

**KARBONDİOKSİTİN SU VE ORGANİK ÇÖZÜCÜ
KARIŞIMLARINDA ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ
VE İNDİRGENME ÜRÜNLERİNİN KÜTLE
SPEKTROSKOPİSİ VE İZOTOP ORANLI KÜTLE
SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMLERİ İLE BELİRLENMESİ**

**ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE
IN WATER AND ORGANIC SOLVENT MIXTURE AND
DETERMINATION OF THEIR REDUCTION PRODUCTS
USING MASS SPECTROSCOPY AND ISOTOPE RATIO
MASS SPECTROSCOPY**

YÜKSEL MERT

Prof.Dr. KADİR PEKMEZ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

YÜKSEL MERT in hazırladığı “**Karbondioksitin Su Ve Organik Çözücü Karışımlarında Elektrokimyasal İndirgenmesi Ve İndirgenme Ürünlerinin Kütle Spektroskopisi Ve İzotop Oranlı Kütle Spektroskopisi Yöntemleri İle Belirlenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**’ nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nuray ÖĞÜN ŞATIROĞLU
Başkan

Prof. Dr. Kadir PEKMEZ
Danışman

Prof. Dr. Uğur TAMER
Üye

Prof. Dr. Bülent DÜZ
Üye

Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI
Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doruk'a

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/02/2015

Yüksel MERT

ÖZET

KARBONDİOKSİTİN SU VE ORGANİK ÇÖZÜCÜ KARIŞIMLARINDA ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ VE İNDİRGENME ÜRÜNLERİNİN KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ VE İZOTOP ORANLI KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMLERİ İLE BELİRLENMESİ

Yüksel MERT

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Şubat 2015, 154 sayfa

Bu çalışmada karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme davranışı farklı çözücü ve elektrotlar kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle karbondioksitin elektroindirgenme davranışı metanol ve formik asit çözeltilerinde bakır, bakır (I) oksit, molibden ve kurşun gibi elektrotlar ve 3 elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Daha sonra karbondioksitin elektroindirgenme ürünlerini tanımlayabilmek için daha büyük alana sahip çalışma elektrotları ve daha düşük hacimlerde çözelti içeren 2 elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen elektroliz ürün çözeltileri İzotop Oranlı Kütle Spektrometresi (IRMS) ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GCMS) sistemleriyle analiz edilmiştir.

Sonuç olarak karbondioksitin elektroindirgenme ürün çözeltilerinin analizi ile metanol içerisinde metanol, formik asit, metil format ve dimetoksimetan oluştuğu ve formik asit içerisinde de formik asit oluştuğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi, metanol içinde metanol analizi, formik asit içinde formik asit analizi, karbondioksitin indirgenme ürünleri.

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE IN WATER AND ORGANIC SOLVENT MIXTURE AND DETERMINATION OF THEIR REDUCTION PRODUCTS USING MASS SPECTROSCOPY AND ISOTOPE RATIO MASS SPECTROSCOPY

Yüksel MERT

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

February 2015, 154 pages

In this study, electrochemical reduction behavior of carbon dioxide was examined with using different solvents and electrodes. First, electro-reduction behavior of carbon dioxide was investigated by cyclic voltammetry using three electrodes electrochemical cell with copper, copper (I) oxide, molybdenum and lead electrodes in methanol and formic acid solutions. Then two electrodes electrochemical cell, which has larger area working electrode and lower solution volume, is used to define electro-reduction products of carbon dioxide. The resulting electrolysis product solutions were analyzed with Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) system and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GCMS) system.

In conclusion, analysis of carbon dioxide electro-reduction product solutions has been shown methanol, formic acid, methyl formate and dimethoxymethane occur in methanol, and formic acid occur in formic acid.

Keywords: Electrochemical reduction of carbon dioxide, methanol analysis in methanol, formic acid analysis in formic acid, the reduction products of carbon dioxide.

TEŞEKKÜR

Tez çalışma sürecimde bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, manevi desteğini hiç eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Kadir PEKMEZ' e;

GC-MS analizleri için verdiği destekten dolayı değerli arkadaşım Prof. Dr. Uğur TAMER'e;

Maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemde ve kariyerimde büyük payları olan anneme, babama ve kardeşime;

Çalışma sürecinin yoğun ve stresli anlarında yanımda olarak bana manevi destek veren hayat arkadaşım;

Varlığıyla yeni bir enerji kaynağım olan biricik oğluma

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ.....	3
3. İZOTOP ORANLI KÜTLE SPEKTROMETRESİ.....	13
3.1. IRMS Uygulamaları.....	20
4. DENEYSEL TEKNİKLER VE YÖNTEMLER.....	25
4.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....	25
4.1.1. Gerilim Kontrollü Kulometri.....	25
4.1.2. Voltametri.....	26
4.2. IRMS.....	30
4.3. GC-MS.....	30
5. DENEYSEL ORTAM.....	32
5.1. Kullanılan Cihazlar ve Analiz Metotları.....	32
5.2. Elektrokimyasal Hücreler.....	33
5.3. Elektrotlar.....	34
5.4. Kullanılan Çözeltiler ve Reaktifler.....	35
5.5. Çalışma Sırasında Kullanılan ve Oluşan Maddelerin Kimyasal Yapıları.....	36
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	37
6.1. CO ₂ 'in Metanol İçerisinde Cu Elektrotta İndirgenmesi.....	39
6.1.1.CO ₂ 'in Cu Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	39
6.1.2. CO ₂ 'in Cu Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması.....	40
6.2. CO ₂ 'in Metanol İçerisinde Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrotta İndirgenmesi.....	52
6.2.1. CO ₂ 'in Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	52

6.2.2. CO ₂ 'in Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması.....	53
6.3. CO ₂ 'in Metanol İçerisinde Mo Kaplı Grafit Elektrotta İndirgenmesi.....	65
6.3.1. CO ₂ 'in Mo Kaplı Grafit Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	65
6.3.2. CO ₂ 'in Mo Kaplı Grafit Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması.....	66
6.4. CO ₂ 'in Metanol İçerisinde Mo Kaplı Cu Elektrotta İndirgenmesi.....	76
6.4.1. CO ₂ 'in Mo Kaplı Cu Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	76
6.4.2. CO ₂ 'in Mo Kaplı Cu Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması.....	77
6.5. CO ₂ 'in Metanol İçerisinde Pb Elektrotta İndirgenmesi.....	88
6.5.1. CO ₂ 'in Pb Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	88
6.5.2. CO ₂ 'in Pb Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması.....	89
6.6. CO ₂ 'in Formik Asit İçerisinde Cu Elektrotta İndirgenmesi.....	99
6.6.1. CO ₂ 'in Cu Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	99
6.6.2. CO ₂ 'in Cu Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması.....	100
6.7. CO ₂ 'in Formik Asit İçerisinde Pb Elektrotta İndirgenmesi.....	105
6.7.1. CO ₂ 'in Pb Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları.....	105
6.7.2. CO ₂ 'in Pb Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması.....	106
7. SONUÇLAR.....	113
KAYNAKLAR.....	115
EK.....	120
ÖZGEÇMİŞ.....	154

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

V	: Direncin uçları arasındaki potansiyel
I	: Akım
R	: Direnç
R	: Kararlı izotopların oranı
δ	: Atomlar karışımındaki ağır kararlı izotopun bolluğu
Q	: Elektroliz sisteminden geçen toplam yük
N	: Mol sayısı
F	: Faraday sabiti

Kısaltmalar

IRMS	: İzotop oranlı kütle spektrometresi
GC-MS	: Gaz kromatografisi – kütle spektrometresi
CV	: Dönüşümlü voltametri
EA	: Elementel analiz
KİE	: Kinetik izotop etkisi

1. GİRİŞ

Dünya, Güneş'ten gelen kısa dalga boylu ışınımın bir bölümünü yeryüzünde, bir bölümünü alt atmosferde absorblar. Güneş ışınımın bir bölümü ise, absorbsiyon gerçekleşmeden, yüzeyden ve atmosferden yansiyarak uzaya kaçar. Yüzeyde ve troposferde tutulan enerji, atmosfer ve okyanus dolaşımıyla yeryüzüne dağılır ve uzun dalgalı yer ışınımı olarak atmosfere geri verilir. Yeryüzünden salınan uzun dalga boylu ışınımın önemli bir bölümü, yine atmosfer tarafından absorblanır ve daha az güneş enerjisi alan yüksek enlemlerde ve düşük sıcaklıklarda salınır. Dünya, üzerine düşen güneş ışınlarından çok, dünyadan yansıyan güneş ışınlarıyla ısınır. Bu yansıyan ışınlar başta karbondioksit, metan ve su buharı olmak üzere atmosferde bulunan gazlar tarafından tutulur, böylece dünya ısınır. Işınların bu gazlar tarafından tutulmasına sera etkisi denir. Atmosferde bu gazların miktarının artması Yerküre'de ısınmayı büyük oranda artırır.

Günümüzdeki tehlike, karbondioksit ve diğer sera gazlarının miktarındaki artışın bu doğal sera etkisini şiddetlendirmesinde yatmaktadır. Binlerce yıldır dünyamızdaki karbon kaynakları kararlı kalırken, şimdi modern insanoğlu aktiviteleri, fosil yakıtların kullanımı, ormanların yok oluşu, atmosfere büyük miktarlarda karbondioksit ve diğer sera gazlarının salınmasına sebep olmaktadır.

Küresel ısınma, sera etkisiyle atmosferin periyodik olarak sıcaklığının artarak ısınması olup, doğal bir süreçtir. İnsanların aktiviteleri sonucunda atmosfere, özellikle gazların girdileri arttığından sera etkisi giderek fazlalaşmaktadır. 16.02.2001 tarihinde Cenevre'de açıklanan BM Çevre Raporu'na göre 21. Yüzyılda, ortalama hava sıcaklığının 1.4 °C ile 5.3 °C arasında artacağı, buzulların erimesiyle denizlerin 8-88 cm kadar yükseleceği öngörülmüştür. Uzun vadede dünyanın fiziksel yapısında geri dönüşümü olmayan değişiklikler ortaya çıkacağı, Afrika kıtasında tarım rekoltesinin düşeceği, ortalama yıllık yağış miktarının azalacağı, su sıkıntısı görüleceği, Asya kıtasında kurak ve tropik bölgelerde yüksek sıcaklıklar, seller ve toprak bozulması, kuzey bölgelerinde ise tarım rekoltesinde artış görüleceği, tropik kasırgaların artacağı, Avrupa kıtasında güney bölgelerinin kuraklığa eğilimli hale geleceği, Alp Dağları buzullarının yarısının 21. yüzyılın sonunda yok olacağı ve tarım rekoltesinin azalacağı, Kuzey Avrupa'da ise tarım rekoltesinin artacağı, Lâtin Amerika'da kuraklık olacağı, sellerin çok sık tekrarlanacağı, tarım rekoltesinin azalacağı, sıtma ve kolera'nın artacağı, Kuzey Amerika'da tarım

rekoltesinin artacağı, özellikle Florida ve Atlantik kıyılarında deniz seviyesinin yükseleceği, büyük dalgaların oluşacağı ve sellerin görülebileceği, sıtma ve ateşli humma gibi hastalıkların artacağı, sıcaklık ve nem artışıyla ölüm oranının artacağı öngörülmüştür. Ayrıca kutup bölgelerinde buzulların eriyeceği, bitki ve hayvan türlerinin sayısının ve dağılımının etkileneceği, buzulların erimesiyle bağlantılı olarak deniz seviyesi her yıl 0.5 cm kadar yükseleceğinden, gelecek 100 yıl içerisinde mercan kayalıklarının zarar göreceği, çok sayıda küçük ada ve kıyı kentlerinin sulara gömüleceği gibi öngörülere yer verilmekte ve dünyanın bilinmezlerle dolu bir geleceğe doğru yol aldığı ortaya konmaktadır.

Bu nedenlerle küresel ısınma üzerinde en etkili gaz olan karbondioksit emisyonlarını % 5 oranında azaltmak için bütün ülkelerin doğayı etkilemeyen yeni endüstri politikalarını devreye sokmak zorunda olduğu belirtilmektedir [1].

İnsanoğlunun enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Yukarıda bahsedilen problemler nedeniyle insanlar doğaya dost alternatif enerji kaynakları arayışı içerisinde. Karbondioksitin indirgenmesi ve indirgenme ürünlerinin kullanılması da bu alternatiflerden bir tanesidir. Karbondioksitin etkin katalizör ve metotlarla indirgenmesi ile hem atmosfere salınan karbondioksit miktarı azaltılabilecek hem de enerji için taşınması ve depolanması kolay, güvenli ürünler elde edilebilecektir.

Bu çalışmada CO₂'in elektroindirgenme davranışı metanol ve formik asit çözeltilerinde Cu, Cu₂O, Mo, Pb gibi elektrotlar ve 3 elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir.

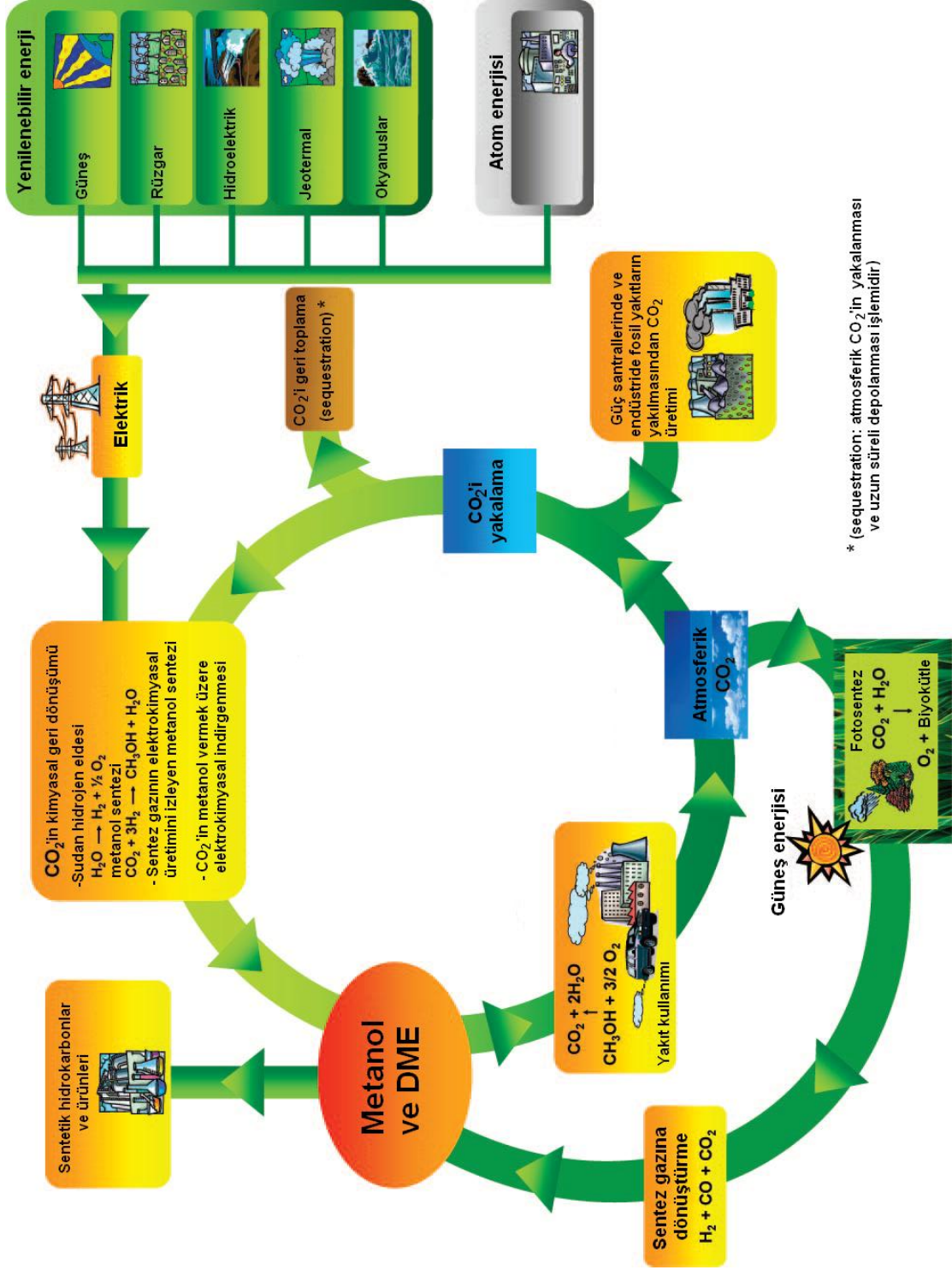
Elde edilen verilerin ışığında CO₂'in elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için daha büyük alana sahip çalışma elektrotları ve daha düşük hacimlerde çözelti içeren büyük alan/hacim oranına sahip 2 elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılmış ve elde edilen elektroliz ürün çözeltileri IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir. Formik asit içinde üretilen formik asit, metanol içinde üretilen metanol, formik asit ve diğer ürünler IRMS tekniğiyle analiz edilmiştir.

2. KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

Dünya günümüzde enerji ihtiyacının yaklaşık %80'ini hala fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Şu an insanlar için gerekli olan fosil yakıt miktarı ulaşılabilir durumdadır. Ancak fosil yakıt miktarı sınırlıdır ve hızla tükenmektedir. Tüketilen bu fosil yakıtlar doğada insan zaman ölçeğinde yenilenemez. Bir süre önce G.A. Olah “Metanol Ekonomisi” diye adlandırdığı çalışmasında metanolü enerji kullanımı, transferi ve depolanması için bir alternatif yol olarak önerdi. Metanol ve türevi dimetileter (DME) hem yeni nesil doğrudan yükseltgenme metanol yakıt hücreleri (DMFC) ve içten yanmalı motorlar (ICE) için mükemmel bir yakıttır hem de hafif olefinler (etilen ve propilen) ve hidrokarbon türevi ürünleri üretmek için uygun bir başlangıç malzemesidir. Metanol fosil yakıtlar, tarım ürünleri, endüstriyel atıklar, ağaç ve çeşitli biyokütleler gibi değişik kaynaklardan etkili bir şekilde üretilebilir. Olah ve arkadaşlarının çalışmasında da metanol üretmek için yeni bir metot olan karbondioksitin kimyasal geri dönüşümünden bahsedilmektedir. Karbondioksitin metanole dönüştürülmesi işlemi için başlangıç olarak yüksek karbondioksit konsantrasyonuna sahip fosil yakıt baca gazlarından veya çimento, fermentasyon ve diğer endüstriyel tesislerin egzozlarından faydalanılabilir. Hatta karbondioksitin en büyük doğal kaynakları olan doğal gaz, jeotermal sıcak su ve buharından da yararlanılabilir. Ama gelecekte tıpkı fotosentezde olduğu gibi çok küçük konsantrasyonlardaki CO₂ bile havadan yakalanıp metanole dönüştürülebilir.

Atmosferik CO₂'i yakalamak için yeni ve etkili absorbanlar geliştirilmektedir. Böylece insan zaman ölçeğinde CO₂'in yenilenebilir yeni yakıt ve materyallere dönüşümü mümkün hale gelecektir. Buna karşılık fotosentez yoluyla bir bitkiden fosil yakıt oluşmasının doğadaki dönüşümü milyonlarca yıl almaktadır ve insanların bekleyecek vakti yoktur. Tarım ve doğal ürün temelli biyoyakıtların üretimi ve kullanımı artmaktadır. Bu da kıymetli gıda kaynaklarını yakıt üretimine kaydırmakta ve gıda fiyatlarının ve çevre kirliliğinin hızla artmasına neden olmaktadır.

Fosil yakıtlar karbon içeren materyallerdir ve bunların yanmasıyla karbondioksit ve su açığa çıkar. Halen kullanılan fosil yakıtların sıvı hidrokarbonlara ve ürünlerine dönüştürülmesi büyük miktarlarda CO₂ ve yan ürün oluşturmaktadır. CO₂ küresel ısınmaya katkıda bulunan önemli bir sera gazıdır. Onun zararlı etkilerini azaltmak insanlık için



Şekil 2.1. Metanol Ekonomisinde karbondioksit geri dönüşümü. [2].

önemlidir. Kyoto Sözleşmesi ve sonraki uluslararası çabalarla atmosfere CO₂ salınmasına sınırlama getirilmeye çalışılmıştır. Karbon kotası ve ticaret sınırlaması gibi ekonomik-politik yaklaşımlar önerilmiş ve giderek birçok ülkede yürürlüğe konmuş ise de önemli yeni bir teknolojik çözüm ortaya çıkmamıştır. Olah ve arkadaşlarının önerdiği Metanol Ekonomisinde karbondioksitin metanol ve/veya dimetiletere ve sonrasında da sentetik hidrokarbonlar ve ürünlerine dönüşmesi yenilenebilir ve çevreci yakıtlar için yeni bir yoldur. Ayrıca geri dönüştürülebilir CO₂ insanlığa tükenmez bir karbon kaynağı sunmakta ve aynı zamanda küresel ısınma gibi insan kaynaklı iklim değişikliğinin azalmasını sağlamaktadır.

Karbondioksitin kimyasal geri dönüşümünde ihtiyaç duyulan hidrojen sudan (elektroliz veya diğer bağ kırılması yöntemleriyle) veya hala mevcut olan önemli miktardaki hidrokarbon kaynaklarından sağlanabilir. Tabi ki karbondioksitin metanole geri dönüşümü yollarının tümü önemli miktarda enerji kullanımı gerektirmektedir. Karbondioksitin metanol ve/veya dimetiletere dönüştürülmesindeki amaç sadece enerji üretmek değil depolamak ve kullanılabilir uygun formda materyal oluşturmaktır. Aynı zamanda karbon dönüşüm kimyası ve Metanol Ekonomisi görüşü fosil yakıtlar, rüzgar, hidroelektrik, jeotermal ve atom enerjisi gibi alternatif enerji türlerini ve hala mevcut olan fosil yakıtları enerji kaynağı olarak kullanabilir (Şekil 2.1). İnsanlığın gerçek bir enerji kıtlığı deneyimi yaşamaması için sadece CO₂ yakalama, depolama, taşıma ve enerji kullanımı için uygun yeni yolların bulunmasına ihtiyaç vardır [2].

Doğal fotosentezde; CO₂ i indirgemek için kullanılan elektronlar suyun yükseltgenmesinden sağlanır. Bu esnada O₂ açığa çıkar ve yaşamın temel girdilerinden olan glukoz sentezlenir. Fotosentez aslında güneş enerjisinin, sentezlenen glukozun yapısında, kimyasal olarak depolanmasıdır.

Bu nedenle elektrokatalitik bir sistemde suyun yükseltgenmesiyle, sulu ortamda CO₂ in katalitik indirgenmesinin birleştirilmesi önemlidir. Elektrokimyasal CO₂ indirgenmesinde, sulu çözelti içerisinde anot da O₂ oluşurken, (katot olarak bazı özel elektrotların kullanılmasıyla) katot da ürün olarak metan, metanol, formik asit, formaldehit, oksalik asit gibi organik bileşikler sentezlenebilmektedir. Burada gerekli elektrik enerjisi, dolaylı olarak güneş enerjisinden elde edilebileceği gibi, fotoelektrokimyasal yöntemde olduğu gibi kısmi olarak doğrudan güneş enerjisinden sağlanabilmektedir.

CO₂ in organik maddeye dönüştürülmesi ve yakıt olarak kullanılmasını sağlayan çevrimsel işlem gerçekleşmesi en çok istenen yöntemdir. Böyle bir işlem aynı zamanda kimya endüstrisi için petrol kaynakları tükendikten sonra bile karbon kaynağı sağlamak için önemlidir. Birçok yöntem CO₂ in kimyasal çevrimi için yüksek sıcaklıkta, katı katalizörler üzerinden hidrojenleme ve elektrokimyasal indirgemeyi kapsar. Heterojen katalizde, dönüşüm için aşırı miktarda enerji tüketimi ve hidrojen gazı kullanımı gerekir.

CO₂ in elektrokimyasal indirgenmesi ise oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleşebildiği için umut vericidir. Fakat bu yönteminde, büyük aşırı gerilimler (overpotentials) ve indirgenme ürünlerinin değerinin az olması gibi kusurları vardır. Bununla birlikte, J. O'M Bockris ve S.U.M Khan, 21. yüzyıl elektrokimyasının öncelikli amacının “ekonomik olarak CO₂ indirgenmesi” olacağını vurgulamışlardır [3].

İyi tasarlanmış modifiye elektrot kullanılarak CO₂ indirgenmesindeki aşırı gerilim yeterli derecede azaltılabilir. Son on yıldır farklı elektrot materyalleriyle CO₂ nin metan ve etilene indirgenmesi büyük önem kazanmıştır. Metalik bakır elektrotların ve elektrokimyasal yolla başka bir destek malzemesi üzerine sonradan biriktirilmiş bakırın, CO₂ in hidrokarbonlara indirgenmesi için, CO₂ ile doyurulmuş sulu NaHCO₃ çözeltisinde etkili bir metalik elektrokatalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [4].

Bakır elektrot CO₂ in elektrokimyasal indirgenmesi için en ilgi çekici olanıdır. Hori ve arkadaşlarının bakır elektrot ile CO₂ çözeltisinde, yüksek verimle metan ve etilen elde ettiğini yayınlaması, önemli bir aşama olmuştur. Bu çalışmaların yayınlandığı 1985 yılından beri bu konuda çok sayıda çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmaların iyi derlendiği bir makalede, CO₂ in indirgenmesinin, yapay karbon enerji döngüsünün önemli bir halkası olduğu belirtilmiş, CO₂ in indirgenme ürünleri dağılımının bütünüyle bakır elektrodun yüzey yapısına ve modifikasyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmalarda karşılaştırılan önemli parametreler, elektroliz gerilimi, CO₂ in lokal çözünürlüğü, basınç, sıcaklık, elektrot yüzeyinde lokal karışma hızı ve pH sı gibi değişkenlerdir [5].

