalocyanine complexes”, *Russian Chem. Bull.*, 51:805-812, (2002).
- [119] Cook, R.L., MacDuff, R.C. and Sammells, F. “On the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at in Situ Electrodeposited Copper”, *J. Electrochem. Soc.*, 135:1320-1326, (1988).
- [120] Spataru, N., Tokuhiro, K., Terashima, C., N., Tata, N.R. And Fujishima, A. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> at Ruthenium Dioxide Deposited on Boron-Doped Diamond”, *J. Appl. Electrochem.*, 33:1205-1210, (2003).
- [121] Lieber, C.M. and Lewis, N.S. “Catalytic Reduction of CO<sub>2</sub> at Carbon Electrodes Modified with Cobalt Phthalocyanine”, *J. Am. Chem. Soc.*, 106:5033-5034, (1984).
- [122] Chang, Tin-Y., Liang, R-M., Wu, Pu-W. “Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> by Cu<sub>2</sub>O catalyzed Carbon Clothes”, *Materials Science*, 63:1001-1003, (2009).
- [123] Augustynski, J., Jermann, B. And Kedzierzawski P. “Electroreduction of CO<sub>2</sub> in Aqueous Soltions at Metal Electrodes” 1420-1424.
- [124] Yano, H., Tanaka, T., Ogura, K. “ Selective Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Ethylene at a Three-phase İnterface on Copper(I)Halide-confined Cu-mesh Electrodes in Acidic Solutions Of Potassium Halides”, *J. Electroanaly. Chem.*, 565:287-293, (2004).
- [125] Yano, J., Morita, T., Shimano, K., Yamasaki, S. “Selective Ethylene Formation by pulse-mode electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using copper and copper-oxide electrodes”, *J. Solid Electrochem.*, 11:554-557, (2007).
- [126] Ohya, S., Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta K., “Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in methanol with aid of CuO and Cu<sub>2</sub>O” *Catalysis Today*, 148:329-334, (2009).

- [127] Iwakura, C., Takezawa, S., Inoue, H. “Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> with atomic hydrogen permeating through palladized Pd sheet electrodes”, *J. Electroanaly. Chem.*, 459:167-169, (1998).
- [128] Terunuma, Y., Saitoh, A., Momose, Y. “Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> and the characteristics of the Cu electrode”, *J. Electroanaly. Chem.*, 434:69-75, (1997).
- [129] Brisard, G.M., Camargo, A.P.M., Nart, F.C., Iwasita, T. “On-line mass spectrometry investigation in acidic media on polycrystalline Pt”, *Electrochem. Communications*, 3:603-607, (2001).
- [130] Mizuno, T., Kawamoto, M., Kaneco, S. And Ohta, K. “Electrochemical reduction of carbon dioxide at Ti and Hydrogen-storing Ti electrodes in KOH- methanol”, *Electrochimica Acta*, 43:899-907, (1998).
- [131] Hara, K., Tsuneto, A., Kudo, A., Sakata, T. “Change in the product selectivity for the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction by adsorption of sulfide ion on metal electrodes”, *J. Electroanaly. Chem.*, 434:239-243, (1997).
- [132] Giner, J. “Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on platinum electrodes in acid solutions”, *Electrochimica Acta*, 8:857-865, (1963).
- [133] Hoshi, N., Noma, M., Suzuki, T., Hori, Y., “Structural effect on the rate of CO<sub>2</sub> reduction on single crystal electrodes of palladium”, *J. Electroanaly. Chem.*, 421:15-18, (1997).
- [134] Ohkawa, K., Hashimoto, K., Fujishima, A. “Electrochemical reduction of carbon dioxide on hydrogen storing materials: Part.1 The effect of hydrogen absorption on the electrochemical behavior on palladium electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, 345:445-456, (1993).
- [135] Ohkawa, K., Hashimoto, K., Nakayama, S., Fujishima, A. “Electrochemical reduction of carbon dioxide on hydrogen storing materials: Part.II Copper-modified palladium electrode”, *J. Electroanal. Chem.*, 348:459-464, (1993).
- [136] Ohkawa, K., Hashimoto, K., Nakayama, S., Fujishima, A. “Electrochemical reduction of carbon dioxide on hydrogen storing materials: Part.III: The effect of the absorption of hydrogen on the palladium electrodes modified with copper” *J. Electroanal. Chem.*, 367:165-173, (1994).