Hori ve arkadaşları sulu KHCO₃ çözeltisinde Cd, Sn, Pb, In, Zn, Ag, Au, Cu, Ni ve Fe levha elektrotlar kullanarak CO₂ nin elektrokimyasal indirgenmesini inceledikten sonra bunu takiben bakır elektrot üzerine yoğunlaşarak yayınlamışlardır [6,7]. Sulu çözeltide CO₂ in CH₄ ve C₂H₄ 'e indirgenmesinin bakır levha elektrot ile yüksek akım verimiyle (başlangıçta yaklaşık %100 verimle) olduğunu fakat elektrodun zehirlenmesiyle daha sonraki aşamada, verimin çok düştüğünü rapor etmişlerdir. Bu çalışma, bakır gibi ucuz bir

elektrot malzemesinin, CO₂ indirgenmesindeki elektrokatalitik etkisinin ve ayrıca CH₄ ve C₂H₄ gibi bağıl olarak değerli karbon bileşiklerinin sentezinin gösterilmesi açısından önemlidir.

Bard ve arkadaşları, bakır elektrot üzerinde zehirlenmeye neden olan maddenin, CO₂ in indirgenmesi sırasında oluşan bir başka yan ürün, grafitik karbon olduğunu rapor etmişlerdir. Grafitik karbonun, CO₂ den formik aside doğru olan indirgenme sırasında gerçekleşen yan reaksiyon aşamasında oluştuğunu, ayrıca elektroindirgenme mekanizmasında yüzeye bağlı metilen (Cu=CH₂) ara ürününün de önemli bir yer tuttuğunu belirtmişlerdir. Buna ek olarak, metan ve etilene geçişte hidrojenlenmenin önemini anlatan daha detaylı bir mekanizma önermişlerdir. Önerilen mekanizma birkaç basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak CO₂ in CO(adsorplanmış) a indirgenmesi, ikinci basamak ise; hidrojenlenerek yüzeyde karben (Cu=CH₂) oluşumudur (çünkü CO₂ indirgenmesiyle aynı potansiyel aralığında (-1.70 V vs SCE) fazla miktarda hidrojen de üretilir).

(Cu=CH₂) den CH₄ üretimi için ve muhtemelen bakır elektrotta CO₂ indirgenmesi için gerekli olan diğer basamaklarda da aktif indirgeyici olan, atomik hidrojenin de protonun indirgenmesi yoluyla oluştuğu önerilmiştir [8].

Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş bakırında CO₂ nin hidrokarbonlara indirgenmesinde aktif rol oynadığı gösterilmiştir. Sammels ve arkadaşları, camı karbon substrat üzerinde in-situ biriktirilmiş bakır kullanarak CO₂ nin indirgenmesiyle ilgili çalışmışlardır [9].

Frese ve arkadaşları ise, Gaz Kromatografi yöntemini kullanarak bakır elektrot üzerinde biriken ürünlerin (CH₄, C₂H₄, CO, H₂) veriminin gerilimle ilişkisini araştırmışlar ve CO₂ nin indirgenmesi için bir mekanizma önermişlerdir. Ürün yelpazesinin değişimi, zaman, sıcaklık ve elektrot potansiyeline bağlı olarak çalışılmıştır [9].

CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi için farklı türde metal ve yarı iletken katot malzemeleri de denenmiştir. Bunlar Hg, Pb, Sn, In, Au, Ag, Pt, Ni ve Cu [11-13], gibi metaller yanında, p-Si, pCdTe, pInP, pGaP, nGaAs [14-16] yarı iletkenlerdir.

İndirgenme gerilimlerinde her ne kadar CO₂ in farklı bileşiklere indirgenme gerilimleri düşük görünsede, verilen gerilimlerin termodinamik değerler olduğu ve kinetik engellemeleri içermediği bilinmelidir.

CO₂ in elektrokimyasal indirgenmesi için büyük aşırı gerilimlere ihtiyaç vardır. Öyleki, yukarıda literatürde rapor edilen çalışmaların çoğunda, elektrokimyasal süreç genelde -2.0 ile -2.5 Volt (SCE) arasında gerçekleştirilmiş bununla birlikte ürünlerin ilk ortaya çıktığı en düşük gerilimler ise -1.6, -1.7 Volt (SCE) olarak verilmiştir. Bu yüzden CO₂ elektroindirgenmesiyle birlikte, kaydedilir ölçüde hidrojen oluşumu gözlenmektedir [5-10]. CO₂ in indirgenmesinin ekonomik hale dönüştürülmesi, indirgenme geriliminin düşürülmesi ile birlikte, ekonomik değeri yüksek karbon bileşiklerinin eldesine bağlıdır. Bu, CO₂ in indirgenmesinde gözlenen büyük aşırı gerilimlerin, uygun çözeltilerle ve elektrokatalizör kullanımı ile aşağıya çekilmesi ile mümkündür.

Diğer taraftan, bazı geçiş metal porfirin ve ftalosiyanın kompleksleri CO₂ in elektroindirgenmesi için katalitik etki gösterir. Kobalt, nikel, demir, bakır, paladyum ve gümüş kompleksleri, elektrokatalizör olarak kullanılmıştır ve ana ürünler CO, HCOOH ve oksalattır [3,11-13]. CO₂ nin elektrokimyasal indirgenmesi, sulu çözeltilerde Polianilin/Prusya mavisi modifiye elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polianilinle modifiye elektrot demir(II)/(III) redoks çiftini içerir (bis (4.5-dihidroksibenzen-1,3-disulfonat) ferrate(II) içerir) [20, 21].

CO₂ uygun koşullarda düşük aşırı gerilim değerlerinde, laktik asit ile beraber C₂ ve C₁ bileşiklerine yüksek seçicilikle indirgenir. CO₂ indirgenmesinin en olası yolu adsorplanmış hidrojen ile adım adım hidrojenlenmedir. Bu elektrot sistemi sulu çözeltide CO₂'in indirgenmesi için uygulanmış ve indirgenme ürünlerinin tanımlanması anodik sıyırma sırasında FTIR spektrumunun alınmasıyla yapılmıştır [20].

Geçiş metal komplekslerinin karbon elektrot yüzeyine tutturulduğu modifiye edilmiş katot yüzeyinde de CO₂ indirgenmesi çalışılmış metal kompleksi olarak aminoftalosiyanınların Fe, Co, Ni bileşikleri kullanılmıştır. Elektroindirgenme ürünleri formaldehit ve formik asit olarak rapor edilmiştir [22].

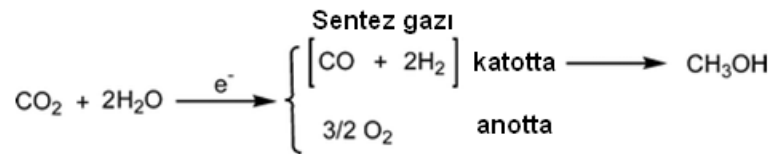
Metal elektrotlarla da CO₂'nin indirgenmesi -1.7 V ile -2.5 V arasında yüksek potansiyellerde gerçekleştirilmektedir. Bu yüzden modifiye edilmiş iletken polimer elektrotlar denenmektedir ve CO₂'nin indirgenmesi Ogura ve arkadaşları tarafından -0.8 V da başarılmıştır [23, 24]. Re ve Re-Cu alaşımı ile modifiye edilmiş polipirrol elektrot üzerinde metanol içinde CO₂ in elektrokimyasal indirgenmesi, Screbler ve arkadaşları tarafından çalışılmış, -1.35 V da gerçekleştirilen bir başka çalışmada, elektrolizde ürünler

FTIR, gaz kromatografisi, kütle spektroskopisi yöntemleri ile analizlenmiş, ana ürünlerin CO, CH₄ ve H₂ olduğu belirtilmiştir [25].

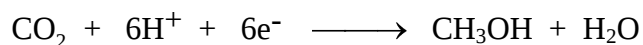
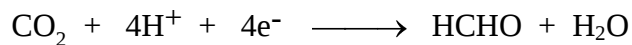
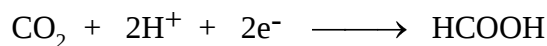
Literatürde verilen daha iyi bir sonuçta, Köleli ve araştırma grubu tarafından elde edilmiştir. Metanol içinde çözünmüş CO₂'nin elektroindirgenmesi membran hücre sisteminde PANI kaplı elektrotta -0.4 V ta atmosferik basınçta gerçekleştirilmiş ve ürün olarak formik asit ve asetik asit belirlenmiştir [26, 27].

Aynı grubun bir başka çalışmasında da yüksek basınçlı elektrokimyasal hücre kullanılarak, basıncın artırılmasıyla akım yoğunluğunu arttığı gözlenmiş ve benzer ürünler elde edilmiştir [28].

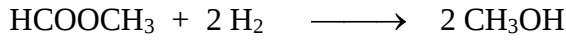
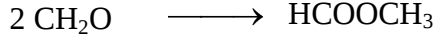
CO₂'in su veya metanoldeki elektrokimyasal indirgenmesi süresince hidrojen oluşumu CO₂'in indirgenmesi reaksiyonuyla yarış halindedir ve bundan dolayı CO₂'in indirgenmesine ait Faradaik verim azalır. Bu nedenle hidrojen oluşumu baskılanmaya çalışılır. Olah ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada CO₂'in elektrokimyasal geri dönüşümünde H₂ oluşumu bir problem değil bir avantaj olarak kullanılır. Katotda H₂/CO oranı yaklaşık 2 dir ve sentez gazı karışımı üretilir ve metanol oluşumunda CO₂'in indirgenmesi için enerji verimli bir şekilde kullanılabilir. Bir diğer avantajda anotta saf oksijen üretilmesidir.



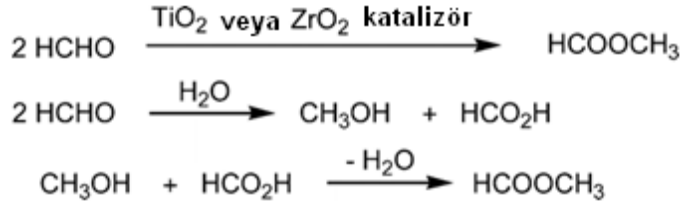
Doğal gaz ve kömürden elde edilen metanol ve dimetileter için sülfür gibi safsızlıkları uzaklaştırma basamakları vardır. Fakat elektrokimyasal olarak üretilen bu ürünler için ayrıca bir saflaştırma basamağı gerekmez. CO₂'in sentez gazı oluşturulmaksızın doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi başarılabılır. Ancak bu reaksiyon kinetik olarak oldukça komplekstir ve etkili elektrokatalizörlere ihtiyaç vardır. Genel olarak CO₂'in metanole elektrokimyasal indirgenmesinde formaldehit ve formik asit üretilir.



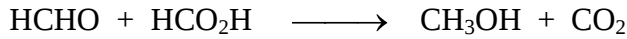
CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesindeki bu ürünler karışımı oluşumunun zorluklarının üstesinden gelmek için Olah ve Prakash bir metot geliştirdi. Bu metotta formik asit ve formaldehit başlangıç reaksiyon karışımı ayrımı olmaksızın metanole dönüştürülebilir. Bu metot TiO₂ ve ZrO₂ gibi katalizörler üzerinde başlangıçta formaldehit dimerleşmesi reaksiyonunu (Tishchenko reaksiyonu) içerir. Dimerleşme sonucu oluşan metilformat hidrojenasyonla metanole dönüştürülür.



Formaldehit CaO ve MgO gibi katı baz katalizörler üzerinden Cannizzaro reaksiyonu varyasyonlarıyla metanol ve formik asite dönüştürülebilir.



CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi ve Cannizzaro reaksiyonu süresince oluşan formik asit formaldehitte reaksiyona girerek metanol ve karbondioksit oluşturur. Bu tepkimede formik asit bir hidrojen kaynağı gibi davranır.



Tüm bu reaksiyonların kombinasyonu CO₂'in metanole elektrokimyasal indirgenmesinin toplam verimini önemli ölçüde artırmaktadır. Bununla birlikte CO₂'in metanole elektrokimyasal indirgenmesinde ikincil kimyasal reaksiyonları minimize edebilecek daha verimli katalizörlerin geliştirilmesi tercih edilebilir [2].

Yukarıda anlatılan ve literatürde verilen bir çok çalışmada, CO₂ in elektrokimyasal indirgenmesi için önerilen mekanizmalarda, suyun veya sulu çözeltideki hidronyum iyonu veya diğer hidrojen içeren iyonların indirgenmesi sırasında, elektrot yüzeyinde oluşan “adsorbe edilmiş hidrojen atomu” nun (H_{ad}) önemi vurgulanmıştır.

Araştırma grubumuzun daha önceki çalışmalarında, protonlanmış imidazollerin elektrokimyasal indirgenmesi sırasında Pt elektrot yüzeyinde kimyasal olarak adsorplanmış hidrojen içeren filmlerin olduğu gösterilmiştir. Pt yüzeyinde kimyasal olarak adsorplanmış

filmlerin adsorplanmış hidrojen atomları içerdiği ve bu hidrojenin moleküler oksijenin indirgenmesinde elektrokatalitik rol oynadığı belirlenmiştir [29-31]. İmidazolyum filminde yüzeye tutuklanmış hidrojenin indirgeyici özellikleri, elektrokatalizde yeni uygulamalara yol açabilir. Buna ek olarak, film hazırlanırken çözeltide bakır iyonları bulunduğu zaman moleküler oksijeni elektroindirgenmesinde çok daha kararlı katalitik etki gözlenmiştir [31]. Bakır indirgeme sürecinde mediator olarak davranır.

CO₂ in çözünürlüğü, elektrokimyasal indirgenme sürecinde en etkili parametrelerden birisidir. Bu nedenle, yüksek basınçlarda, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar [28, 32, 33, 34] ve metanol gibi farklı çözücü kullanımı [25, 27, 35], çözünürlüğü, dolayısı ile akım yoğunluğunu artırmayı amaçlamaktadır. CO₂ in su içindeki çözünürlüğü; doğal olarak sıcaklığa bağlı olarak değişir ve atmosferik basınçta, 0 °C (1.30 cm³ CO₂/mL Su), 25 °C (0.82 cm³ CO₂/mL Su), 50 °C (0.43 cm³ CO₂/mL Su), 100 °C (0.26 cm³ CO₂/mL Su), olarak verilmektedir [36]. Endüstriyel uygulamalarda, (Rectisol Prosesi) CO₂ üreten büyük ölçekli 70 tesiste CO₂ i soğurmak amacıyla metanol kullanılmaktadır. CO₂ in metanol içindeki çözünürlüğü atmosferik basınçta ve 25 °C de 4.6 cm³ CO₂/mL Metanol (0.20 M) olarak verilmiştir [32]. Ayrıca -30°C de KOH veya RbOH içeren metanol çözeltilerinde CO₂ in çözünürlüğü, 16 cm³ CO₂/mL Metanol (0.71 M) değerlerine kadar yükselmektedir. Bu şartlar Rectisol prosesi şartlarıdır ve elektrokimyasal indirgeme sonrası C₂H₄ verimliliği artmıştır [35].

Bir başka çalışma alanında, “Küresel Isınma” probleminin çözümüne yönelik olarak, CO₂ gibi asidik gazların uzaklaştırılması için bazı absorblayıcı bileşikler denenmektedir. Bir dizi absorpsiyon /desorpsiyon işlemi ile atmosferden CO₂ i toplamak, saflaştırmak ve depolamak mümkündür. Bu amaçla kullanılacak yeni nesil bileşiklerden ikisi; monoetanolamin (MEA) ve 2-amino-2hidroksimetil 1,3-propandiol (AHPD) dir. MEA ve AHPD nin ağırlıkça %10 luk sulu çözeltilerinde, 25 °C de 0.04-30 atm basınç aralığında CO₂ in çözünürlüğü incelenmiş, CO₂ in çözeltide büyük ölçüde protonlanmış amin ve bikarbonat iyonu vererek çözündüğü, AHPD-H₂O sisteminde belirgin bir biçimde carbamat anyonu oluştuğu belirtilmiştir [37]. CO₂ absorblayıcı olarak kullanılan bir başka karışımda; monoetanolamin-piperazin sulu çözeltisidir. Piperazin zayıf bazik özelliğe sahip (pK_{b1}=4.19) bir heterosiklik bileşiktir ve %10'luk sulu çözeltisinin pH'sı 10.8-11.8 arasındadır, havadaki H₂O ve CO₂ i hızla absorblar. CO₂ in bu çözeltideki çözünürlüğü, 40 °C de 2.5 M derişim değerlerine kadar yükselebilmektedir [38].

Aromatik bir heterosiklik bileşik olan imidazol ve bazı alkil imidazol türevleri ile hidroksi alkil piperazin in 3.0-5.5 Molarlık sulu çözeltilerinde CO₂ gibi asidik gazların büyük miktarlarda absorblanabileceği gösterilmiştir [39].

3. İZOTOP ORANLI KÜTLE SPEKTROMETRESİ

İzotop Oranlı Kütle Spektrometresi (IRMS, Isotope Ratio Mass Spectrometry) ile hidrojen, karbon, oksijen, azot ve kükürt gibi hafif elementlerin kararlı izotoplarının oranlarının (D/H , $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$, $^{15}N/^{14}N$ ve $^{34}S/^{32}S$) analizi yapılabilir.

İzotop	Kütle	Bolluk
n	1.008665	
H	1.007825	99.9844%
D	2.0140	0.0156
^{12}C	12.0000	98.89
^{13}C	13.003355	1.11
^{14}N	14.003074	99.64
^{15}N	15.000108	0.36
^{16}O	15.994915	99.763
^{17}O	16.999131	0.0375
^{18}O	17.999160	0.1995
^{32}S	31.972070	95.02
^{33}S	32.971456	0.75
^{34}S	33.967866	4.21
^{36}S	35.967080	0.02

Atomik kütle birimi (akb) $^{12}C=12.00000$ 'ye göredir.

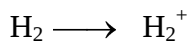
Çizelge 3.1. Bazı kararlı izotopların doğal bolluk oranları ve kütleleri

Yukarıda ki çizelgede (Çizelge 3.1) IRMS ile analizi yapılabilen element ve kararlı izotoplarına ait doğal bolluk oranları görülmektedir. İlgilenilen elemente ait doğal bolluk oranları yüksek olan izotopların oran analizi IRMS ile yapılabilmektedir.

Örneğimizi IRMS ile analiz edebilmemiz için öncelikle örneği uygun bir gaza dönüştürmeliyiz;

- D/H : H_2
- $^{13}C/^{12}C$: CO_2
- $^{15}N/^{14}N$: N_2
- $^{18}O/^{16}O$: CO_2 veya O_2
- $^{34}S/^{32}S$: SO_2

Daha sonra da gaz iyonlaştırılmalıdır, örneğin;



Elde edilen iyonik türler bir manyetik alanda ayrılarak tanımlanır.

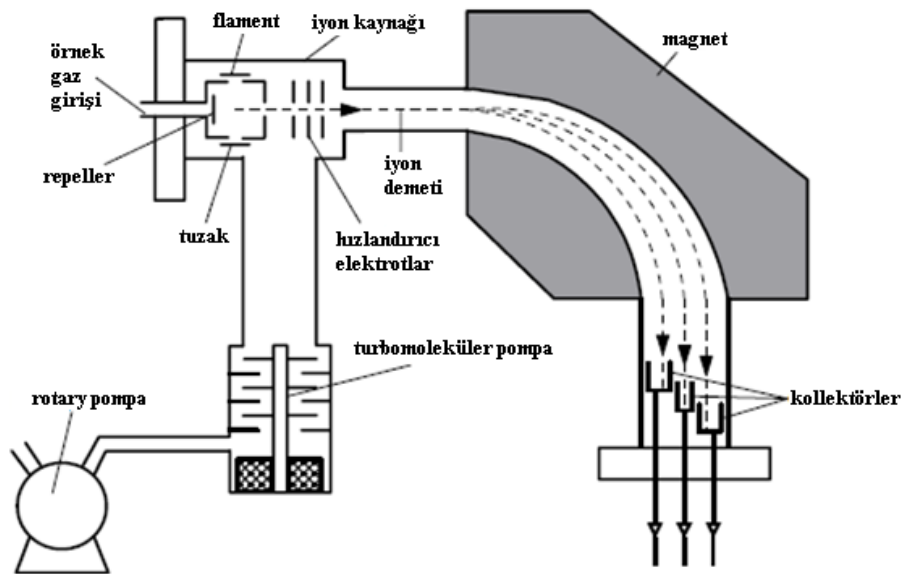
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ve $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analizi için CO_2 izotoplarının doğal bolluk oranlarının kütlelerinin farklılığından yararlanılır (Çizelge 3.2)

CO ₂ izotopolojilerinin bolluğu		
Kütle	İzotopoloji	Bağıl Bolluk
44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	98.40%
45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	1.11% 748 ppm
46	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	0.40% 8.4 ppm 0.142 ppm
47	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$	44.4 ppm 1.50 ppm 1.60ppb
48	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	3.96 ppm 16.8 ppb
49	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	44.5 ppb

Çizelge 3.2. Karbondioksit izotoplarının doğal bolluk oranları ve kütleleri [40]

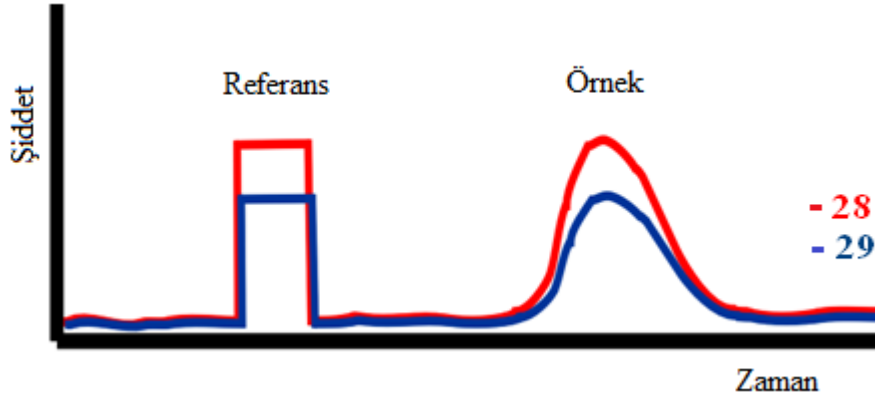
Çizelge3.2. de görüldüğü gibi $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranını bulmak için 44 ve 45 kütle oranlarından, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ oranını bulmak için de 44 ve 46 kütle oranlarından yararlanabiliriz.

Şekil 3.1 de görüldüğü gibi kütle spektrometresinde iyonik türler vakum altındaki bir manyetik alanda ayrılarak dedektörle tayin edilir.



Şekil 3.1. IRMS sisteminin şematik diyagramı

IRMS de elde edilen spektrumda referans gaza ve örneğe ait pikler gözlenir. Örneğe ait izotop oranı da referans gaz değerine göre hesaplanır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Basit bir IRMS spektrumu

Kullanılan referans gaz, izotop oranı bilinen bir standart madde ile önceden kalibre edilmiş olmalıdır. Kararlı izotop standartları Çizelge 3.3 görülen primer standartlara göre ayarlanır.

		<u>R_{ağır/hafif}</u>	<u>Standart</u>
SMOW			Standard Mean Ocean Water
V-SMOW	2H/1H	0.00015576	Viyana SMOW
V-SMOW	18O/16O	0.00200520	Viyana SMOW
V-PDB	13C/12C	0.0112372	Viyana Pee Dee Belemnite
V-PDB	18O/16O	0.0020672	Viyana Pee Dee Belemnite
Hava	3He/4He	1.38 x 10 ⁻⁶	Atmosfer havası
Hava	15N/14N	0.0036765	Atmosfer havası
CDT	34S/32S	0.04500451	Canyon Diablo Troilite
			(Meteor Krateri, Arizona)

Çizelge 3.3. Primer İzotop Standartları.

Primer izotop standartlarına göre kalibre edilmiş bazı referans standart maddelerin listesi de Çizelge 3.4 de verilmiştir.

Bazı yaygın kararlı izotop referans standartlarının δ değerleri

Referans Standart	Madde	$\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{PDB})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$	$\delta\text{D}(\text{SMOW})$
VSMOW (Standard Mean Ocean Water)	su	≈ 0.00			≈ 0.00
SLAP(Standard Light Antarctic Precipitation)	su	≈ -55.50			≈ -428.00
GISP(Greenland Ice Sheet Precipitation)	su	≈ -24.78			-189.73
NBS-19	kalsit	28.64	≈ -2.20	$\approx +1.95$	
NBS-18	kalsit	7.20	-23.00	-5.01	
IAEA-CO-1	kalsit	28.39	-2.44	2.48	
IAEA-CO-8	kalsit	7.54	-22.67	-5.75	
USGS-24	grafit			-15.99	
NBS-22	yağ			-29.74	
IAEA-CH-6	sükroz			-10.43	
NBS-28	kuartz	9.58			
NBS-30	biyotit	5.24			-65.7
		$\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$	$\delta^{15}\text{N}(\text{HAVA})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$	
NSVEC	N ₂ gazı		-2.77		
NBS-14	N ₂ gazı		-1.18		
IAEA-N-1	(NH ₄) ₂ SO ₄		0.43		
IAEA-N-2	(NH ₄) ₂ SO ₄		20.32		
IAEA-NO-3	KNO ₃	25.3	4.69		
IAEA-S-1	Ag ₂ S			≈ -0.30	
IAEA-S-2	Ag ₂ S			22.67	
AEA-S-3	Ag ₂ S			-32.55	
NBS-123	Sfalerit			17.44	
NBS-127	BaSO ₄	8.7		21.1	

Çizelge 3.4. Yaygın kullanılan kararlı izotop referans standartları.

Çizelge 3.4 deki δ değeri, atomlar karışımındaki ağır kararlı izotopun bolluğunun ifadesidir.

δ nın birimi “‰” veya “per mil” dir.

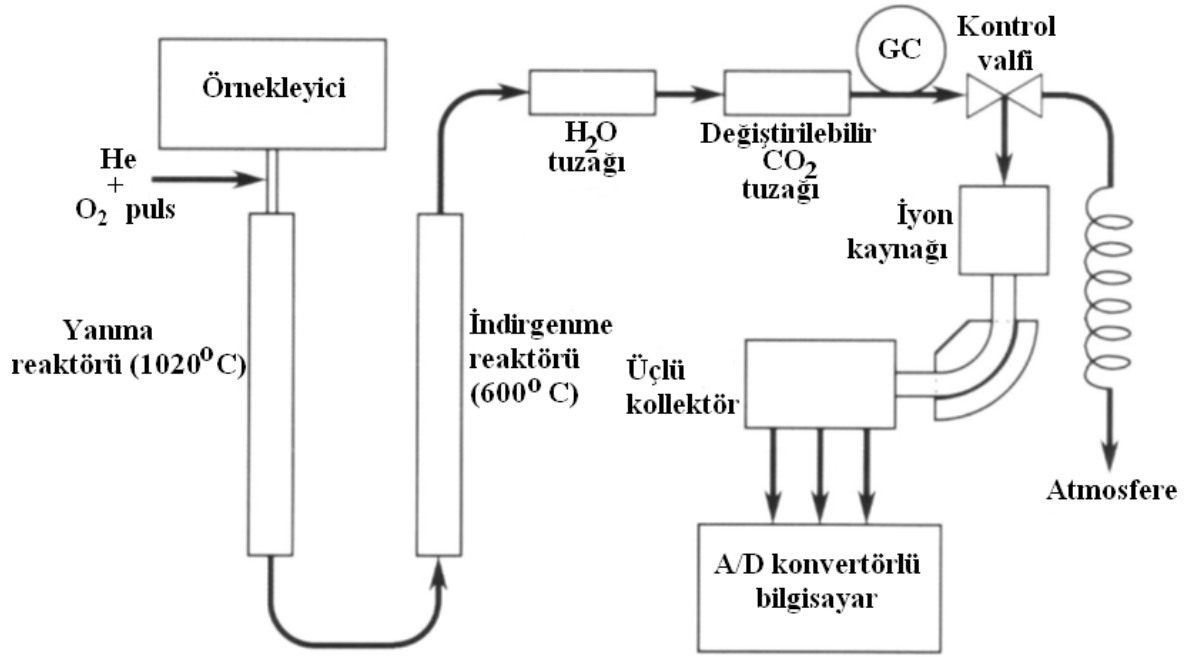
$$\delta (\text{‰}) = (R_{\text{örnek}}/R_{\text{standart}} - 1) \cdot 1000$$

R = Bir elementin ağır izotopunun hafif izotopuna molar oranıdır.

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = ([^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{örnek}}/[^{13}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{standart}} - 1) \cdot 1000$$

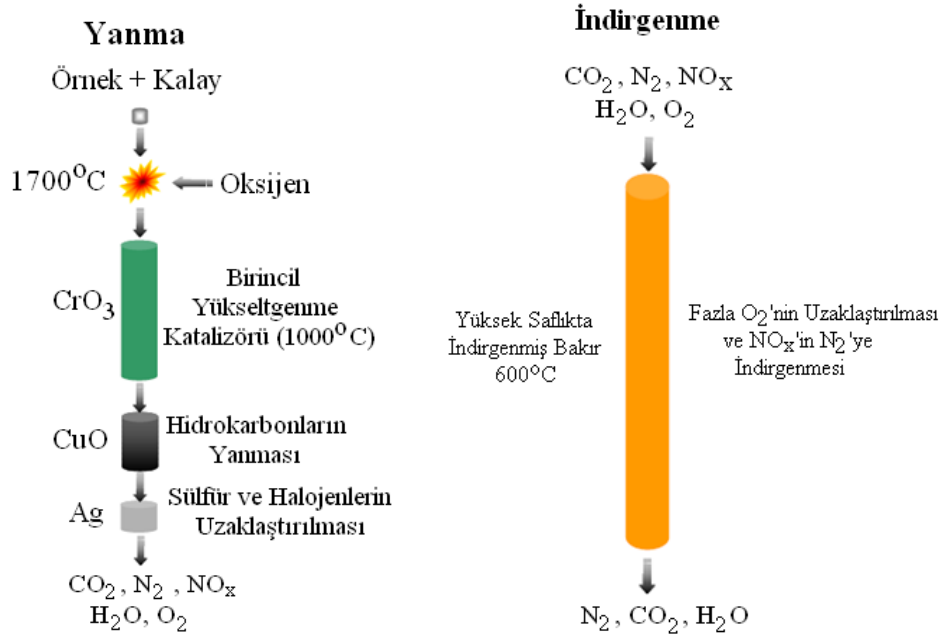
IRMS sistemine Elementel Analizör (EA) veya Gaz Kromatografisi (GC) sistemleri bağlayarak analizler yapılabilir.

EA-IRMS (Elemental Analyzer-IRMS) sisteminin EA kısmında, bir kapsül içerisindeki örnek otomatik örnekleyiciden sisteme girdikten sonra indirgenme ve yükseltgenme reaktörlerinden geçer, gazın içerisindeki su ayrılır ve gaz kütleye gönderilir (Şekil 3.3).



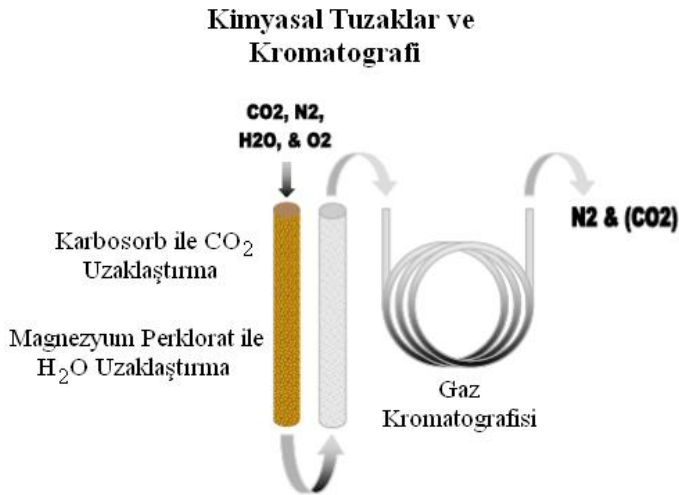
Şekil 3.3. EA-IRMS sisteminin basit şematik diyagramı

EA sisteminde kalay kapsül içerisinde bulunan örnek yüksek sıcaklıkta oksijenle yakıldıktan sonra içinde CrO_3 , CuO ve Ag olan yükseltgenme reaktöründen geçer, daha sonra içerisinde yüksek saflıkta bakır olan indirgenme reaktöründe indirgenir (Şekil 3.4).



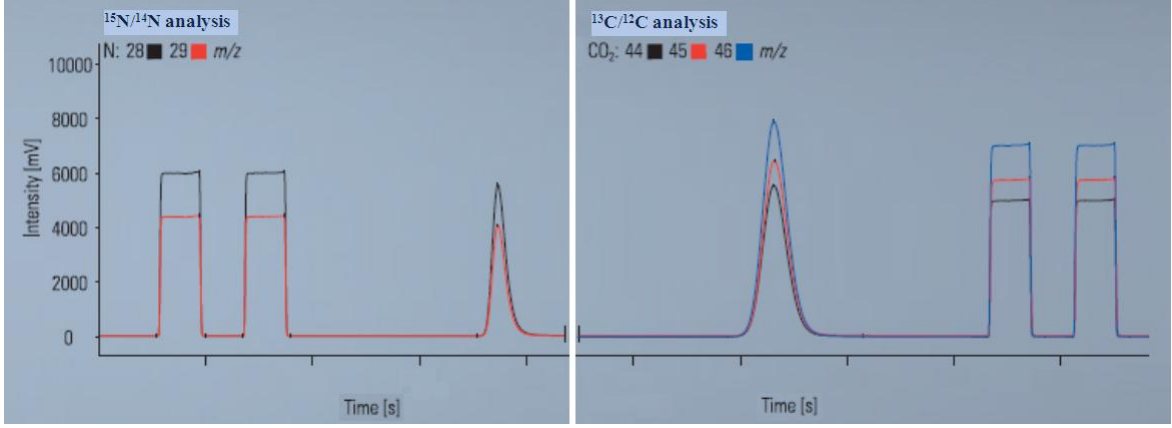
Şekil 3.4. EA sistemindeki yükseltgenme-indirgenme reaktörleri

İndirgenme reaktöründen çıkan gazın içerisindeki su magnezyum perklorat yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra gaz bir kolondan geçirilir ve kütleye gönderilir (Şekil 3.5).



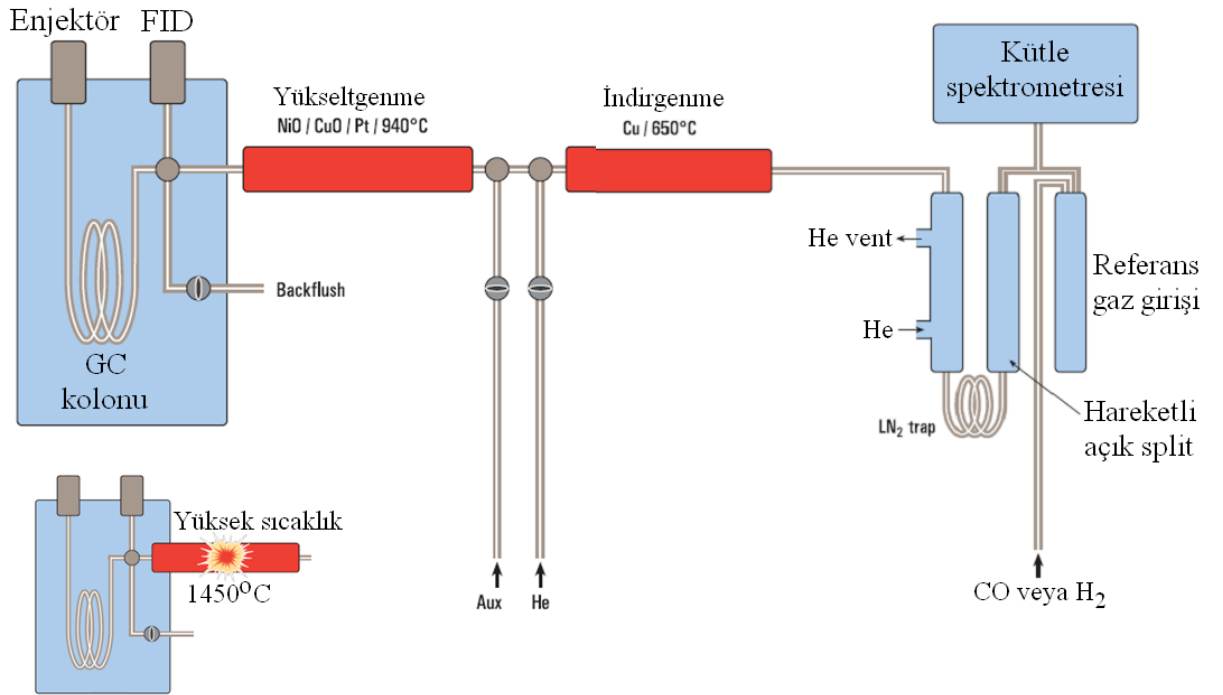
Şekil 3.5. EA sisteminde suyun uzaklaştırılması

EA-IRMS de elde edilen spektrumlara bir örnek Şekil 3.6 da görülmektedir.



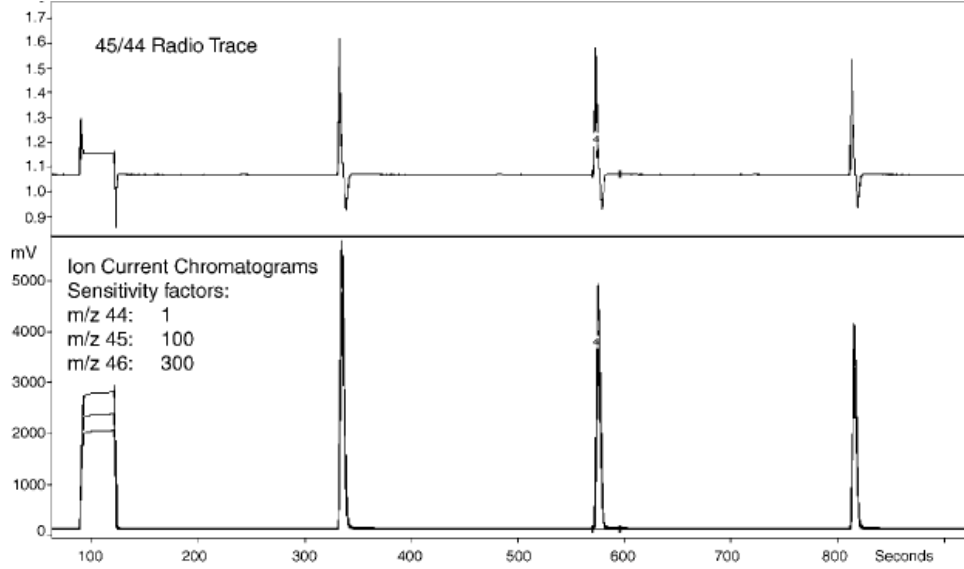
Şekil 3.6. EA-IRMS spektrum örneği

Gaz Kromatografisi-Yakma-IRMS (Gas Chromatography-Combustion-IRMS, GC-C-IRMS) sistemi ile de organik yapılardaki $\delta^{13}\text{C}$ analizi yapılır. GC kolonunda ayrılan organik bileşiklerin bir kısmı bir ayırıcı yardımıyla ayrılarak FID (Flame Ionization Detector) dedektöre gönderilir, gazın diğer kısmı ise yakma ünitesine gider. Gaz halindeki molekül yakma ünitesinde yüksek sıcaklıkta parçalanır ve yükseltgenme-indirgenme reaktörlerinden geçtikten sonra kütleye gönderilir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. GC-C-IRMS sisteminin basit şematik diyagramı

GC-C-IRMS sisteminde elde edilen spektrumda referans gaza ve kolonda ayrılmış organik bileşiklere ait $\delta^{13}\text{C}$ pikleri gözlenir (Şekil 3.8).



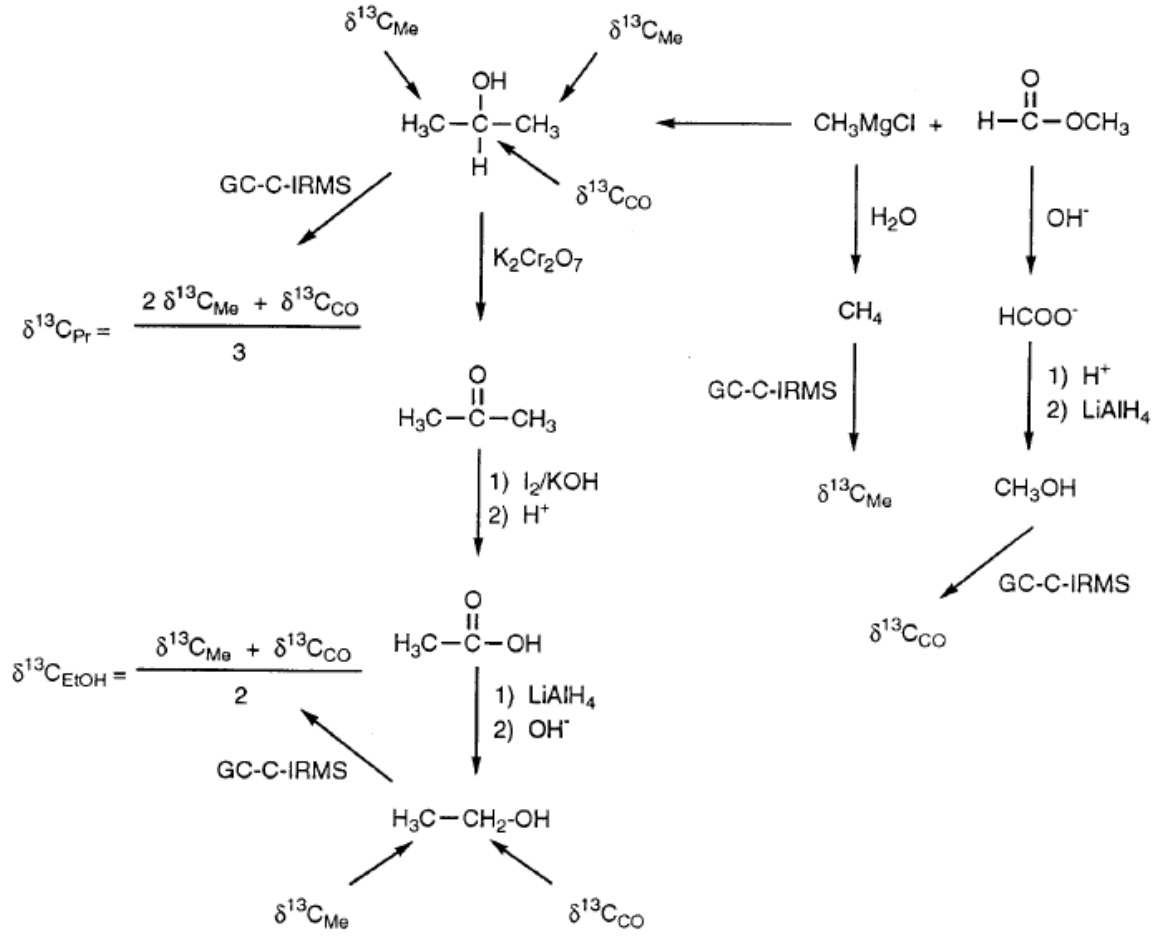
Şekil 3.8. GC-C-IRMS sisteminde elde edilen spektrum

3.1. IRMS Uygulamaları

Günümüzde IRMS in uygulamaları paleodietler, gıda katkıları, paleoklimatoloji, kuşların ve hayvanların göçleri, kirletici izleme, maden cevherleri ve petrol yatakları, meteoroloji, hayvanların enerji harcamaları, astronotların enerji harcamaları ve evrenin orijini gibi pek çok multidisipliner başlığı kapsamaktadır [41].

GC-C-IRMS gittikçe artan bir şekilde gıda maddelerinin otantiklik kontrolünde, çevre kimyasında, jeokimyada ve arkeolojide orijin tayininde tercih edilen bir metot haline gelmiştir [42].

Bileşiklerdeki karbon atomlarının orijininin tayinine örnek çalışmalardan biri D. Huang ve arkadaşlarının çalışmasıdır (Şekil 3.9.) [43].

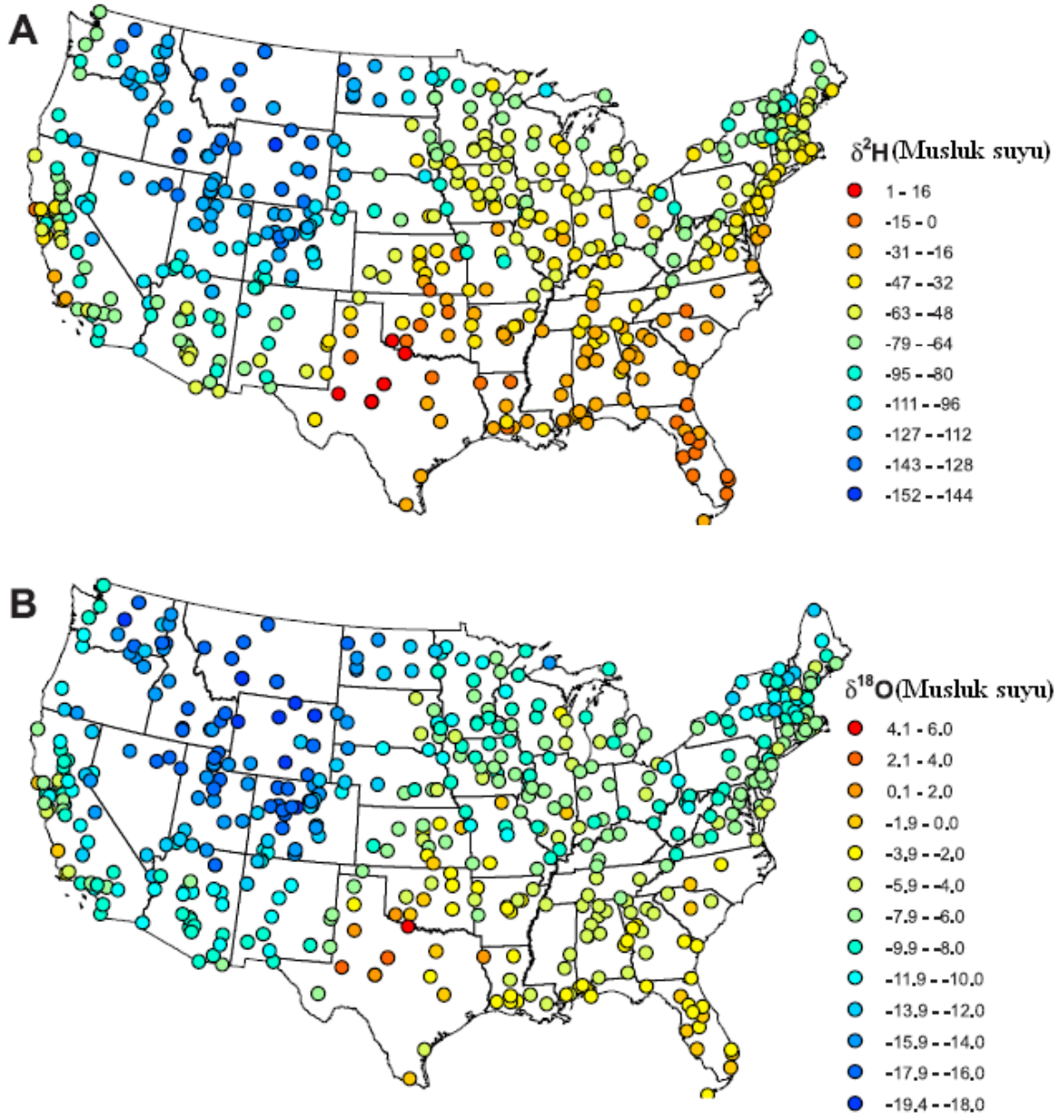


Şekil 3.9. İzopropanol ve aseton içerisindeki izotopik karbon bileşiminin saptanması

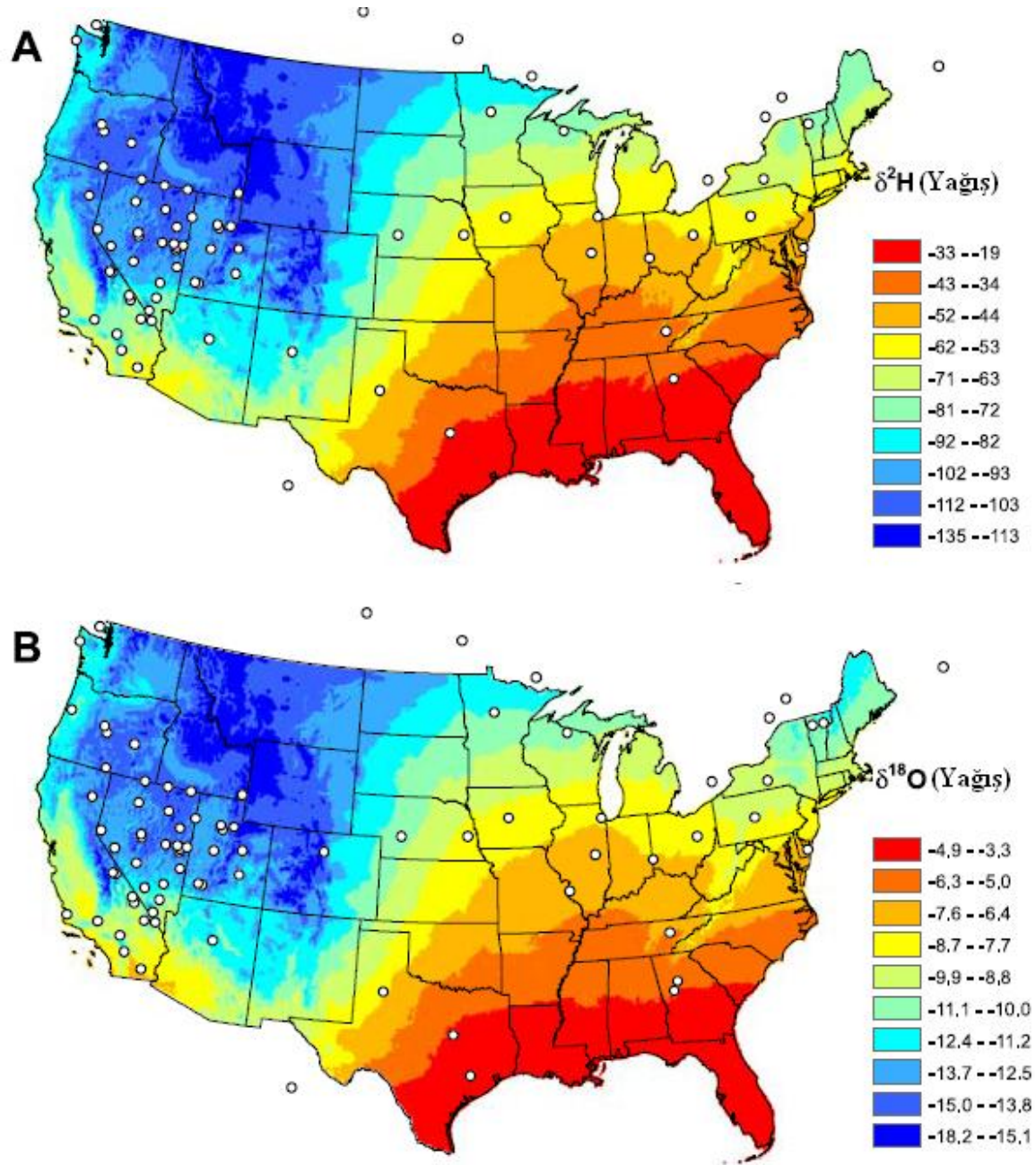
D. Huang ve arkadaşlarının çalışmasında izopropanol, aseton ve etanol bileşiklerinin $\delta^{13}\text{C}$ değerleri incelenmiştir. Bu çalışmada izopropanol veya asetonun, metanole dönüştürülmesi süreçlerinde izotopik ayrışmanın olmadığı yani “kinetik izotop etkisi”nin olmadığı tespit edilmiştir. Bir kimyasal reaksiyondaki iki farklı izotopik işaretli molekülün reaksiyon hızlarının oranına “kinetik izotop etkisi” (KİE) denir. KİE bir atomun bir hafif ve bir de ağır izotopunu içerir. $\text{KİE} = k_{\text{H}} / k_{\text{A}}$ şeklinde ifade edilir (k_{H} : hafif izotopa ait reaksiyon hız sabiti, k_{A} : ağır izotopa ait reaksiyon hız sabiti). Ticari aseton ve izopropanollerin çoğu propilenden elde edilir. ^{12}C - ^{12}C bağının kırılması ^{13}C - ^{12}C bağının kırılmasından daha az enerji gerektirdiği için uzun zincirli hidrokarbonlarda ^{12}C - ^{12}C daha kolay kırılarak ayrılır, kırılmamış ^{13}C - ^{12}C ve ^{13}C - ^{13}C bağları kalan karışımdaki ağır izotop oranını artırır. Nafta ve petrol gibi uzun hidrokarbon zincirli yapılardan elde edilen propilenin metil-karbonunda ağır izotop oranının daha fazla olduğu gözlenmiştir [43].