- [137] Ohkawa, K., Hashimoto, K., Nakayama, S., Fujishima, A. "Electrochemical reduction of carbon dioxide on hydrogen storing materials: Part.4. Electrochemical behavior of the Pd electrode in aqueous and nonaqueous electrolyte", *J. Electroanal. Chem.*, 369:247-250, (1994).
- [138] Durand, W.J., Peterson, A.A., Studt, F. "Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by copper surfaces", *Surface Science*, 605:1354-1359, (2011).
- [139] Kudo, K., Komatsu, K., "Selective formation of methane in reduction of CO<sub>2</sub> with water by Raney alloy catalyst", *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 145:257-264, (1999).
- [140] Watanabe, M., Katoh, A., Shibata, M. "Design of electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction, V. Effect of the microcrystalline structures of Cu-Sn and Cu-Zn alloys on the electrocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction", *J. Electrochem. Soc.*, 141:2054-2058, (1994).
- [141] Subramanian, K., Asokan, K. "Electrochemical membran reactor for he reduction of CO<sub>2</sub> to formate", *J. Applied Electrochem.*, 37:255-260, (2007).
- [142] Pettinicchi, S., Boggetti, H., Mishima, L., "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on copper alloy", *The Journal of thw Argentine Chem. Soc.*, 91:107-118, (2003).
- [143] Cabrera-M., I., Granades, L. "CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pd-modified methanol synthesis catalysts", *Catalysis Today*, 45:251-256, (1998).
- [144] Ishimaru, S., Nogami, G. "Pulsed electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu-Ag alloy electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 147:1864-1867, (2000).
- [145] Kyriacou., G. And Anagnostopoulos, A. "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at Cu+Au electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 404:233-243, (1992).
- [146] Qu, J., Zhang, X., Wang, Y. "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes composite modified Pt electrode", *Electrochim. Acta*, 50:3576-3580, (2005).
- [147] Oloman, C. and Li, H. "The electro-reduction of carbon dioxide in a continuous reactor", *Journal of Applied electrochemistry*, 35: 955-965, (2005).

- [148] Kaneco, S., Ueno, Y., Katsumata, H., Ohta, K., Suzuki, T. "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in copper particle-suspended methanol", 119:107-112, (2006).
- [149] Popic, J. P., Avramov-Ivic, M. L. and Vukovic, N.B. "Reduction of carbon dioxide on ruthenium oxide and modified ruthenium oxide electrodes in 0.5 M NaHCO<sub>3</sub>", Journal of Electroanalytical Chemistry, 421: 105-110 (1997).
- [150] Sende, J.A., Arana, C.R., Hernandez, L., "Electrocatalysis of CO<sub>2</sub> reduction in aqueous media at electrodes modified with electropolymerized films of Vinylterpyridine complexes of Transition metals", Inorg. Chem., 34:3339-3348, (1995).
- [151] Ogura K., Endo, N. and Miho, Y. "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on the cathodized tungstentrioxide/polyaniline/polyvinylsulfate-modified electrode in aqueous solution", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 127: 49-56 (1997).
- [152] Isaacs, M., Armijo, F., Biaggio, S.R., Aguirre, M.J. "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> mediated by poly-M-aminophthalocyanines (M=Co, Ni, Fe): poly-Co-Tetraaminophthalocyanine, a selective catalyst" Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 229-249-257, (2005).
- [153] Hori, Y., Ito, H., Okano, K., Sato, S. "Silver-coated ion exchange membran electrode applied to electroreduction of CO<sub>2</sub>", Electrochim. Acta., 48:2651-2657, (2003).
- [154] Schrebler, R., Cury, P., Munoz, H. "Study of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on a polypyrrole electrode modified by rhenium and copper-rhenium microalloy in methanol media" J. Electroanaly. Chem., 533:167-175, (2002).
- [155] Cecchet, F., Alebbi, M., Paolucci, F. "Efficiency enhancement of the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>:fac-[Re(v-bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] electropolymerized onto mesoporous TiO<sub>2</sub> electrodes", Inorganica Chimica Acta, 359:3871-3874, (2006).
- [156] Stevens, G.B., Reda, T. "Energy storage by the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO at a porous Au film", J. Electroanaly. Chem., 526:125-133, (2002).