G.J. Bowen ve arkadaşlarının çalışmasında da Amerika Birleşik Devletleri’ndeki musluk sularının kararlı izotop oranları incelenmiştir. Yaptıkları çalışma ile su kaynaklarının uzun

vadeli sürdürülebilirliğini garanti etme stratejilerini geliştirmek için iklim bilimi ve su tüketimi arasındaki bağlantıları anlamayı amaçlamışlardır. Bu amaçla Amerika Birleşik Devletleri'ndeki musluk sularında ve yağmur sularındaki $\delta^2\text{H}$ ve $\delta^{18}\text{O}$ analizleri yapılmıştır. Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de de görüldüğü gibi ABD haritasında okyanus kıyısından uzaklaşıp, iç bölgelere doğru ilerledikçe $\delta^2\text{H}$ ve $\delta^{18}\text{O}$ değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni okyanustan buharlaşan suyun yağmur olarak yeryüzüne inerken ağır izotopların düşme oranının, hafif izotopların düşme oranına göre daha yüksek olmasıdır [44].



Şekil 3.10. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki musluk sularında yapılmış olan $\delta^2\text{H}$ (A) ve $\delta^{18}\text{O}$ (B) analizleri



Şekil 3.11. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki yağmur sularında yapılmış olan $\delta^2\text{H}$ (A) ve $\delta^{18}\text{O}$ (B) analizleri

4. DENEYSEL TEKNİKLER VE YÖNTEMLER

4.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalı elektrokimya adını alır. Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme-indirgenme türü tepkimelerdir. Elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücre adını alan bir düzenele yürütülür. Elektrokimyasal hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözelti ya da erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücrede bulunan iyon veya molekül halindeki madde katot adı verilen elektrotta elektron alarak indirgenir. Bu indirgenme ile el ele yürüyen bir de yükseltgenme tepkimesi vardır. Anot adı verilen ikinci bir elektrotta ortaya çıkan yükseltgenme tepkimesi sırasında iyon veya molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisi elektron salıverir. Böylece elektrotlarda tepkimeye giren her bir tür, dış devrede belli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik akımı elektrik yükünün akışı nedeniyle oluşur.

Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektrik yükü elektronlar tarafından taşınır. Metallerde bulunan değerlik elektronları, bir örgü düzeni içinde bulunan ve belli bir frekans ile titreşen metal iyonları arasında serbestçe hareket ederek yükü taşırlar. Çözeltide ya da erimiş tuz içinde ise elektrik yükünün taşınması bu ortamlarda bulunan iyonlar tarafından gerçekleştirilir. Metallerdeki elektronların elektrik yükünü taşıması sonucu metalik iletkenlik, çözeltiler veya erimiş tuzlarda iyonların elektrik yükünü taşıması sonucu ise iyonik iletkenlik ortaya çıkar. Elektrik akımının birimi amper adını alır. Bir amperlik elektrik akımı birim zamanda (s) akan elektrik yük miktarı (kulomb) olarak tanımlanır. Bir devredeki iki nokta arasında elektrik akımının akması için bu iki nokta arasında bir elektriksel gerilimin var olması gereklidir. Elektrik akımı, gerilimin yüksek olduğu noktadan düşük olduğu noktaya doğru akar. Elektriksel gerilimin birimi voltur [45].

4.1.1. Gerilim Kontrollü Kulometri

Bir elektrokimyasal hücrede bulunan elektroaktif madde ya da maddelerin tamamının elektroliz edilerek harcandığı yöntemlere kulometrik yöntemler adı verilir. Bir maddenin

elektrolizi o maddeye ait voltamogramın plato bölgesinden seçilen sabit bir gerilim değerinde gerçekleşirse, yöntem gerilim kontrollü kulometri adını alır [45].

Kulometrik deneylerde, özellikle de elektroliz sistemlerinde, zamanın fonksiyonu olan akımın integrali alınarak sistemden geçen yük miktarı bulunur.

$$Q = \int_0^t I dt$$

Bu eşitlikte;

I: t anındaki akım değeri (amper),

Q: elektroliz sisteminden geçen toplam yük (coulomb).

Yukarıda verilen eşitlik;

$$N = \frac{Q}{nF}$$

şeklinde de verilebilir. Burada;

N: İndirgenen veya yükseltgenen elektroaktif malzemenin mol sayısı,

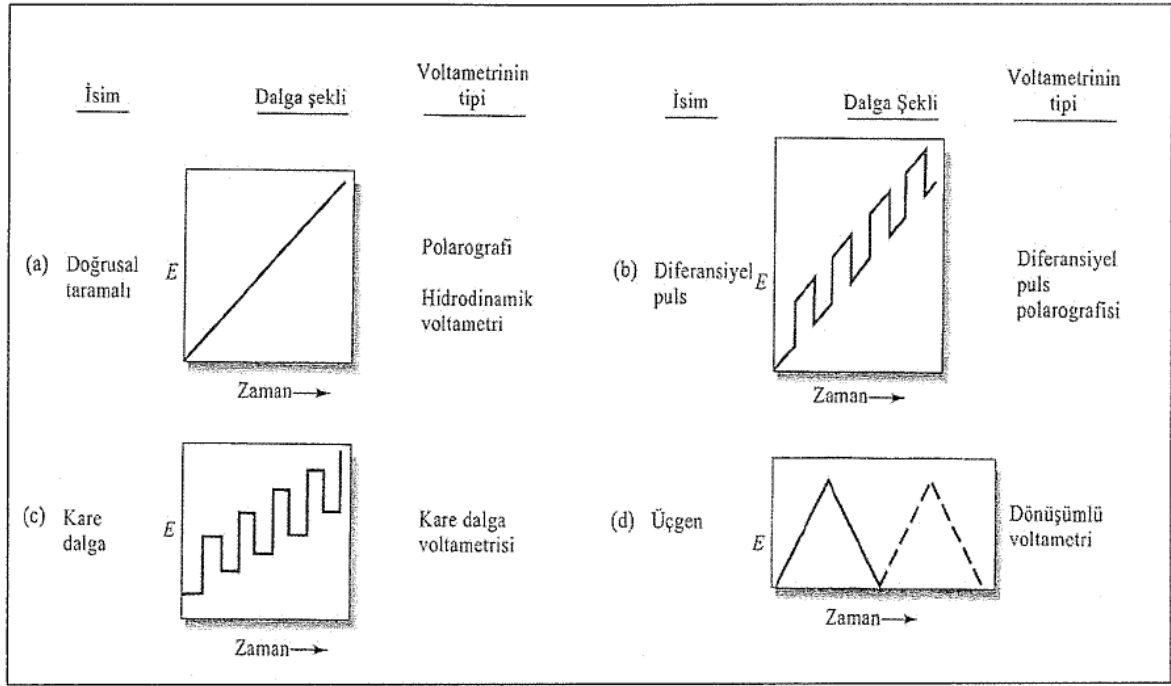
F: Faraday sabiti (96,485 C/mol)

n: Elektroliz sisteminde birim molekül veya iyon başına transfer edilen elektron sayısıdır [46].

4.1.2. Voltametri

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge geriliminden farklı bir gerilim uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada bir elektrot tepkimesi olur. Voltametri yönteminde elektrotlar arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı elektrotlar arasındaki akım ölçülür. Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerine çizilen grafiğe voltamogram denir.

Voltametrde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Voltametrde en çok kullanılan uyarma sinyalleri;



Şekil 4.1. Voltametrizde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [47]

(a) Klasik voltametrik uyarma sinyalidir. Hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak arttığı doğrusal bir taramadır.

(b ve c) Puls tipi uyarma sinyalidir. Akımlar bu pulsların ömrü süresince çeşitli zamanlarda ölçülür.

(d) Potansiyel üçgen şeklindeki dalga ile iki değer arasında devreder. Önce bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve sonra aynı veya farklı eğimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve defalarca tekrarlanabilir.

Çalışma hücreleri, analit ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelettrot veya çalışma elektrodudur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Üçüncü ve son elektrot ise akımın, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelettroda aktarılmasını sağlayan genellikle spiral şeklinde bir Pt tel olan karşıt elektrottur [47].

Voltametrde herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolitin türlerine bağlıdır.

Çalışma elektrodu Pt iken sulu ortamda +0.65 V'tan daha pozitif gerilimlere gidilemez. Çünkü daha pozitif gerilimlerde su yükseltgenerek O₂ açığa çıkar ve devreden çok şiddetli akım geçer. Negatif gerilim sınırı ise çözücünün ya da destek elektrolit katyonunun indirgenme akımı belirler. Pt elektrotta asidik çözeltilerde -0.45 V'ta, bazik ortamda ise daha negatif gerilimlerde su indirgenerek H₂ gazı oluşturmasıyla şiddetli bir akım oluşur.

Bazı organik çözücüler suya göre daha güç indirgenir veya yükseltgenir. Bazı çözücüler de ise hem indirgenme sınırı hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek gerilim değerlerinde çıkar. Böylece susuz çözücülerin kullanılması ile ve uygun bir elektrot malzemesi ve destek elektrolit seçilerek çalışılabilen voltametrik gerilim sınırları hem anodik hem de katodik yönde daha büyük gerilim değerlerine kaydırılabilir.

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim negatif yönde arttırılırsa bu elektrotlardaki indirgenme tepkimesi hızlandırılır, çalışma elektrodu katot olarak davranır ve katodik akım, i_k , oluşur. Çalışma elektrodu belli bir pozitif değere geldiğinde elektrot bu kez anot olarak davranır ve anodik akım, i_a , oluşur. Çalışma elektrodunun hangi gerilim değerlerinde anot hangi gerilim değerlerinde katot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrodun türleri belirler.

Çözeltiye voltametrik gerilim aralığında elektroaktif olmayan iyonlar fazla miktarda eklendiğinde bu iyonlar elektrik yükünün taşınımına daha çok katkıda bulunur. Bu durumda elektroaktif maddenin veya bu maddeden oluşan iyonik bir türün göç akımına katkısı önemsizleşir ve bu nedenle sadece difüzyon akımı, i_d , değerinden oluşan akım değeri azalır. Destek elektrolit adı verilen bu iyonların bir başka görevi de çözeltinin elektriksel direncini azaltmaktır. Destek elektrolitin varlığında ve çözeltinin karıştırılmadığı durumlarda elektroaktif türün elektroda aktarımı sadece difüzyon yolu ile olur [45].

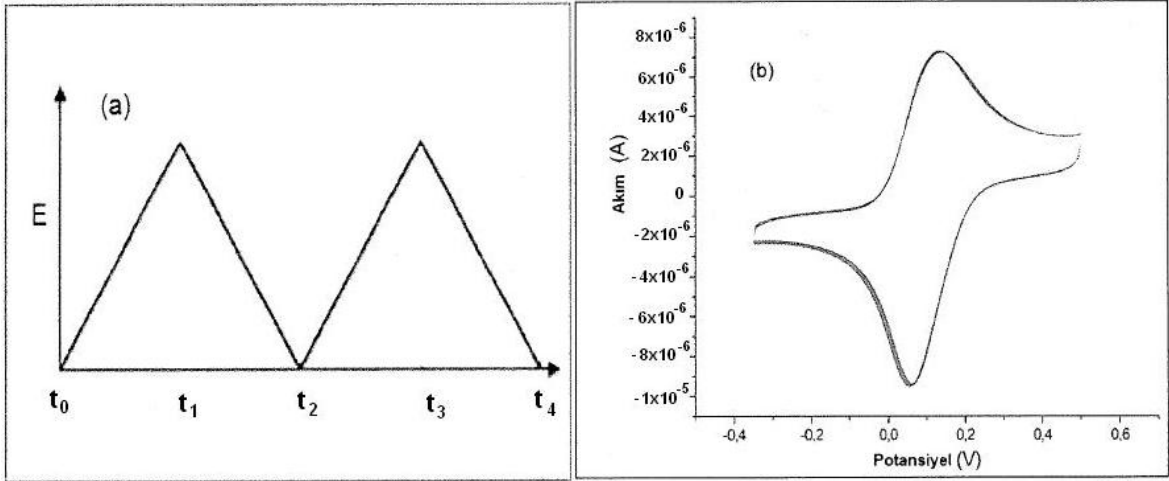
Bir elektrot tepkimesinin hızı,

- çözeltiden elektrot yüzeyine doğru olan kütle aktarımı olayının hızına,
- elektrotta tepkimeye girecek olan maddenin bir kimyasal tepkime ile oluştuğu durumlarda bu çözelti tepkimesinin hızına,

- elektrot tepkimesinin adsorplanan türler üzerinden yürüdüğü durumlarda, tepkimenin tepkenin yüzeye tutunma ve yüzeyden koparak çözeltiye geçme hızına,
- ve elektrot yüzeyinde madde ile elektrot arasındaki elektron ya da yük aktarım hızına bağlıdır.

Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektroaktif bir maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelevtroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında, akım - gerilim eğrisinde bir akım piki çıkar. Bu uygulama gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilir. Bu ileri ve geri yönde gerilim taraması yöntemine dönüşümlü voltametri denir. İleri ve geri yönde tarama birkaç defa uygulanabilir.



Şekil 4.2. (a) Dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan gerilim programı, (b) Akım-gerilim eğrisi

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle,

- bir elektroaktif türün hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği,
- elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı,
- elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediği,
- indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı,
- elektrot tepkimesinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını

kolayca anlamak mümkündür [45, 47].

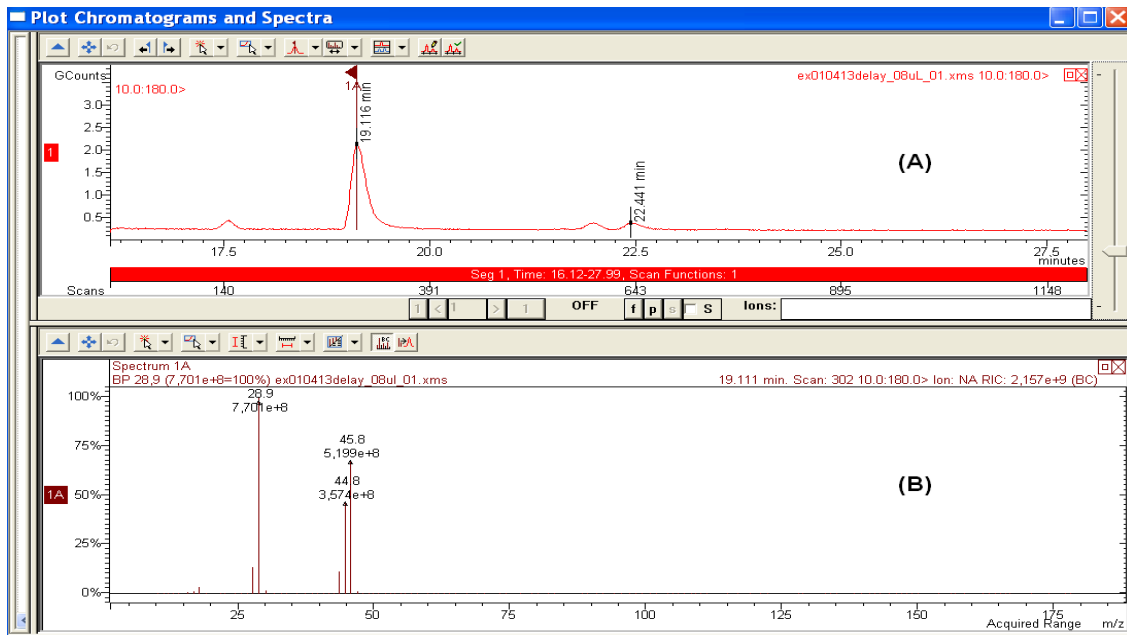
4.2. IRMS

IRMS ile ilgili detaylı bilgi bölüm 3 de verilmiştir.

4.3. GC-MS

Kromatografi, gaz veya sıvı haldeki bir hareketli fazda bulunan karışımdaki bileşenlerin, durgun fazdan geçme hızlarına bağlı olarak ayrıldıkları bir tekniktir. Gaz kromatografi (Gas Chromatography, GC) tekniğinde, numune buharlaştırılır ve kromatografi kolonunun girişine enjekte edilir. İnert bir gaz olan hareketli fazın akışıyla elüsyon gerçekleştirilir. Diğer kromatografik yöntemlerin aksine gaz faz analitin molekülleri ile etkileşmez; gazın tek işlevi, analiti kolon boyunca taşımaktır.

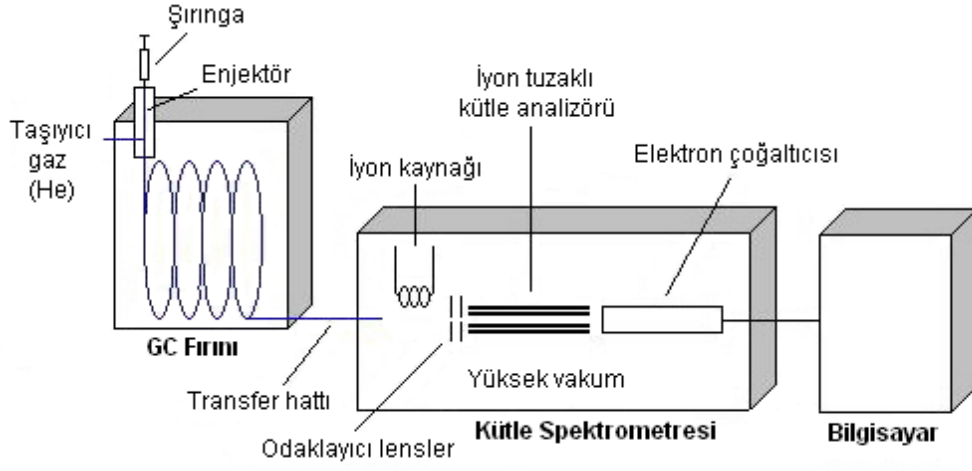
Kütle spektrometrisi (Mass Spectrometry, MS) yönteminde, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve bu iyonlar kütlelerine göre birbirinden ayrılarak kaydedilir. İyonların bağıl miktarlarının (kütle/yük) oranlarına göre çizilmiş grafiğine kütle spektrumu denir.



Şekil 4.3. Örnek bir GCMS kromatogramı ve spektrumu. (A) GCMS de elde edilen kromatogram, (B) kromatogramda seçilen pike ait GCMS spektrumu.

Gaz kromatografıları hızlı tarama yapabilen çeşitli kütle spektrometrelerine doğrudan bağlanmış olarak mevcuttur. Kılcal kolonlardan gelen eluatın akış hızı genellikle küçük

olduğu için, madde doğrudan kütle spektrometrenin iyonlaştırma bölgesine verilebilir. Aşağıdaki şekilde (şekil 4.4) bir GC-MS sistemi görülmektedir.



Şekil 4.4. GCMS sisteminin şematik diyagramı

5. DENEYSEL ORTAM

5.1. Kullanılan Cihazlar ve Analiz Metotları

IRMS (TAEK, SANAEM, Radyoaktivite ve Analitik Ölçüm Bölümü)

İzotop Oranlı Kütle Spektrometresi: Thermo Delta V Plus,

Gaz Kromatografi Cihazı: Thermo Trace GC Ultra AS 3000, Thermo GC Combustion III

GC Kolon: Agilent Technologies HP-PLOT/Q (Uzunluk: 30 m, Çap: 0.320 mm, Film kalınlığı: 20.0 mikron)

IRMS Analiz Metodları;

GC Combustion (Ox. Reactor: 940 °C, Red. Reactor: 600° C)

GC Fırın Programı: Başlangıç 50 °C (3 dakika bekletildi), 10 °C/dakika hızla 200 °C'ye çıkıldı (5 dakika bekletildi). Toplam analiz süresi 23 dakika.

Taşıyıcı gaz: He, akış: 1.4 mL/dakika, enjeksiyon sıcaklığı: 150 °C

Enjeksiyon hacmi: Örnek konsantrasyonuna göre 0.04 µL, 0.08 µL veya 0.4 µL

Split oranı: Örnek konsantrasyonuna göre 1:10 veya 1:150

GCMS (Gazi Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi)

GCMS: Agilent Technologies 7820A GC sistemi ve 5977E MSD

GC Kolon: Agilent Technologies HP-PLOT/Q (Uzunluk: 30 m, Çap: 0.320 mm, Film kalınlığı: 20.0 mikron)

GC Fırın Programı1: Başlangıç 70 °C (1 dakika bekletildi), 10 °C/dakika hızla 220 °C'ye çıkıldı. Toplam analiz süresi 16 dakika.

GC Fırın Programı2: Başlangıç 70 °C, 20 °C/dakika hızla 230 °C'ye çıkıldı (1 dakika bekletildi). Toplam analiz süresi 9 dakika.

Taşıyıcı gaz: He, akış: 2.0 mL/dakika, enjeksiyon sıcaklığı: 150 °C

Enjeksiyon hacmi: Örnek konsantrasyonuna göre 0.1 μL veya 1 μL

Split oranı: Örnek konsantrasyonuna göre 1:20, 1:60 veya 1:140

Potansiyostat – Galvanostat (Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü)

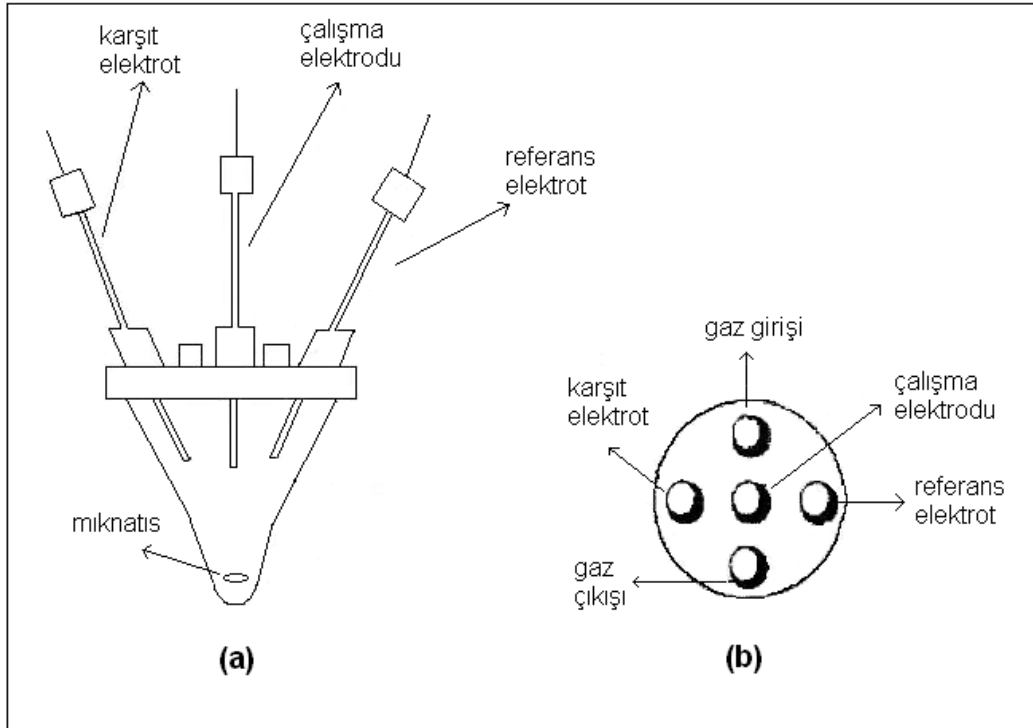
2 elektrotlu hücre deneylerinde kullanılan sistem: EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273.

3 elektrotlu hücre deneylerinde kullanılan sistem: AUTOLAB PGSTAT100 ve GPES 4.9 yazılımı.

5.2. Elektrokimyasal Hücreler

3 elektrotlu elektrokimyasal hücreler;

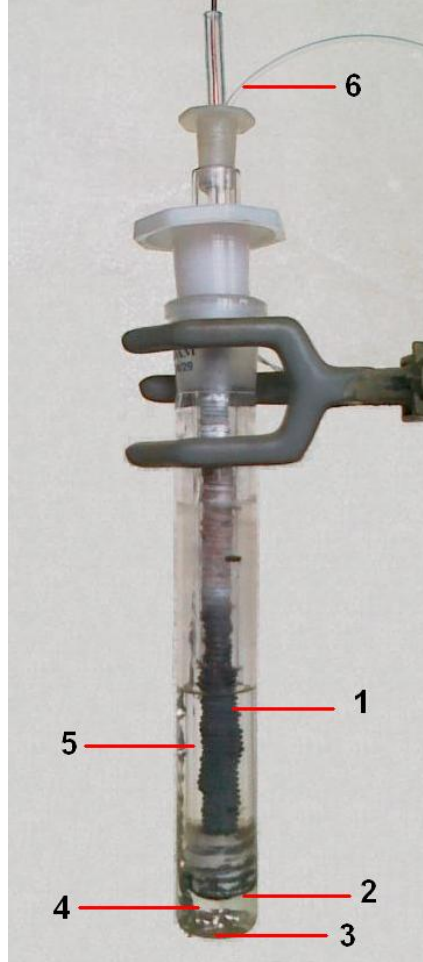
Referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu olmak üzere toplam 3 elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılmıştır. Gaz giriş-çıkışı dahil olmak üzere 5 girişli bir hücredir.



Şekil 5.1. 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre (a) yandan görünümü, (b) üstten görünümü

2 elektrotlu elektrokimyasal hücreler:

Referans ve karşıt elektrot Pt tele bağlanmış ve çalışma elektrodu olarak Cu, Pb, Mo gibi elektrotlar kullanılmıştır. Sistemde gaz giriş-çıkışının da mevcut olduğu hücredir.



Şekil 5.2. 2 elektrotlu elektrokimyasal çalışma hücresi. (1) Çalışma elektrodu (Cu, Cu₂O, Mo, veya Pb), (2) Nafyon NE-450 membran, (3) Pt karşıt elektrot, (4) Anolit, (5) Katolit, (6) CO₂ girişi

5.3. Elektrotlar

3 elektrotlu sistem:

Dönüşümlü voltametrde kullanılan çalışma elektrotları;

- Cu disk elektrot (elektrot çapı: 1 mm, alanı: $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$)
- Cu (I) oksit kaplı disk elektrot (elektrot çapı: 2.5 mm, alanı: $4.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)
- Mo kaplı Grafit disk elektrot (elektrot çapı: 3.5 mm, alanı: $9.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)

- Pb disk elektrot (elektrot çapı: 3 mm, alanı: $7.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)

Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.

2 elektrotlu sistem:

Çalışma elektrotları;

- 210 cm uzunluğunda 1.5 mm çapında 100 cm^2 yüzey alanına sahip bakır tel
- 33 cm^2 geometrik yüzey alanına sahip Cu_2O kaplı karbon keçe elektrot
- 66 cm^2 yüzey alanına sahip yüzeyi Mo kaplı grafit çubuk elektrot
- 210 cm uzunluğunda 1.5 mm çapında 100 cm^2 alana sahip yüzeyi Mo kaplı bakır tel
- 210 cm uzunluğunda 1.5 mm çapında 100 cm^2 yüzey alanına sahip Pb elektrot

Referans ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.

5.4. Kullanılan Çözeltiler ve Reaktifler

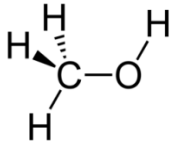
Çalışmalar için $\geq 99.9\%$ saflıkta Sigma-Aldrich marka HPLC saflıkta metanol ($d=0.7918 \text{ g/mL}$) ve $98-100\%$ lük ($d=1.22 \text{ g/mL}$) Merck marka formik asit kullanılmıştır.

Destek elektrolit olarak 0.2 M KOH (KHCO_3), 0.5 M H_2SO_4 , ve 0.1 M NaClO_4 içeren çözeltiler kullanılmıştır.

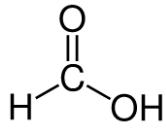
Çalışmalarda 99.99% saflıkta (LINDE) argon gazı (Ar) kullanılmıştır.

CO_2 'in elektrokimyasal indirgenmesi çalışmalarında ve indirgenme ürünlerinin IRMS tekniğiyle tanımlanması çalışmalarında 99.9% saflıkta (LINDE) CO_2 gazı kullanılmıştır. Kullanılan CO_2 gazının izotop oran analizi Elementel Analizör (EA)-IRMS tekniğiyle yapılmıştır ve $\delta^{13}\text{C} (\text{CO}_2) = -1.100\%$ dir.

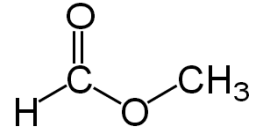
5.5. Çalışma Sırasında Kullanılan ve Oluşan Maddelerin Kimyasal Yapıları



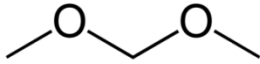
Metanol



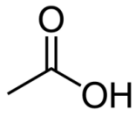
Formik asit



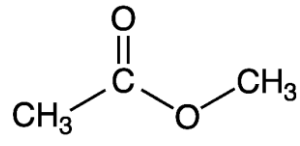
Metil format



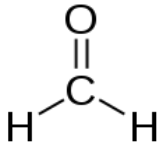
Dimetoksimetan



Asetik asit



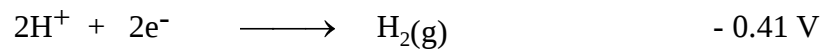
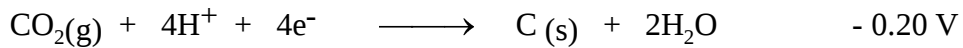
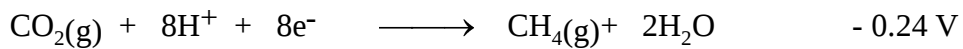
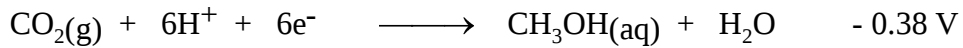
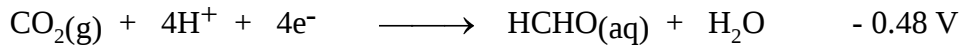
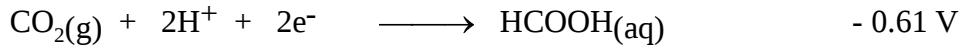
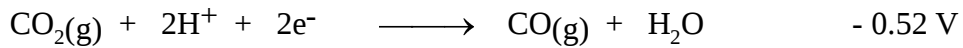
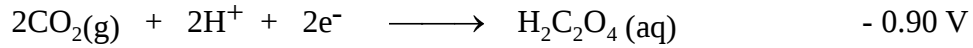
Metil asetat



Formaldehit

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi sırasında ana ürün olarak formik asit (HCOOH) oluşmakla birlikte elektrot malzemesine bağlı olarak karbonmonoksit (CO), metan (CH₄), metanol (CH₃OH) ve okzalik asit (H₂C₂O₄) gibi ürünler de gözlenmektedir. CO₂ indirgenmesi sırasında gözlenen bazı elektrokimyasal tepkimelerin standart formal indirgenme gerilimleri (E⁰) aşağıdaki listede verilmiştir.



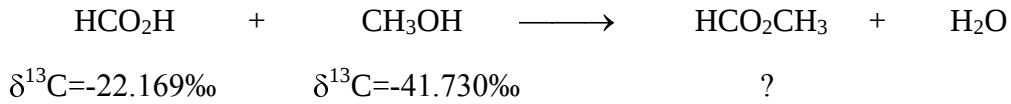
Yukarıda verilen bu indirgenme gerilim değerleri aynı pH da verilen H₂ oluşum tepkimesinin indirgenme gerilimi ile karşılaştırılabilir [48, 49]. Bu gerilim değerleri termodinamik indirgenme değerlerine karşılık gelir ve aşırı gerilimleri içermez. Yukarıdaki bütün tepkimeler kullanılan elektrot malzemesine bağlı olarak 1 - 1.5 V'a varan aşırı gerilimlerde gerçekleşirler. Dolayısıyla hem CO₂'in oluşumu hem de H₂ oluşumu -1.2, -2 V arasında gözlenmeye başlar. CO₂'in elektroindirgenmesi pH'a bağlı olarak H₂ oluşumuyla birlikte el ele yürür.

Bu çalışmada CO₂'in elektroindirgenme davranışı metanol ve formik asit çözeltilerinde Cu, Cu₂O, Mo, Pb gibi elektrotlar ve 3 elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir.

Elde edilen verilerin ışığında CO₂'in elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için daha büyük (66-100 cm²) alana sahip çalışma elektrotları ve daha düşük hacimlerde (10-13 mL) çözelti içeren büyük alan/hacim oranına sahip 2 elektrotlu elektrokimyasal hücreler kullanılmış ve elde edilen elektroliz ürün çözeltileri IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir. Formik asit içinde üretilen formik asit, metanol içinde üretilen metanol, formik asit ve diğer ürünler IRMS tekniğiyle analiz edilmiştir. Elektroliz sırasında oluşan gaz ürünler (H₂, CH₄ ve C₂H₄ gibi) çalışma kapsamı dışında tutulmuştur.

CO₂'in elektroindirgenme çalışmaları öncesinde kullanacağımız metanol ve formik asidin $\delta^{13}\text{C}$ değerlerini belirleme çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan farklı iki metanol için $\delta^{13}\text{C}$ değerleri -37.745‰ ve -41.730‰ olarak belirlenmiştir. Formik asit için ise $\delta^{13}\text{C} = -22.169\%$ değeri ölçülmüştür. 10'ar tekrarla yapılan metanol ve formik asit analizlerinde ölçüm belirsizlikleri sırasıyla $\pm 0.3\%$ ve $\pm 0.4\%$ bulunmuştur. Ayrıca deneylerde kullanılan metanol ve formik asidin GCMS analizleri ve metanol ve formik asit karışımlarının GCMS analizleri yapılmıştır. Metanol, formik asit ve metanol ve formik asit karışımlarının IRMS ve GCMS analizleri ekte verilmiştir (Ek 1- Ek 12).

$\delta^{13}\text{C}$ değerlerini bildiğimiz metanol ($\delta^{13}\text{C} = -41.730\%$) ve formik asit ($\delta^{13}\text{C} = -22.169\%$) karıştırıldığında metil format (HCO₂CH₃) oluştuğu gözlenmiştir.



Oluşan metil formata ait $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak;

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 2$$

formülüyle hesaplanır. Yani teorik olarak,

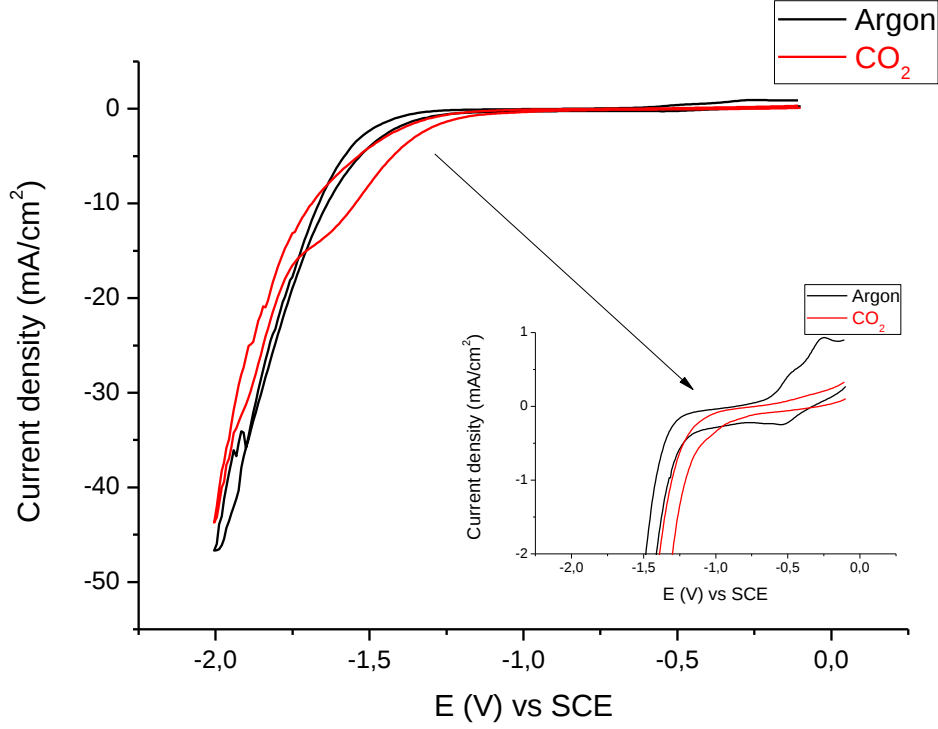
$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-22.169) + (-41.730)) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = -31.949\%$$

olmalıdır. Farklı oranlarda metanol ve formik asit karışımları kullanılarak yapılan analizlerde (Ek 1 - Ek 6) metil formata ait ölçülen değerler -33.111‰ ve -33.014‰ olarak bulunmuştur. Bu değerler teorik değere oldukça yakındır.

6.1. CO₂'in Metanol İçerisinde Cu Elektrotta İndirgenmesi

6.1.1.CO₂'in Cu Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları



Şekil 6.1. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0.1, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%80 CH₃OH, %20 H₂O, destek elektrolit: 0.2 M NaClO₄, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Şekil 6.1 de gösterilen dönüşümlü voltamogramda argon atmosferinde 0.2 M NaClO₄ %80 CH₃OH ve %20 H₂O çözeltisinde Cu elektrodun -0.5 V ve -0.2 V civarında Cu₂O – Cu indirgenme ve yükseltgenmesi gözlenmektedir. Bu yükseltgenme-indirgenme pikleri CO₂ ile doyurulmuş çözeltide kaybolmaktadır. Bu davranış katalitik çevrim üzerinde Cu elektrot yüzeyinde Cu(I) – Cu çiftinin etkili olduğunu göstermektedir. Daha katodik gerilimlerde -1.03 V da doymuş CO₂ çözeltisinde akım artışı gözlenirken argon içeren boş çözeltide -1.2 V da indirgenme akımı oluşmakta ve giderek artmaktadır. Argon atmosferi altında alınan dönüşümlü voltamogramda gözlenen akım H₂ oluşumuna aittir. Buna karşılık 200 mV daha düşük gerilimlerde gözlenen indirgenme akımı CO₂'in indirgenmesiyle ilişkilidir. -1.7 V dan daha negatif gerilimlerde aşırı hidrojen oluşumu

nedeniyle dönüşümlü voltamogramda bozulmalar gözlenmektedir. Diğer yandan CO₂ ile doyurulmuş çözeltide H₂ oluşumuna ait akım azalmaktadır. CO₂ indirgenmesine ait yukarıda verilen tepkimelerde görüldüğü gibi CO₂'in çok farklı indirgenme ürünlerinin bulunması ve bunların farklı aşırı gerilimlerle oluşması dönüşümlü voltamogramlarda açık indirgenme pikleri şeklinde gözlenmesini engellemektedir. Bu nedenle ancak omuz şeklinde indirgenme pikleri gözlenmekte ve suyun indirgenme gerilimlerinde kaymalar oluşmaktadır. Su içeren çözeltilerde CO₂'in indirgenmesi sırasında suyun indirgenmesinin bastırılması, akımın azaltılması hedeflenir. Cu çalışma elektrodu için farklı potansiyel farkı aralıklarında alınan dönüşümlü voltamogramlar ekte verilmiştir (Ek 13- Ek 15).

6.1.2. CO₂'in Cu Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması

CO₂'in metanol içerisinde Cu elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için 2 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılan çalışmaya ait deney koşulları aşağıda özetlenmiştir;

Anot : Pt elektrot

Anolit : 16 mL 0.5 M H₂SO₄

Membran : Nafyon NE-450

Katolit : 13 mL (%80 CH₃OH, %20 H₂O, 0.2 M KHCO₃)

Katot : Sarmal Cu elektrot

Deneye başlamadan önce katolit çözeltisi CO₂ gazı ile doymuş hale getirilmiştir ve deney süresince de sistemden CO₂ gazı geçirilmiştir.

$E \cong 15.5 \text{ V}$ $I \cong 300 \text{ mA}$ $T = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Analizler için hücreden alınan örnekler;

1. örnek (deney1) : Yaklaşık 40,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.
2. örnek (deney2) : Yaklaşık 71,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.

Çalışma başlangıcında kullanılan metanol için $\delta^{13}\text{C}=-37.745\%$ 'tir (Ek 7). Sisteme gönderilen CO_2 gazı için ise $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ dir. Sistemde yaklaşık 40,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney1) ve yaklaşık 71,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney2) IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir (şekil 6.2 – şekil 6.9) ve sonuçlar çizelge 6.1'de sunulmuştur.

Enjeksiyon	$\delta^{13}\text{C}$	Açıklama	GCMS ile tayin edilen miktar (ppm)
Metanol (başlangıç)	-37.745	Metanol	737
Deney1	-36.976	Metanol	250
	-33.448	Metil format	19
	-37.607	Dimetoksimetan	56
	-21.304	Formik asit	18
Deney2	-34.673	Metanol	71
	-32.179	Metil format	3
	-37.198	Dimetoksimetan	7
	-18.329	Formik asit	10

Çizelge 6.1. Cu Elektrot – Metanol deneyinde IRMS ve GCMS analizlerinden elde edilen sonuçlar.

Başlangıçta metanole ait $\delta^{13}\text{C}=-37.745\%$ iken, deney1'de $\delta^{13}\text{C}=-36.976\%$ ve deney2'de $\delta^{13}\text{C}=-34.673\%$ olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ değerine sahip CO_2 'in indirgenmesi sonucunda CH_3OH oluşması ve mevcut CH_3OH ile karışarak $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerini mutlak değer olarak düşürmesidir. Deney1 ve deney2'de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerlerindeki değişime göre oluşan metanol miktarları ve oluşan metanol miktarına göre akım verimleri çizelge 6.2 de verilmiştir.

Deney	Oluşan metanol (%)	Akım verimi (%)
Deney1	2.10	7.8
Deney2	8.38	17.6

Çizelge 6.2. Cu Elektrot – Metanol deneyinde $\delta^{13}\text{C}$ değerindeki değişime göre hücrede oluşan metanol ve bu oluşan metanole göre akım verimi değerleri.

$\delta^{13}\text{C}$ değerindeki değişime göre oluşan metanol yüzdesi;

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})} \cdot x + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Başlangıç Metanol})} \cdot (100-x) = \delta^{13}\text{C}_{(\text{Deney1 Metanol})} \cdot 100$$

basit denklemiyle hesaplanmıştır. Örneğin Deney1 için;

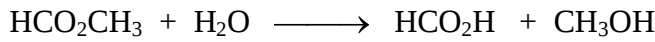
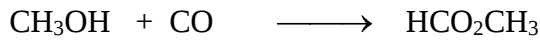
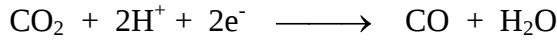
$$(-1.100)x + (-37.745)(100-x) = (-36.976)100$$

denkleminde x hesaplandığında, oluşan metanol yüzdesi 2.10 bulunur.

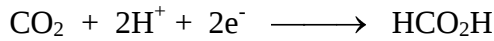
Deney1 ve deney2’de metanol oluşumuna ait akım verimi değerleri sırasıyla %7.8 ve %17.6’dır. CO₂’in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu metanol dışında başka ürünler de oluştuğu için çizelge 6.2’de görülen akım verimi değerleri normaldir.

GCMS analizleri sonucunda metanol dışında oluştuğu gözlenen elektroliz ürünleri formik asit (HCO₂H), metil format (HCO₂CH₃) ve dimetoksimetan (CH₃OCH₂OCH₃) dır.

Formik asit oluşum reaksiyonlarını incelediğimizde;



yada,



tepkimleri üzerinden yürüdüğü bilinmektedir. CO₂’in indirgenmesi sonucu oluşan formik asidin $\delta^{13}\text{C}$ değerinin, teorik olarak CO₂’in $\delta^{13}\text{C}$ değerine yani -1.100‰’e eşit olması gerekirdi. Fakat deney1 ve deney2 analizleri sonucu gözlenen formik asit oluşumlarına ait $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -21.304‰ ve -18.329‰ dir. Bu fark hücrede kullanılan membranın geçirgenliğinden kaynaklanmaktadır. Yaptığımız çalışmada anolit ve katolit çözeltilerin membrandan geçerek kısmen karıştığı belirlenmiştir (Ek 17, Ek 18). Katolit çözeltideki metanol membrandan geçerek, anolit çözelti kısmındaki Pt elektrot tarafından formik asite yükseltgenmektedir. Yani hem katot tarafında CO₂’in indirgenmesinden formik asit oluşmakta hem de anot tarafında metanolün yükseltgenmesinden formik asit oluşmaktadır. Formik asitin bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluştuğunu düşünürsek;

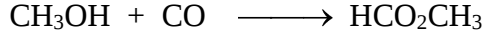
$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbondiyoksit})}) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = ((-37.745) + (-1.100)) / 2$$

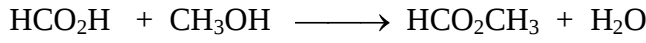
$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = -19.422\text{‰}$$

olması gerekirdi. Bu değer deney1 ve deney2 örnekleri için yapılan analiz sonuçlarına daha yakındır. Gözlenen fark formik asit oluşumunun tam olarak bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluşmamasından kaynaklanmaktadır.

Metil format oluşumu için;



ve



reaksiyonları bilinmektedir. Eğer metil format oluşumu CH₃OH ve CO₂'in indirgenmesi sonucu oluşan CO üzerinden yürüseydi,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon monoksit})}) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-37.745) + (-1.100)) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = -19.422\text{‰}$$

olması gerekirdi. Oysa deney1 ve deney2'de metil format için ölçülen değerler sırasıyla -33.448‰ ve -32.179‰'dir. Metil format oluşumunun HCO₂H ve CH₃OH üzerinden yürüdüğünü düşünürsek,

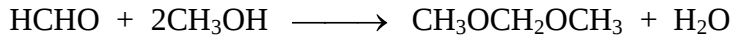
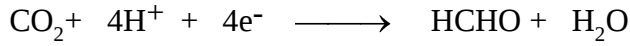
$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 2$$

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-21.304) + (-36.976)) / 2 = -29.140\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-18.329) + (-34.673)) / 2 = -26.501\text{‰}$$

değerleri hesaplanır. Bu değerler ölçülen değerlere daha yakındır. Metanol ve formik asit karışımı sonucu çözeltide metil format oluşumunu ön çalışmalarımızda da gözlemlediğimiz için metil formatın elektroliz hücresinde mevcut olan formik asitten ve metanolden oluştuğunu söyleyebiliriz. Ölçülen değerlerin hesaplanan değerlerden daha negatif çıkmasının nedeni ise kinetik izotop etkisi sonucu bu tepkimede ¹²C izotoplarının ¹³C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girmesiyle açıklanabilir.

Dimetoksimetan oluşum tepkimeleri;



şeklindedir. Formaldehit (HCHO) CO_2 'in elektrokimyasal indirgenme ürünlerinden birisidir fakat elektroliz ürün çözeltilerinin IRMS ve GCMS ile yapılan analizlerinde tespit edilememiştir. Bunun nedeni kullandığımız metodun formaldehit analizine çok uygun olmaması ve oluşan formaldehitin büyük kısmının metanol ile tepkimeye girerek dimetoksimetan ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) oluşturmasıdır (Ek 43). Dimetoksimetan için deney1 ve deney2'de IRMS analizleri sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -37.607‰ ve -37.198‰ dir. Dimetoksimetanın $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formaldehit})} + 2 \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 3$$

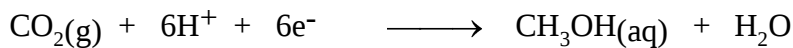
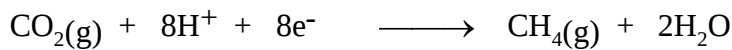
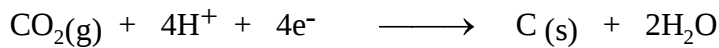
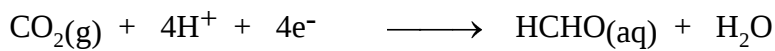
formülüyle hesaplanır.