- [157] Friebe, P., Bogdanoff, P., Tributsch, H. "A real-time mass spectroscopy study of the electrochemical factors affecting CO<sub>2</sub> reduction at copper", *Journal of Catalysis*, 168:374-385, (1997).
- [158] Komatsu, S., Tanaka, M., Okumara, A., Kungı, A. "Preparation of Cu-Solid polymer electrolyte composite electrodes and application to gas-phase electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>", *Electrochimica Acta*, 40:745-753, (1995).
- [159] Kayan, D.B. "Azot ve Karbondiositin Yüksek Basınçta Elektrokimyasal İndirgenmesi", MEÜ., Doktora Tezi, s:81, (2009).
- [160] Shenashen, M.A., Okamoto, T., "Study the Effect of Phenylenediamine Compounds on the Chemical Polymerization of Aniline", *Reactive and Functional Polymers*, (2011).
- [161] Randolph, C.M., Desilvestro, J. "Mophology of electropolymerized aniline films modified by para-phenylendiamine", *J. Electroanl. Chem.*, 262:289-295, (1989).
- [162] Grubac, Z., Radic, N., Tonejc, A. "Electrocatalytic behaviour of sputter deposited Ni-W films for hydrogen evolution", *Proceeding International Hydrogen Enegy Congress and Exhibition, İstanbul, Turkey*, 1-10, (2005).
- [163] Bockris, J.O'M, Reddy, A.K.N., "Modern Electrochemistry", Volume 2, Plenum Press, New York, 1008 s, (1970).
- [164] Aydın, R., Köleli, F. "Hydrogen evolution on conducting polymer electrodes in acidic media", *Progress in Organic Coatings*, 56:76-80, (2006).
- [165] Mo, X., Wang, Z. "The application of polypyrrole fibrils in hydrogen evolution reaction", *Synt. Metals*, 142:217-221, (2004).
- [166] Omanovic, S, Damian, A. "Ni and Ni-Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix", *J. Power Sources* 158:464-476, (2006).
- [167] Omanovic, S., Navarro-Flores, E., "Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers", *J. Molec. Cat. A:Chemical*, 242:182-194, (2005)

- [168] Trueba, M., Trasatti, S. “Electrocatalytic activity for hydrogen evolution of polypyrrole films modified with noble metal particles”, *Materials Chem. And Phys.*, 98:165-171, (2006).
- [169] Hukowic, M., Jukic, A. “The Hydrogen evolution reaction on pure and polyprole-coated GdNi<sub>4</sub>Al electrodes”, *Electrochim. Acta*, 48:3929-3927, (2003).
- [170] Grzeszczuk, M., Poks, P., “The HER performance of colloidal Pt nanoparticles incorporated in polyaniline”, *Electrochim. Acta*, 45:4171-4177, (2000).
- [171] Los, P., Lasia, A., Menard, H. “Hydrogen evolution reaction on Ni-Al electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, 23:135-140, (2003).
- [172] Mansfeld, F., Lorenz, W.J, in: Varma, R., Selman, J.R (Eds.), *İmpedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, NY, (2005).
- [173] Inzelt, G., and Lang, G. “Impedance analysis of poly (tetracyanoquinodimethane) electrodes: Effect of electrolyte concentration and temperature”, 36:1355-1361, (1994).
- [174] Bard, A.J. “*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*”, Jonh Wiley & Sons, New York, NY, (2001).
- [175] Madram, A.R., Shervedani, R. “Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni<sub>62</sub>Fe<sub>35</sub>C<sub>3</sub> cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, 53:426-433, (2007).
- [176] Losiewicz, B., Budniok, A., Rowinski, E., Lasia, A. “The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes”, *Electrochim. Acta*, 29:145-147, (2004).
- [177] Borresen, B., Hagen, G., Tunold, R. “Hydrogen evolution on Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”, *Electrochim. Acta*, 47:1819-1827, (2002).
- [178] Hu, C.C., Chu, C.H. “Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors-effects

- of film coverage/thickness and anions”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 503:105-116, (2001)
- [179] Qian, X., Gu, N., Cheng, Z., Yang, X. “İmpedance study of (PEO)<sub>10</sub>LiClO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite polymer electrolyte with blocking electrodes”, Electrochim. Acta, 46:1829-1836, (2009).
- [180] Tüken, T., Erbil, M., Yazıcı, B. “Conducting polymers and corrosion protection”, In:Corrosion Research Trends, Ed: I.S. Wang, Chapter 8:1-42, (2007).

## **ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ**

**Adı Soyadı:** Rukan SUNA

**Doğum Tarihi:** 12/03/1986

**Öğrenim Durumu:**

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Sayısal	M. Adnan Özçelik Anadolu Lisesi	2000-2004
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2005-2009
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2009-2012

**(Varsa) Görevler:**

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl
Arş. Gör.	Mersin Üniversitesi	2011-

#### **ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)**

1. SUNA, R., KÖLELİ, F., “İletken Kopolimer Elektrotlarda Hidrojen Çıkış Kinetiğinin İncelenmesi”, 25.Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, 27.06.-02.07., PP-207, (2011).