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-36.976)) / 3 = -25.017\text{‰}$$

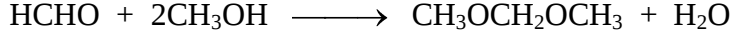
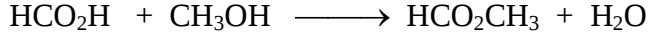
$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-34.673)) / 3 = -23.482\text{‰}$$

Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerlerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ^{12}C izotoplarının ^{13}C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

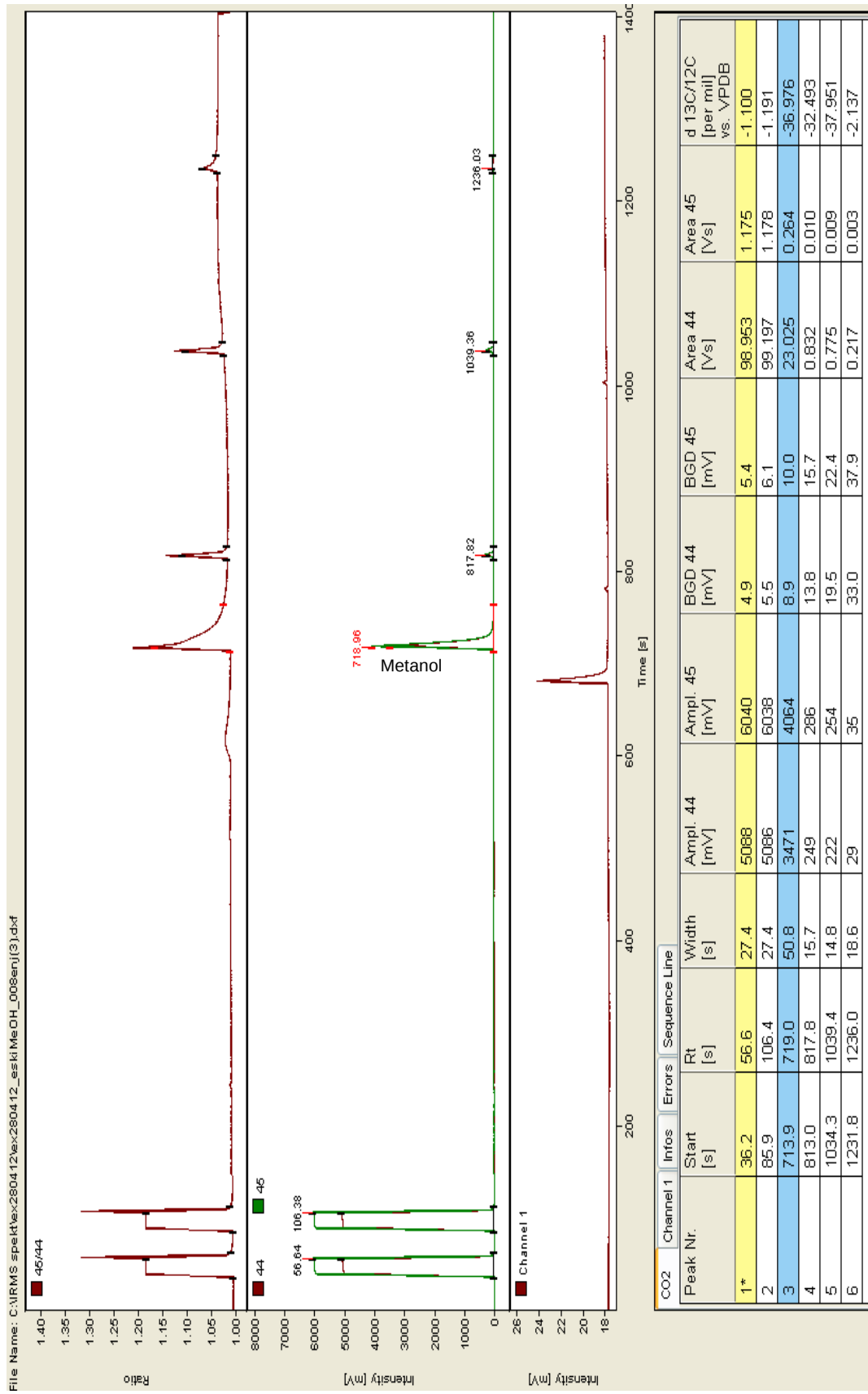
CO_2 'in elektrokimyasal indirgenmesi tepkimeleri incelendiğinde H_2O da pek çok tepkimede indirgenme ürünü olarak gözükmektedir.



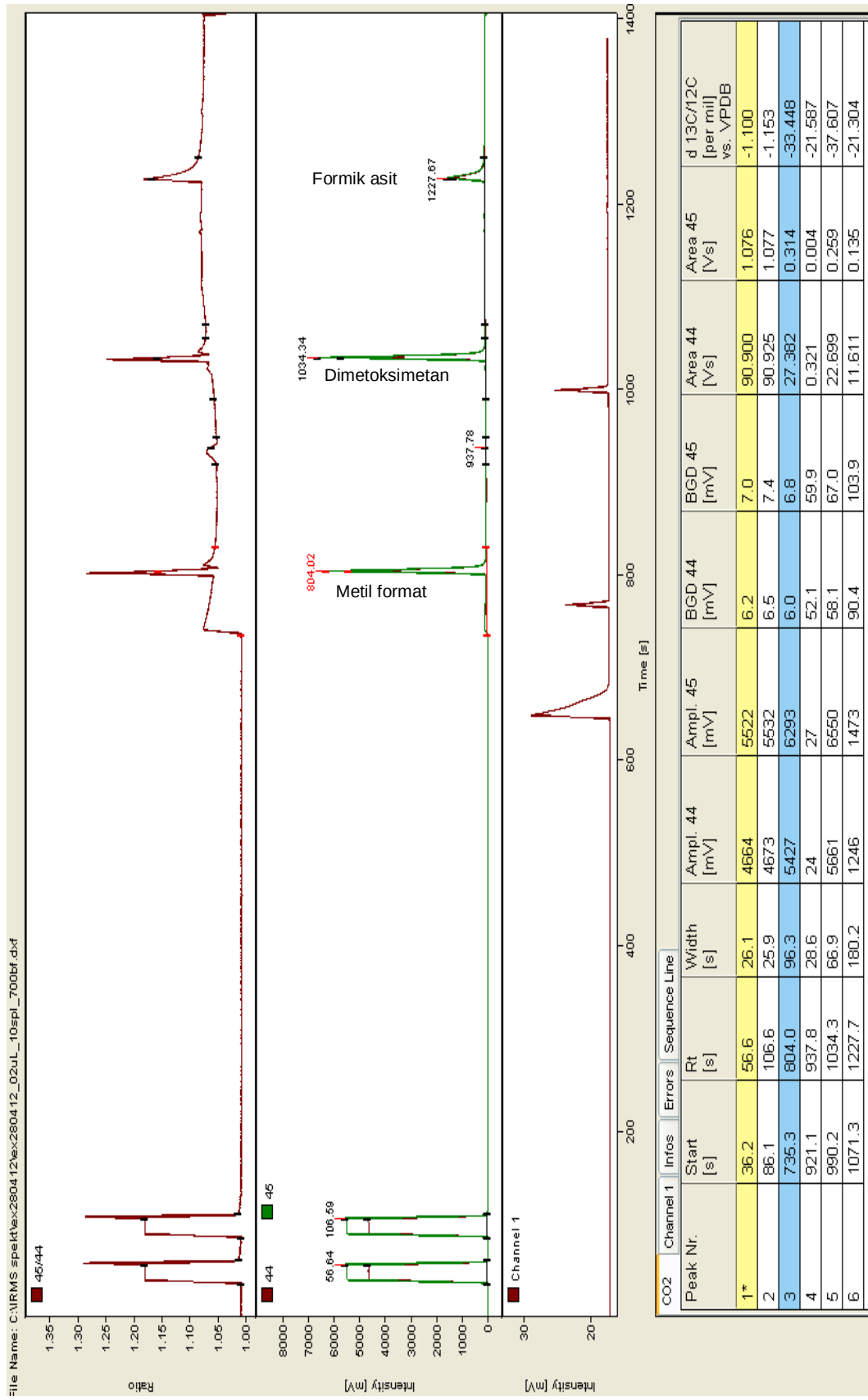
Ayrıca oluşan ürünlerin birbirleriyle tepkimeye girmeleri sonucunda da H_2O oluşumu gözlenmektedir.



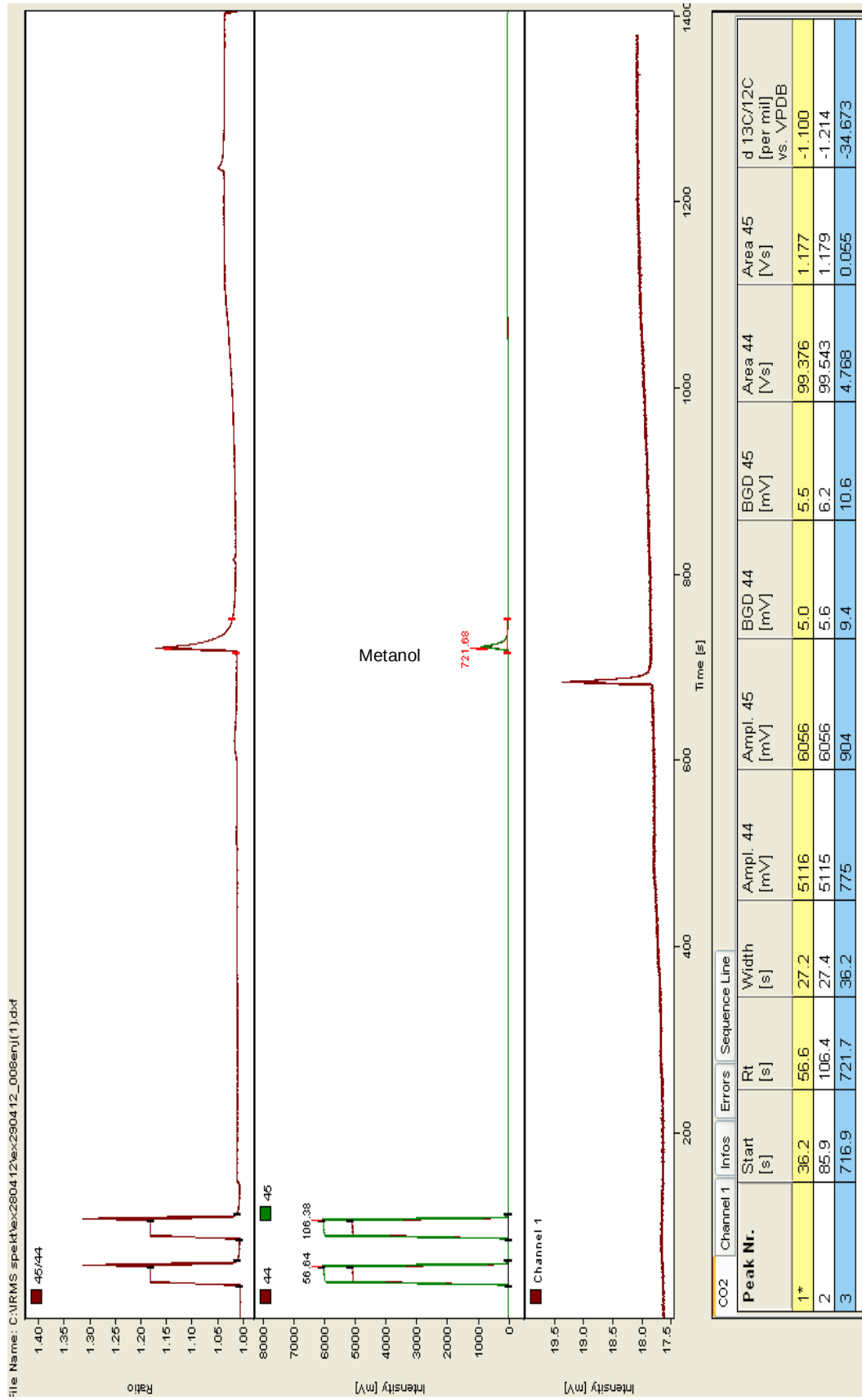
Elektroliz süresi uzadıkça elektroliz hücresinde oluşan H_2O miktarı artmakta ve elektroliz sırasında oluşan karbon içeren gaz ürünlerin de (CH_4 ve C_2H_4 gibi) sistemden ayrılmasıyla hücre çözeltisindeki ürün konsantrasyonları azalmaktadır. Çizelge 6.1’de de görüldüğü gibi Deney1 ve deney2 için GCMS ile tayin edilen ürün miktarları artan elektroliz süresiyle birlikte azalmaktadır. H_2O miktarındaki artış ve buna bağlı olarak ürün konsantrasyonlarındaki azalış ekte verilen GCMS kromatogramlarında da görülmektedir (Ek 19, Ek 20).



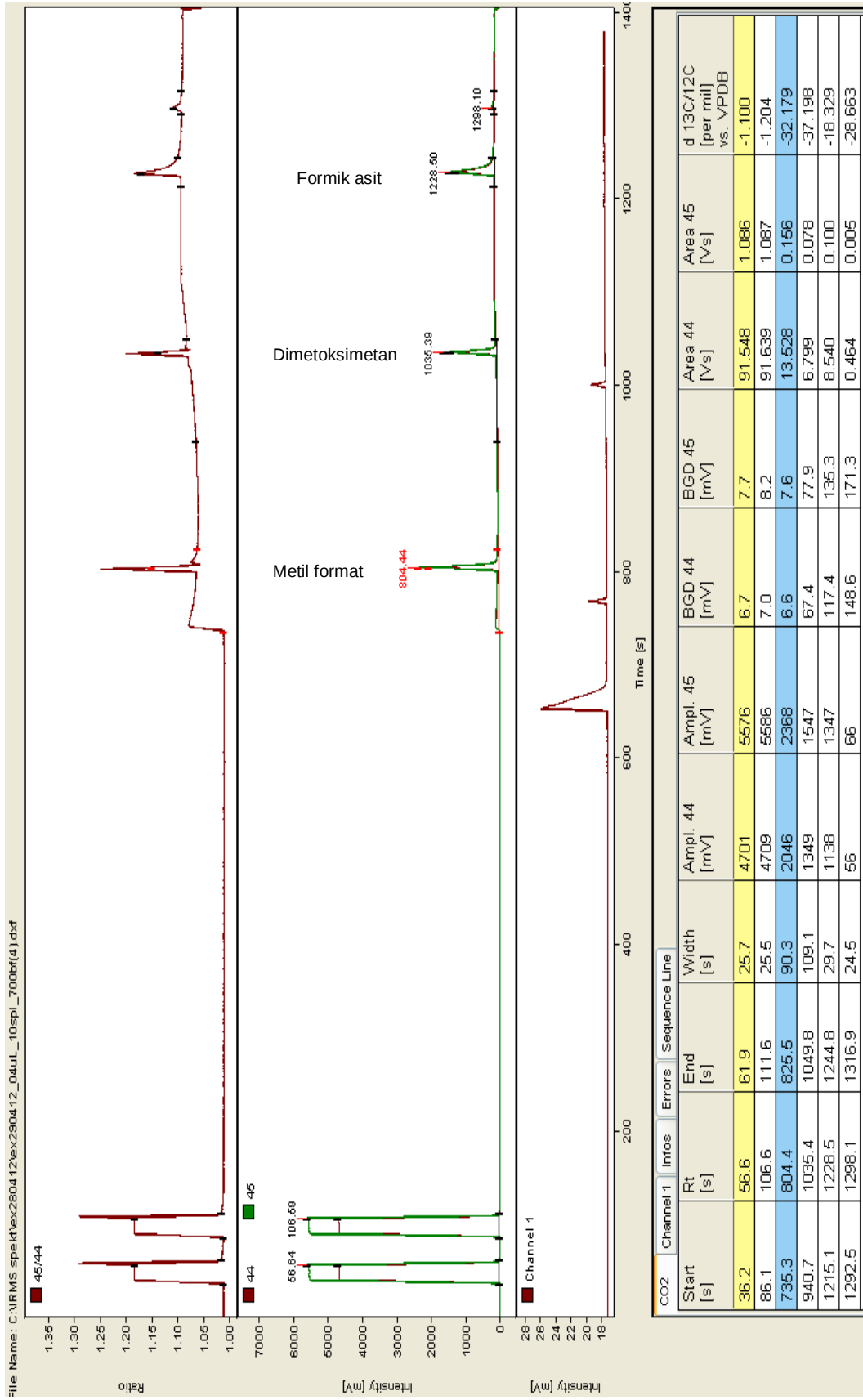
Şekil 6.2. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 40,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.



Şekil 6.3. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 40,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

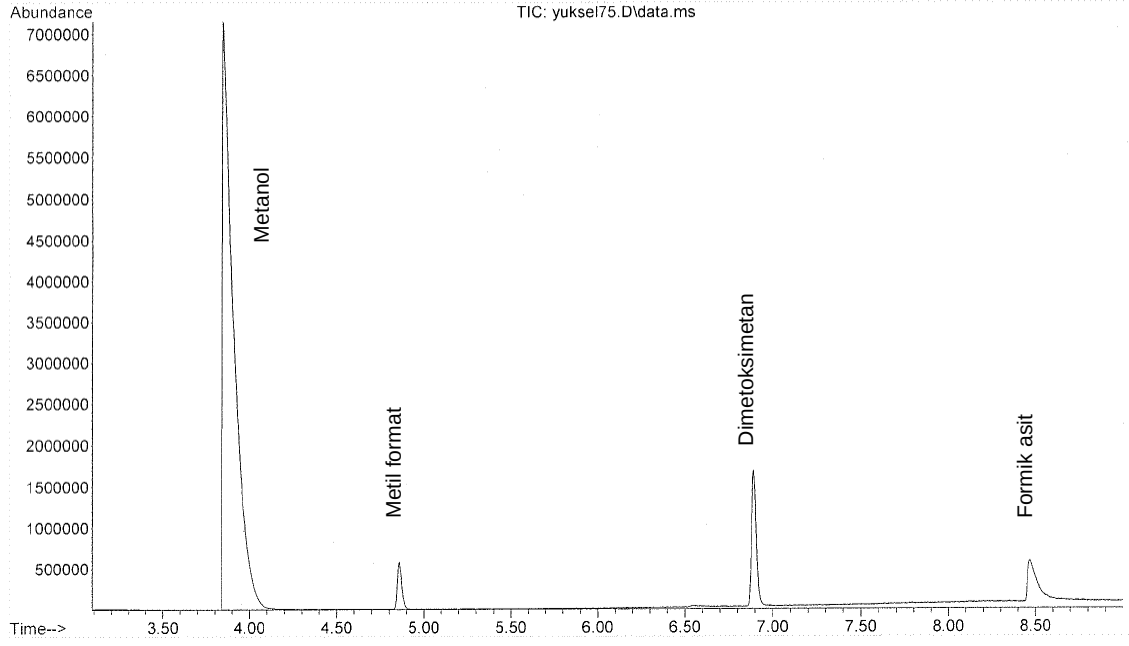


Şekil 6.4. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 71,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.



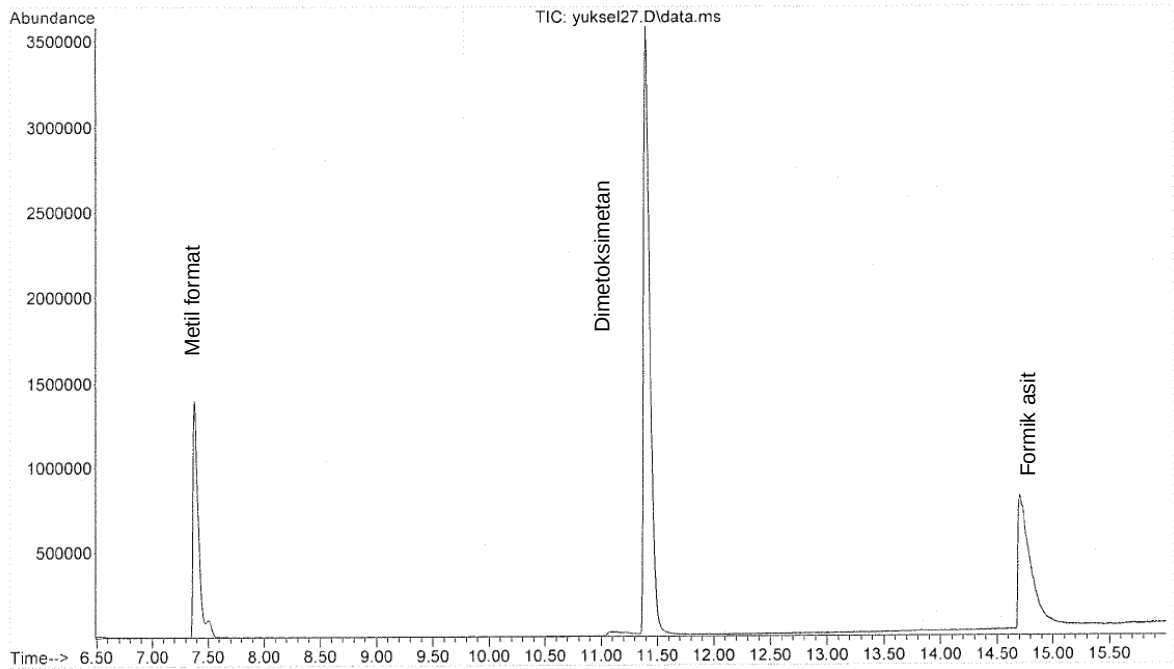
Şekil 6.5. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 71,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

Sample Name: ex280412_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



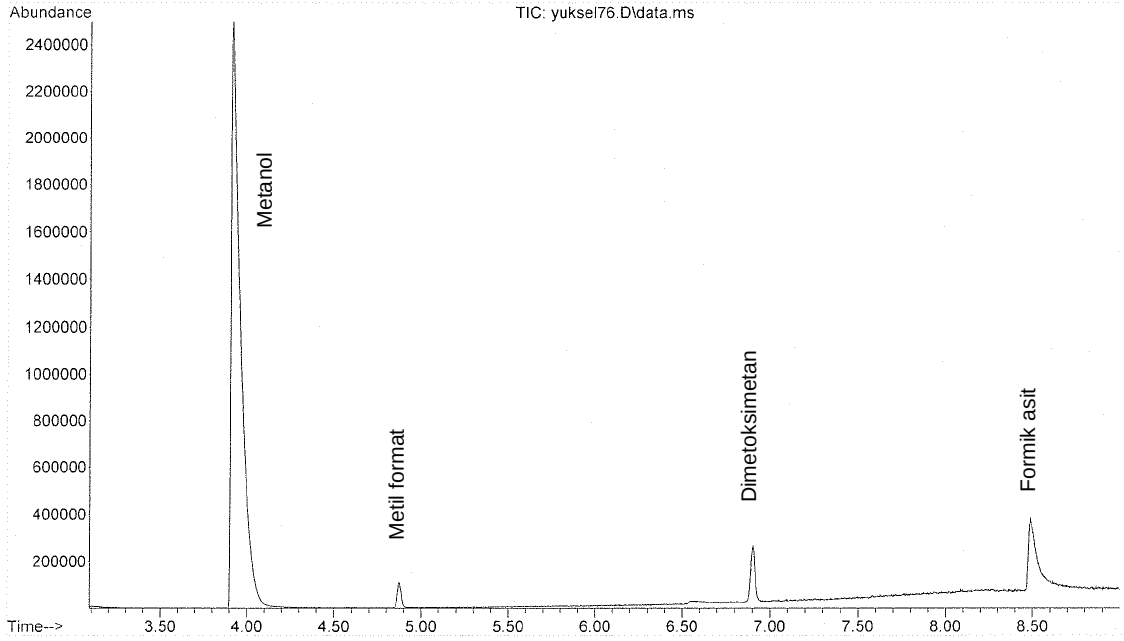
Şekil 6.6. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 40,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

Sample Name: ex280412B_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



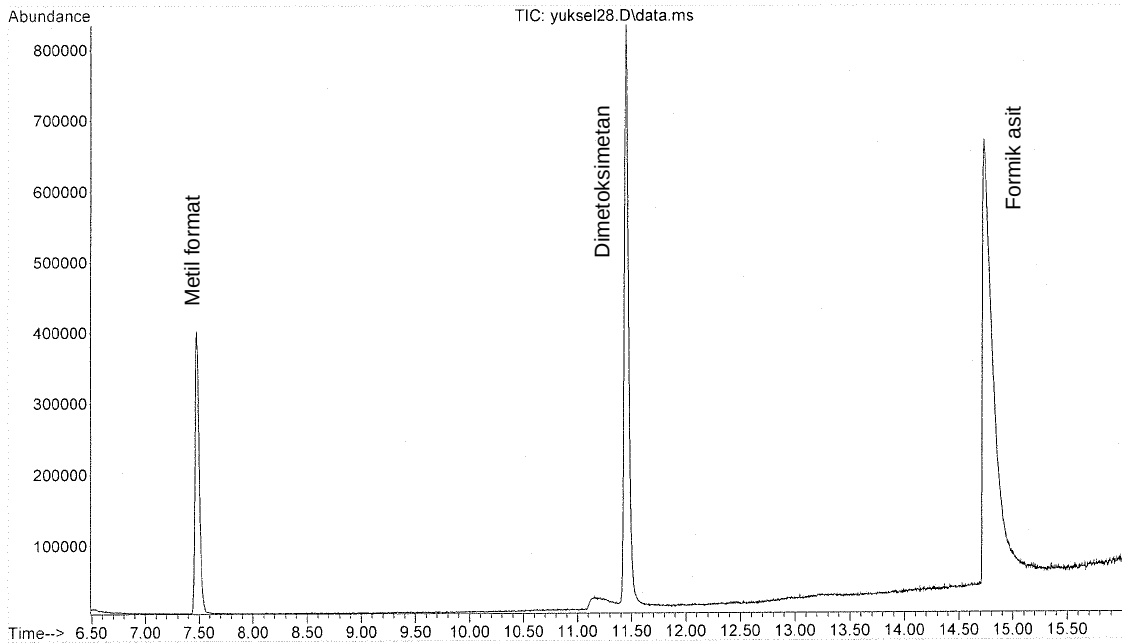
Şekil 6.7. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 40,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

Sample Name: ex290412_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.8. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 71,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

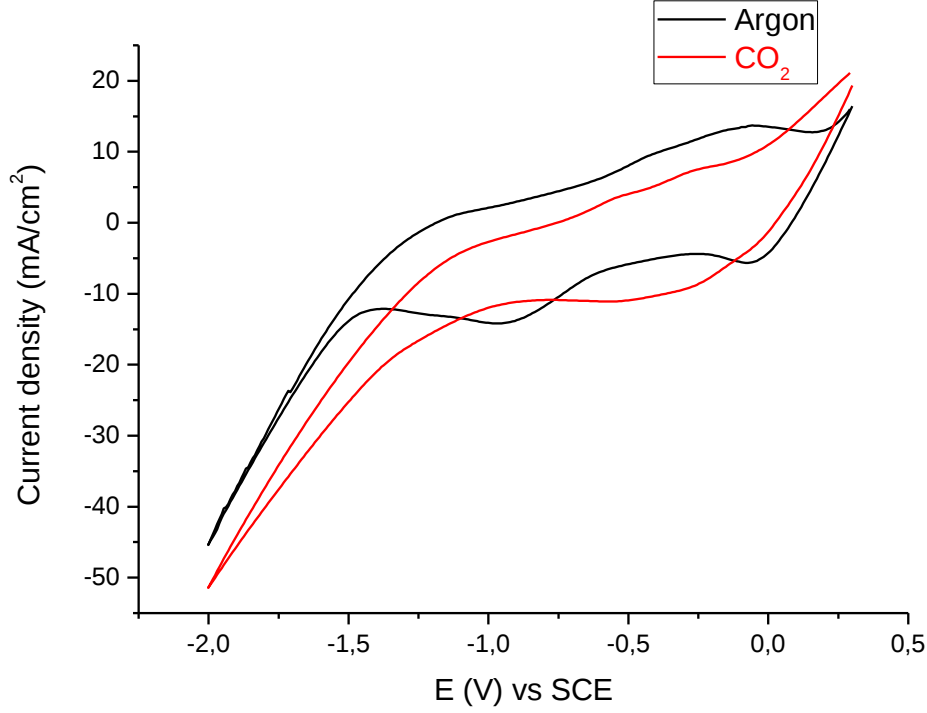
Sample Name: ex290412B_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.9. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 71,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

6.2. CO₂'in Metanol İçerisinde Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrotta İndirgenmesi

6.2.1. CO₂'in Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları



Şekil 6.10. Cu₂O kaplı grafit çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (0.3, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%80 CH₃OH, %20 H₂O, destek elektrolit: 0.2 M NaClO₄, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Şekil 6.10 da gösterilen dönüşümlü voltamogramda argon atmosferinde 0.2 M NaClO₄ %80 CH₃OH ve %20 H₂O çözeltisinde Cu elektrodun -1.0 V ve 0.0 V civarında CuO-Cu₂O – Cu indirgenme ve yükseltgenmesi gözlenmektedir. Bu yükseltgenme-indirgenme pikleri CO₂ ile doyurulmuş çözeltide kaybolmaktadır. Bu davranış katalitik çevrim üzerinde Cu elektrot yüzeyinde Cu(I) – Cu çiftinin etkili olduğunu göstermektedir. Daha katodik gerilimlerde -1.1 V da doymuş CO₂ çözeltisinde akım artışı gözlenirken argon içeren boş çözeltide -1.4 V da indirgenme akımı oluşmakta ve giderek artmaktadır. Argon atmosferi altında alınan dönüşümlü voltamogramda gözlenen akım H₂ oluşumuna aittir. Buna karşılık 300 mV daha düşük gerilimlerde gözlenen indirgenme akımı CO₂'in

indirgenmesiyle ilişkilidir. -1.7 V dan daha negatif gerilimlerde aşırı hidrojen oluşumu nedeniyle dönüşümlü voltamogramda bozulmalar gözlenmektedir. Diğer yandan CO₂ ile doyurulmuş çözeltide H₂ oluşumuna ait akım azalmaktadır. CO₂ indirgenmesine ait yukarıda verilen tepkimelerde görüldüğü gibi CO₂'in çok farklı indirgenme ürünlerinin bulunması ve bunların farklı aşırı gerilimlerle oluşması dönüşümlü voltamogramlarda açık indirgenme pikleri şeklinde gözlenmesini engellemektedir. Bu nedenle ancak omuz şeklinde indirgenme pikleri gözlenmekte ve suyun indirgenme gerilimlerinde kaymalar oluşmaktadır. Su içeren çözeltelerde CO₂'in indirgenmesi sırasında suyun indirgenmesinin bastırılması, akımın azaltılması hedeflenir. Cu₂O çalışma elektrodu için farklı potansiyel farkı aralıklarında alınan dönüşümlü voltamogramlar ekte verilmiştir (Ek 18).

6.2.2. CO₂'in Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması

CO₂'in metanol içerisinde Cu₂O kaplı grafit keçe elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için 2 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılan çalışmaya ait deney koşulları aşağıda özetlenmiştir;

Anot : Pt elektrot

Anolit : 8 mL 0.5 M H₂SO₄

Membran : Nafyon NE-450

Katolit : 12 mL (%80 CH₃OH, %20 H₂O, 0.2 M KHCO₃)

Katot : Cu₂O kaplı grafit keçe elektrot

Deneye başlamadan önce katolit çözeltisi CO₂ gazı ile doymuş hale getirilmiştir ve deney süresince de sistemden CO₂ gazı geçirilmiştir.

$E \cong 15.5 \text{ V}$ $I \cong 120 \text{ mA}$ $T = 11^\circ \text{C}$

Analizler için hücreden alınan örnekler;

1. örnek (deney1) : Yaklaşık 9,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.
2. örnek (deney2) : Yaklaşık 20,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.

Grafit keçeyi bakır (I) oksit kaplamak için, 400 mL lik bir behere bakır levha anot olarak yerleştirildi. Beher 0.1 M Bakır laktad çözeltisi ile dolduruldu ve aşağıdaki koşullarda kaplama işlemi yapıldı;

Referans elektrot: Cu-CuSO₄ doygun (~1 M)

Karşıt Elektrot: Bakır levha,

Çalışma Elektrodu: Grafit keçe elektrot

Karıştırmazsı.

$E \cong 0.7 \text{ V}$, $I \cong 260 \text{ mA}$.

Yaklaşık 1000 C yük sayıldıktan sonra elektroliz sonlandırıldı ve çalışmalarda hazırlanan bu çalışma elektrodu kullanıldı.

Çalışma başlangıcında kullanılan metanol için $\delta^{13}\text{C}=-41.730\%$ 'dir (Ek 2). Sisteme gönderilen CO₂ gazı için ise $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ dir. Sistemde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney1) ve yaklaşık 20,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney2) IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir (şekil 6.11 – şekil 6.18) ve sonuçlar izelge 6.3'de sunulmuştur.

Enjeksiyon	$\delta^{13}\text{C}$	Açıklama	GCMS ile tayin edilen miktar (ppm)
Metanol (başlangıç)	-41.730	Metanol	724
Deney1	-40.788	Metanol	382
	-45.477	Metil format	10
	-34.997	Metil asetat	1
	-39.299	Dimetoksimetan	29
	-26.986	Formik asit	16
Deney2	-39.582	Metanol	253
	-44.932	Metil format	7
	-33.749	Metil asetat	0.5
	-43.732	Dimetoksimetan	16
	-27.217	Formik asit	10
	-25.439	Asetik asit	0.2

Çizelge 6.3. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde IRMS ve GCMS analizlerinden elde edilen sonuçlar.

Başlangıçta metanole ait $\delta^{13}\text{C}=-41.730\%$ iken, deney1’de $\delta^{13}\text{C}=-40.788\%$ ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}=-39.582\%$ olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ değerine sahip CO_2 ’in indirgenmesi sonucunda CH_3OH oluşması ve mevcut CH_3OH ile karışarak $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerini mutlak değer olarak düşürmesidir. Deney1 ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerlerindeki değişime göre oluşan metanol miktarları ve oluşan metanol miktarına göre akım verimleri çizelge 6.4 de verilmiştir.

Deney	Oluşan metanol (%)	Akım verimi (%)
Deney1	2.3	35.4
Deney2	5.3	36.3

Çizelge 6.4. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde $\delta^{13}\text{C}$ değerindeki değişime göre hücrede oluşan metanol ve bu oluşan metanole göre akım verimi değerleri.

Deney1 ve deney2’de metanol oluşumuna ait akım verimi değerleri sırasıyla %35.4 ve %36.3’dır. CO_2 ’in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu metanol dışında başka ürünler de oluştuğu için çizelge 6.4’de görülen akım verimi değerleri normaldir.

GCMS analizleri sonucunda metanol dışında oluştuğu gözlenen elektroliz ürünleri formik asit (HCO_2H), metil format (HCO_2CH_3), dimetoksimetan ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) ve oldukça düşük konsantrasyonlarda metil asetat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) ve asetik asit (CH_3COOH)’tir.

Deney1 ve deney2 analizleri sonucu gözlenen formik asit oluşumlarına ait $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -26.986‰ ve -27.217‰ dir. Bu deneyde de bölüm 6.1.2’de olduğu gibi formik asit sadece CO_2 ’in indirgenmesinden değil, aynı zamanda anodik bölgede platin elektrot üzerinde metanolün yükseltgenmesinden oluşmaktadır. Kullanılan membranın geçirgenliği nedeniyle anolit ve katolit çözeltileri karışabilmektedir. Formik asitin bire bir oranında CO_2 ve metanolden oluştuğunu düşünürsek;

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})}) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = ((-41.730) + (-1.100)) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = -21.415\%$$

olması gerekirdi. Bu değer deney1 ve deney2 örnekleri için yapılan analiz sonuçlarına daha yakındır. Gözlenen fark formik asit oluşumunun tam olarak bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluşmamasından kaynaklanmaktadır.

Deney1 ve deney2’de metil format için ölçülen değerler sırasıyla -45.477‰ ve -44.932‰’dir. Bölüm 6.1.2’de olduğu gibi metil format oluşumunun HCO₂H ve CH₃OH üzerinden yürüdüğünü düşünürsek,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 2$$

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-26.986) + (-40.788)) / 2 = -33.887\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-27.217) + (-39.582)) / 2 = -33.501\text{‰}$$

değerleri hesaplanır. Metanol ve formik asit karışımı sonucu çözeltide metil format oluşumunu ön çalışmalarımızda da gözlemlediğimiz için metil formatın elektroliz hücresinde mevcut olan formik asitten ve metanolden oluştuğunu söyleyebiliriz. Ölçülen değerlerin hesaplanan değerlerden daha negatif çıkmasının nedeni ise kinetik izotop etkisi sonucu bu tepkimede ¹²C izotoplarının ¹³C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girmesiyle açıklanabilir.

Dimetoksimetan için deney1 ve deney2’de IRMS analizleri sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -39.299‰ ve -43.732‰ dir. Bölüm 6.1.2 de anlatıldığı gibi dimetoksimetan CO₂’in indirgenme ürünü olan formaldehit ve metanolden oluşmaktadır. Dimetoksimetanın $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formaldehit})} + 2 \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 3$$

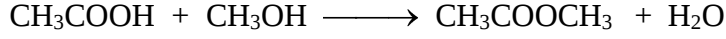
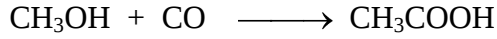
formülüyle hesaplanır.

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-40.788)) / 3 = -27.559\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-39.582)) / 3 = -26.755\text{‰}$$

Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerlerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ¹²C izotoplarının ¹³C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

Oldukça düşük konsantrasyonlarda gözlenen asetik asit (CH_3COOH) ve metil asetat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) oluşumu için;



tepkimleri bilinmektedir. Metil asetat için deney1 ve deney2’de IRMS analizleri sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -34.997‰ ve -33.749‰ dir. Metil asetatın $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil asetat})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})} + 2 \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 3$$

formülüyle hesaplanabilir.

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil asetat})} = ((-1.100) + 2 (-40.788)) / 3 = -27.559\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil asetat})} = ((-1.100) + 2 (-39.582)) / 3 = -26.755\text{‰}$$

Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil asetat})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerlerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ^{12}C izotoplarının ^{13}C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

Asetik asit için deney2’de IRMS analizi sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri -25.439‰ dir. Asetik asitin $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Asetik asit})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 2$$

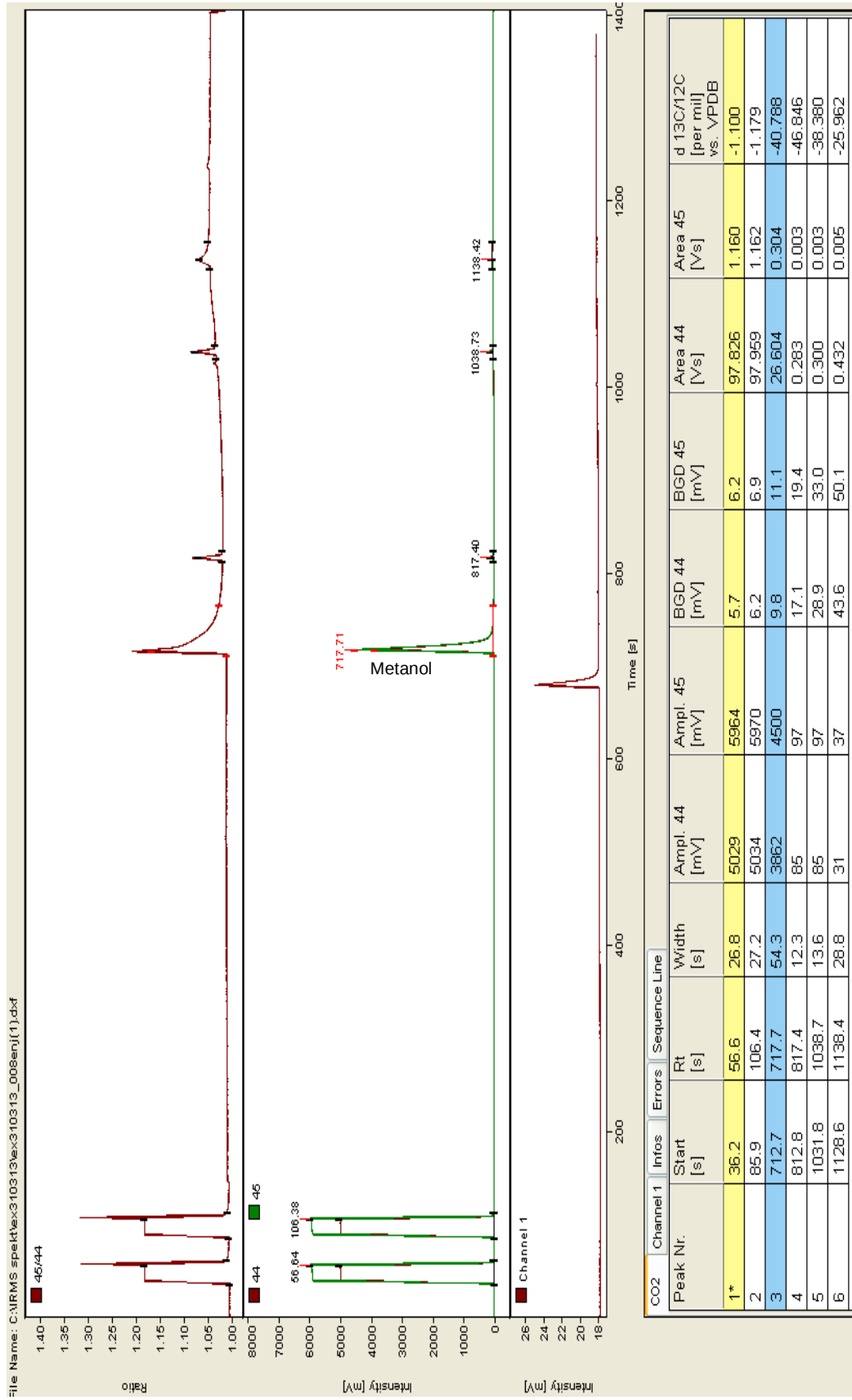
formülüyle hesaplanabilir.

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Asetik asit})} = ((-1.100) + (-39.582)) / 2 = -20.341\text{‰}$$

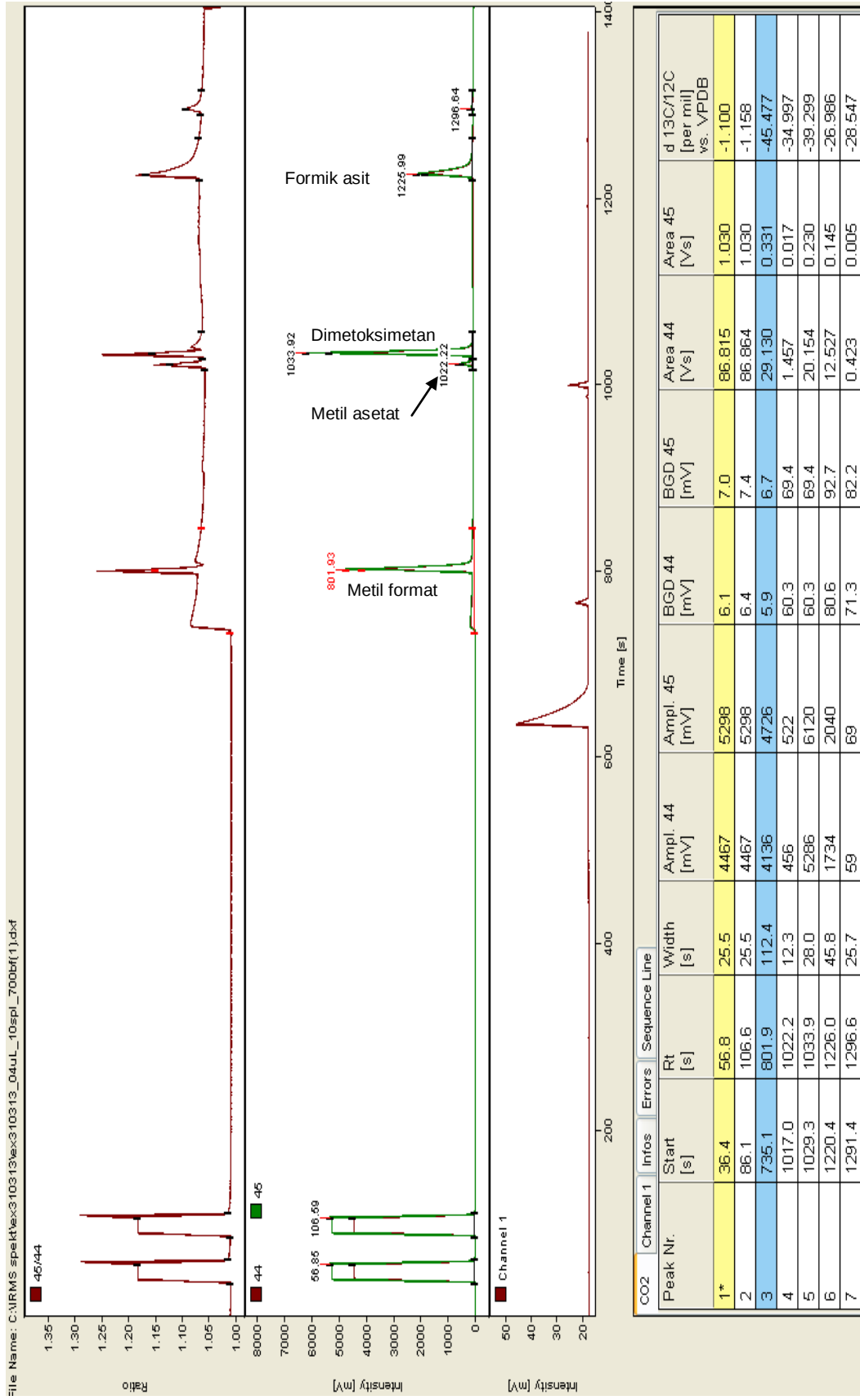
Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Asetik asit})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ^{12}C izotoplarının ^{13}C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

Bölüm 6.1.2 de belirtildiği gibi CO_2 ’in elektrokimyasal indirgenmesi tepkimelerinin çoğunda H_2O indirgenme ürünü olarak gözükmemektedir. Çizelge 6.3’de de görüldüğü gibi Deney1 ve deney2 için GCMS ile tayin edilen ürün miktarları artan elektroliz süresiyle birlikte azalmaktadır. H_2O miktarındaki artış ve buna bağlı olarak ürün

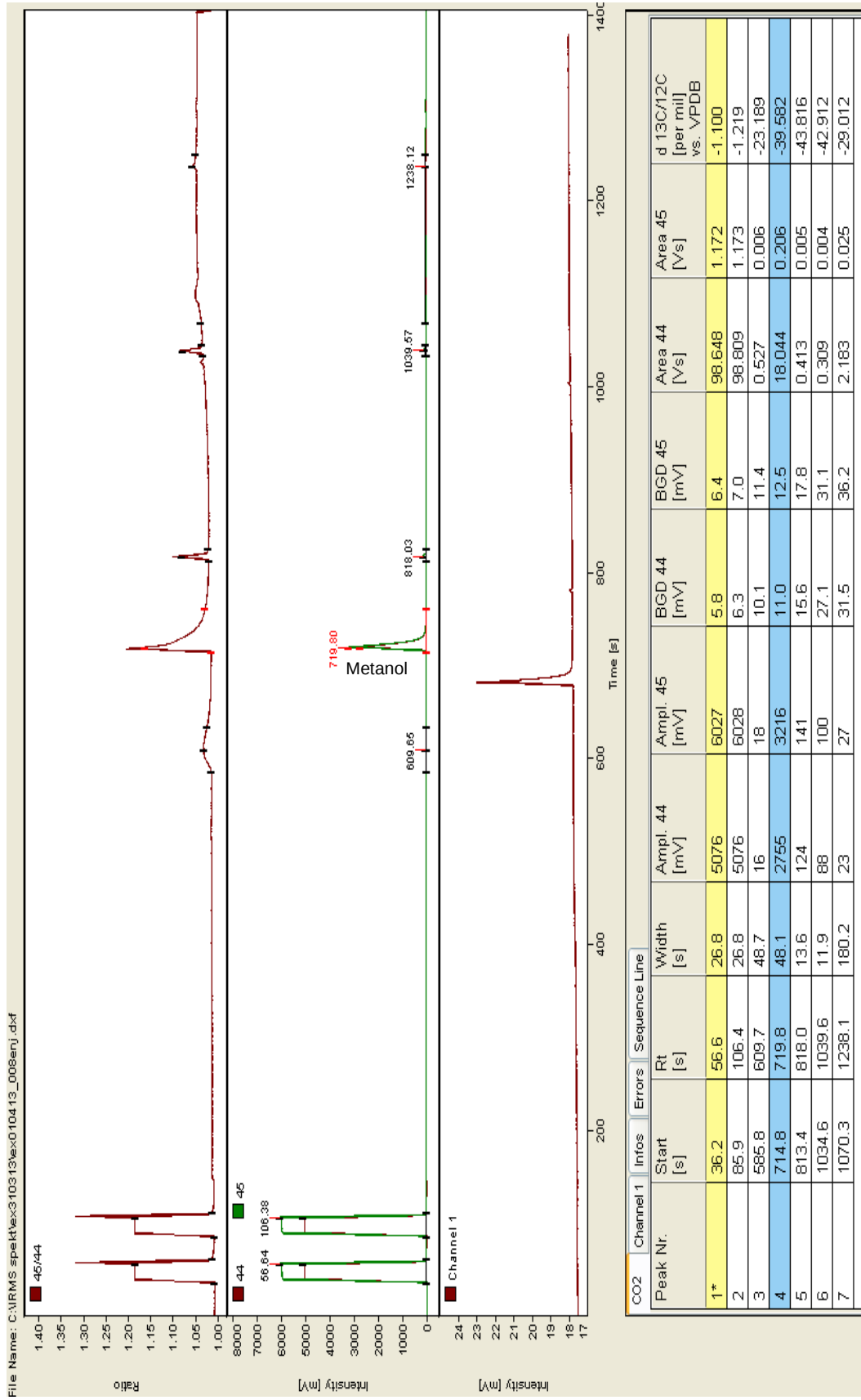
konsantrasyonlarındaki azalış ekte verilen GCMS kromatogramlarında da gör÷lmektedir (Ek 22, Ek 23).



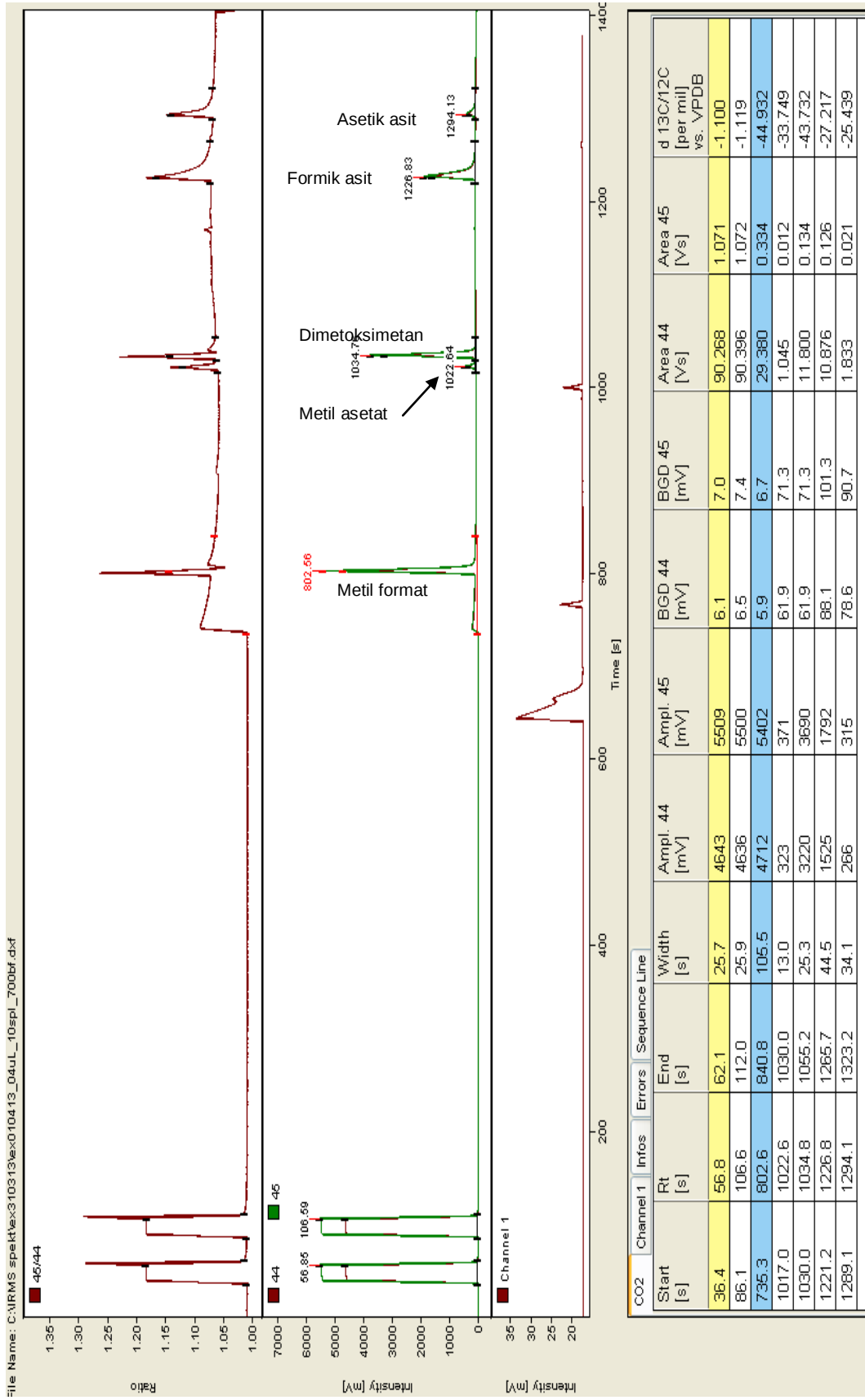
Şekil 6.11. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.



Şekil 6.12. Bakır(I) Oksit Kaplı Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

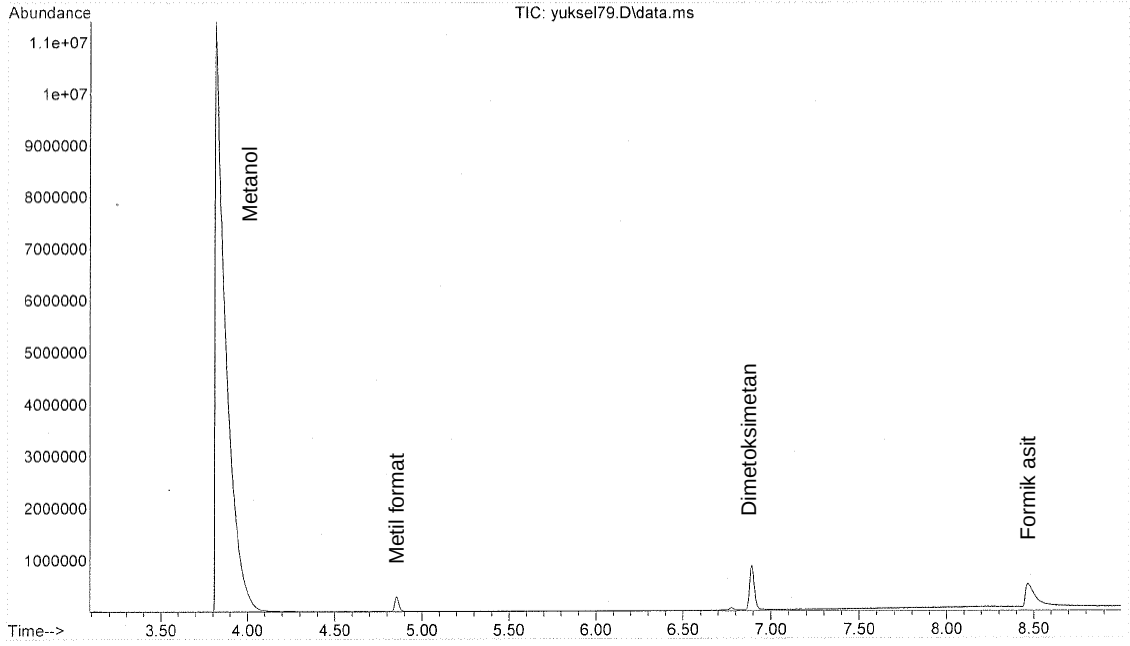


Şekil 6.13. Bakır(I) Oksit Kaplı Keçe Grafit Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 20,000 C yük saydıktan sonra alınan IRMS spektrumu.



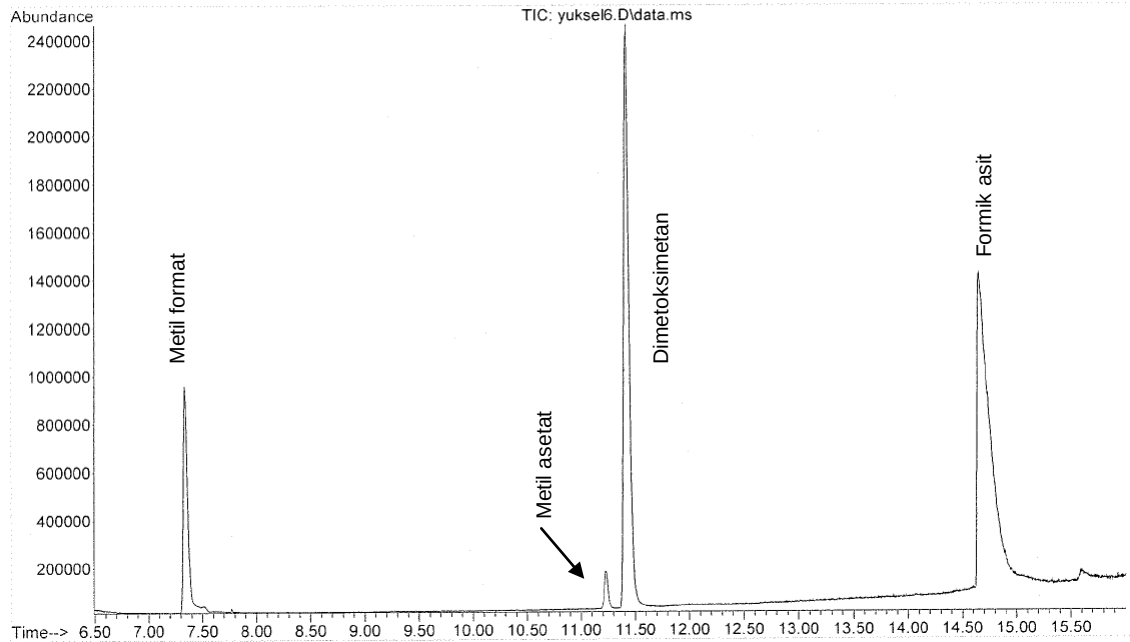
Şekil 6.14. Bakır(I) Oksit Kaplı Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 20,000 C'ye kadar sayıktan sonra alınan IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

Sample Name: ex310313_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



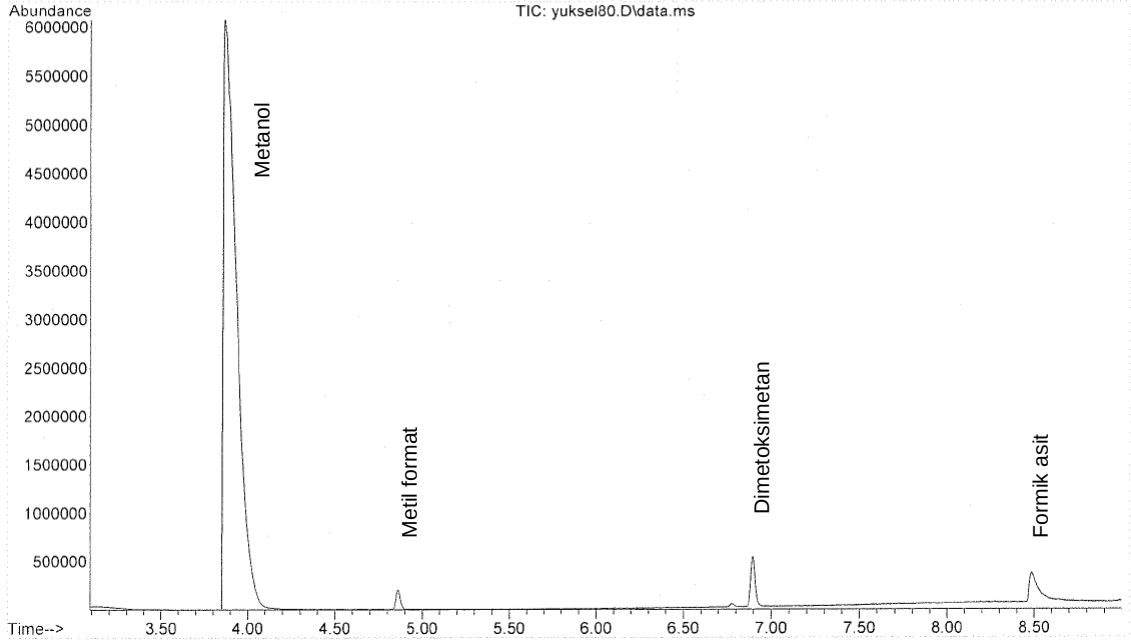
Şekil 6.15. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

Sample Name: ex310313_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



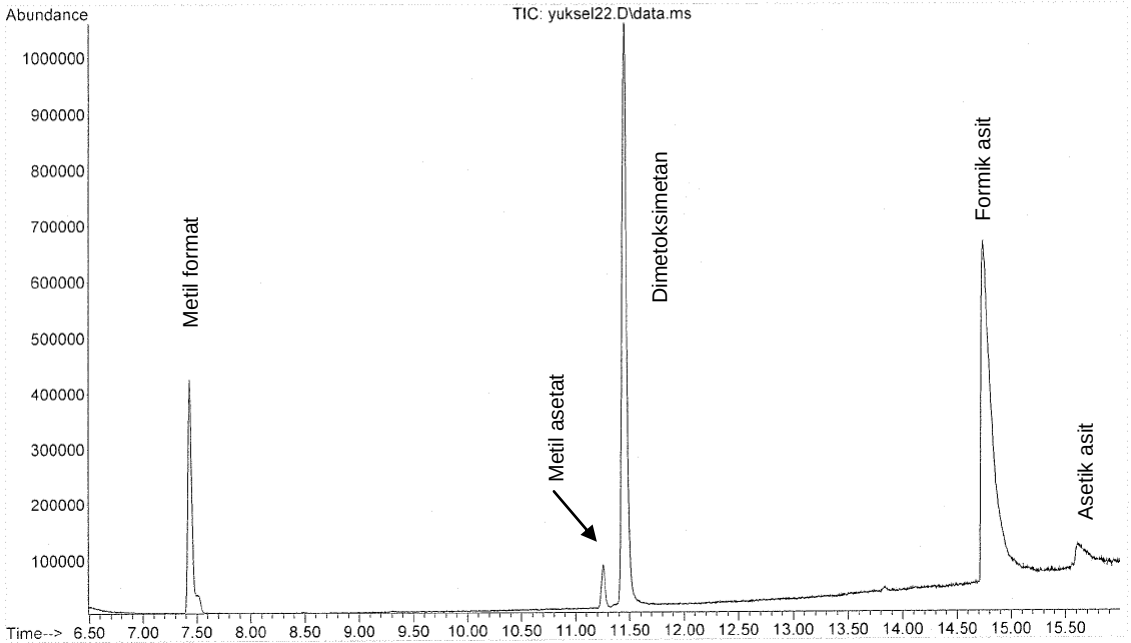
Şekil 6.16. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

Sample Name: ex010413_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.17. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 20,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

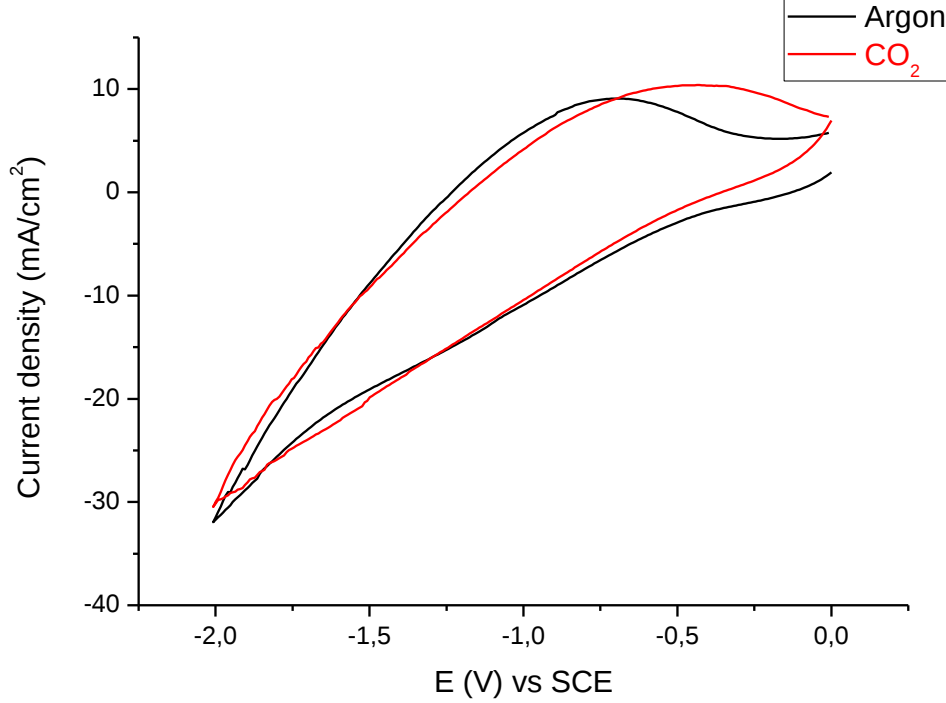
Sample Name: ex010413_01enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.18. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 20,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

6.3. CO₂'in Metanol İçerisinde Mo Kaplı Grafit Elektrotta İndirgenmesi

6.3.1. CO₂'in Mo Kaplı Grafit Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları



Şekil 6.19. Mo kaplı grafit çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (0.0, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%80 CH₃OH, %20 H₂O, 0.02 M perokso molibdat çözeltisi, destek elektrolit: 0.1 M NaClO₄, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Şekil 6.19 da görülen indirgenme akımı MoO₂ elektrodun indirgenmesine ve geri döngüde de tekrar yükseltgenmesine aittir. CO₂ ile doymurulmuş çözeltide alınan voltamogram argon atmosferinde alınan voltamogramla karşılaştırıldığında -1.5 V civarında akım değişimi gözlenmekle birlikte büyük bir fark yoktur. Buna karşılık sabit potansiyelde yapılan elektroliz sonuçları bu elektrot yüzeyinde CO₂'in indirgenmesinin katalizlendiğini göstermektedir.

6.3.2. CO₂'in Mo Kaplı Grafit Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması

CO₂'in metanol içerisinde Mo kaplı grafit elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için 2 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılan çalışmaya ait deney koşulları aşağıda özetlenmiştir;

Anot : Pt elektrot

Anolit : 8 mL 0.5 M NaHSO₄

Membran : Nafyon NE-450

Katolit : 11 mL (%80 CH₃OH, %20 H₂O, 0.02 M perokso molibdat çözeltisi, 0.1 M NaClO₄)

Katot : Mo kaplı grafit çubuk

Deneye başlamadan önce katolit çözeltisi CO₂ gazı ile doymuş hale getirilmiştir ve deney süresince de sistemden CO₂ gazı geçirilmiştir.

$E \cong 15.3 \text{ V}$ $I \cong 150 \text{ mA}$ $T = 11 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Analizler için hücreden alınan örnekler;

1. örnek (deney1) : Yaklaşık 13,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.
2. örnek (deney2) : Yaklaşık 53,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.

Grafit çubuğu Molibden kompleksi kaplamak için, buz banyosu içerisinde toz halindeki 1.2 g Mo üzerine 10 mL H₂O₂ yavaş yavaş damlatıldı. Üzerine 120 mL su eklenerek 0.1 M lık Molibden peroksi çözeltisi hazırlanmış oldu. Daha sonra 2 elektrotlu hücre kullanılarak aşağıdaki koşullarda kaplama işlemi yapıldı;

Anot : Pt elektrot

Anolit : 8 mL 0.1 M NaHSO₄

Membran : Nafyon NE-450

Katolit : 11 mL (0.1 M Molibden peroksi çözeltisi, 0.1 M NaHSO₄)

Katot : Grafit çubuk

$E \cong -3.0 \text{ V}$, $I \cong 21 \text{ mA}$.

Yaklaşık 700 C yük sayıldıktan sonra elektroliz sonlandırıldı ve çalışmalarda hazırlanan bu çalışma elektrodu kullanıldı.

Sistemde yaklaşık 13,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney1) ve yaklaşık 53,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney2) IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir (şekil 6.20 – şekil 6.27) ve sonuçlar çizelge 6.5’de sunulmuştur.

Enjeksiyon	$\delta^{13}\text{C}$	Açıklama	GCMS ile tayin edilen miktar (ppm)
Metanol (başlangıç)	-41.730	Metanol	738
Deney1	-41.285	Metanol	211
	-45.115	Metil format	5
	-43.269	Dimetoksimetan	47
	-27.691	Formik asit	7
Deney2	-37.121	Metanol	39
	-42.762	Metil format	5
	-43.029	Dimetoksimetan	5
	-24.995	Formik asit	15

Çizelge 6.5. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde IRMS ve GCMS analizlerinden elde edilen sonuçlar.

Başlangıçta metanole ait $\delta^{13}\text{C}$ =-41.730‰ iken, deney1’de $\delta^{13}\text{C}$ =-41.285‰ ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}$ =-37.121‰ olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni $\delta^{13}\text{C}$ =-1.100‰ değerine sahip CO_2 ’in indirgenmesi sonucunda CH_3OH oluşması ve mevcut CH_3OH ile karışarak $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerini mutlak değer olarak düşürmesidir. Deney1 ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerlerindeki değişime göre oluşan metanol miktarları ve oluşan metanol miktarına göre akım verimleri çizelge 6.6 de verilmiştir.

Deney	Oluşan metanol (%)	Akım verimi (%)
Deney1	1.1	10.6
Deney2	11.3	26.9

Çizelge 6.6. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde $\delta^{13}\text{C}$ değerindeki değişime göre hücrede oluşan metanol ve bu oluşan metanole göre akım verimi değerleri.

Deney1 ve deney2’de metanol oluşumuna ait akım verimi değerleri sırasıyla %10.6 ve %26.9’dır. CO₂’in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu metanol dışında başka ürünler de oluştuğu için çizelge 6.6’de görülen akım verimi değerleri normaldir.

Deney1 ve deney2 analizleri sonucu gözlenen formik asit oluşumlarına ait $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -27.691‰ ve -24.995‰ dir. Bu deneyde de bölüm 6.1.2’de olduğu gibi formik asit sadece CO₂’in indirgenmesinden değil, aynı zamanda anodik bölgede platin elektrot üzerinde metanolün yükseltgenmesinden oluşmaktadır. Kullanılan membranın geçirgenliği nedeniyle anolit ve katolit çözeltileri karışabilmektedir. Formik asitin bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluştuğunu düşünürsek;

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})}) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = ((-41.730) + (-1.100)) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = -21.415\text{‰}$$

olması gerekirdi. Bu değer deney1 ve deney2 örnekleri için yapılan analiz sonuçlarına daha yakındır. Gözlenen fark formik asit oluşumunun tam olarak bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluşmamasından kaynaklanmaktadır.

Deney1 ve deney2’de metil format için ölçülen değerler sırasıyla -45.115‰ ve -42.762‰’dir. Bölüm 6.1.2’de olduğu gibi metil format oluşumunun HCO₂H ve CH₃OH üzerinden yürüdüğünü düşünürsek,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 2$$

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-27.691) + (-41.285)) / 2 = -34.488\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-24.995) + (-37.121)) / 2 = -31.058\text{‰}$$

değerleri hesaplanır. Metanol ve formik asit karışımı sonucu çözeltilde metil format oluşumunu ön çalışmalarımızda da gözlemlediğimiz için metil formatın elektroliz hücresinde mevcut olan formik asitten ve metanolden oluştuğunu söyleyebiliriz. Ölçülen değerlerin hesaplanan değerlerden daha negatif çıkmasının nedeni ise kinetik izotop etkisi sonucu bu tepkimede ¹²C izotoplarının ¹³C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girmesiyle açıklanabilir.

Dimetoksimetan için deney1 ve deney2’de IRMS analizleri sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -43.269‰ ve -43.029‰ dir. Bölüm 6.1.2 de anlatıldığı gibi dimetoksimetan CO_2 ’in indirgenme ürünü olan formaldehit ve metanolden oluşmaktadır. Dimetoksimetanın $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formaldehit})} + 2 \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 3$$

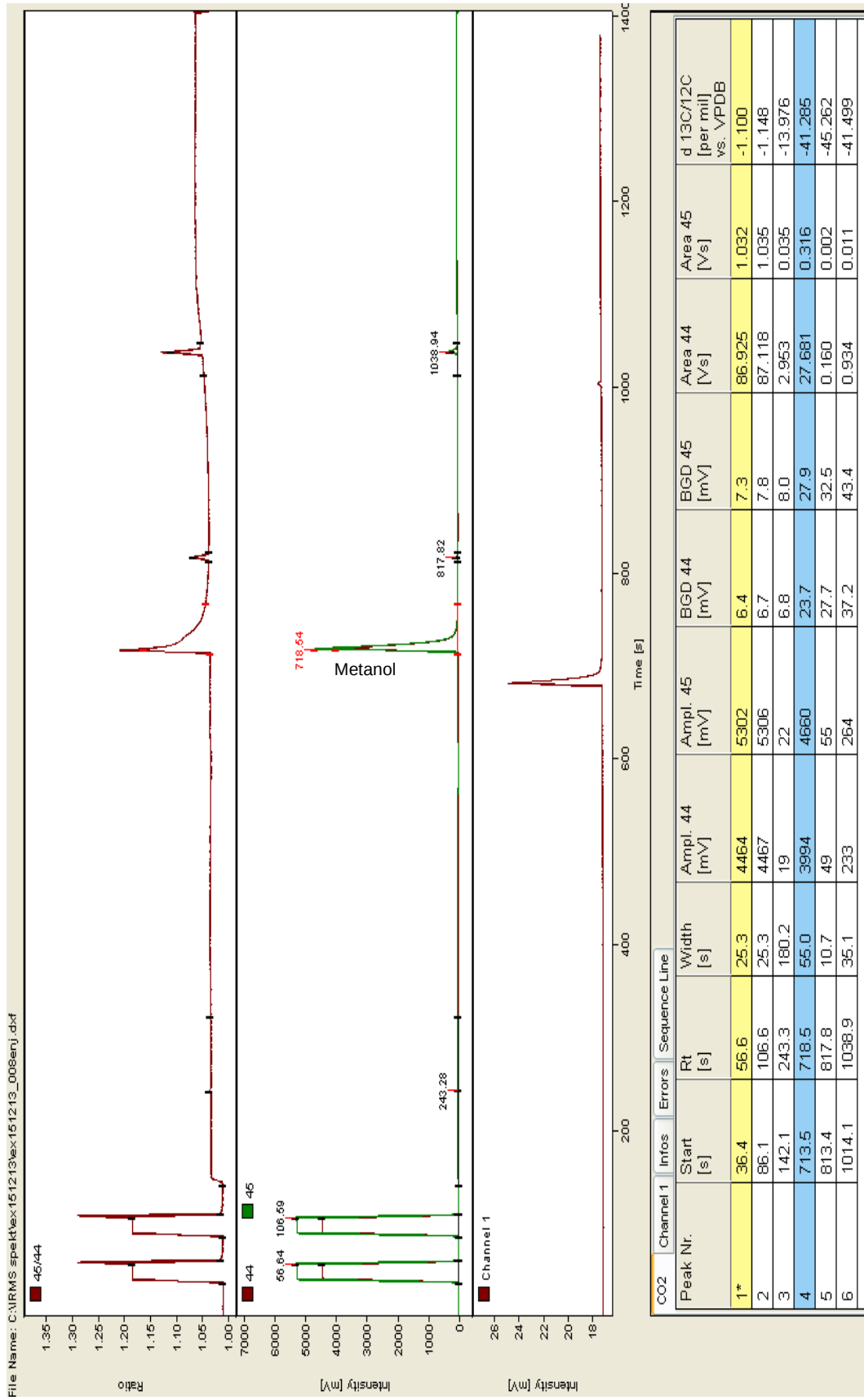
formülüyle hesaplanır.

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-41.285)) / 3 = -27.890\text{‰}$$

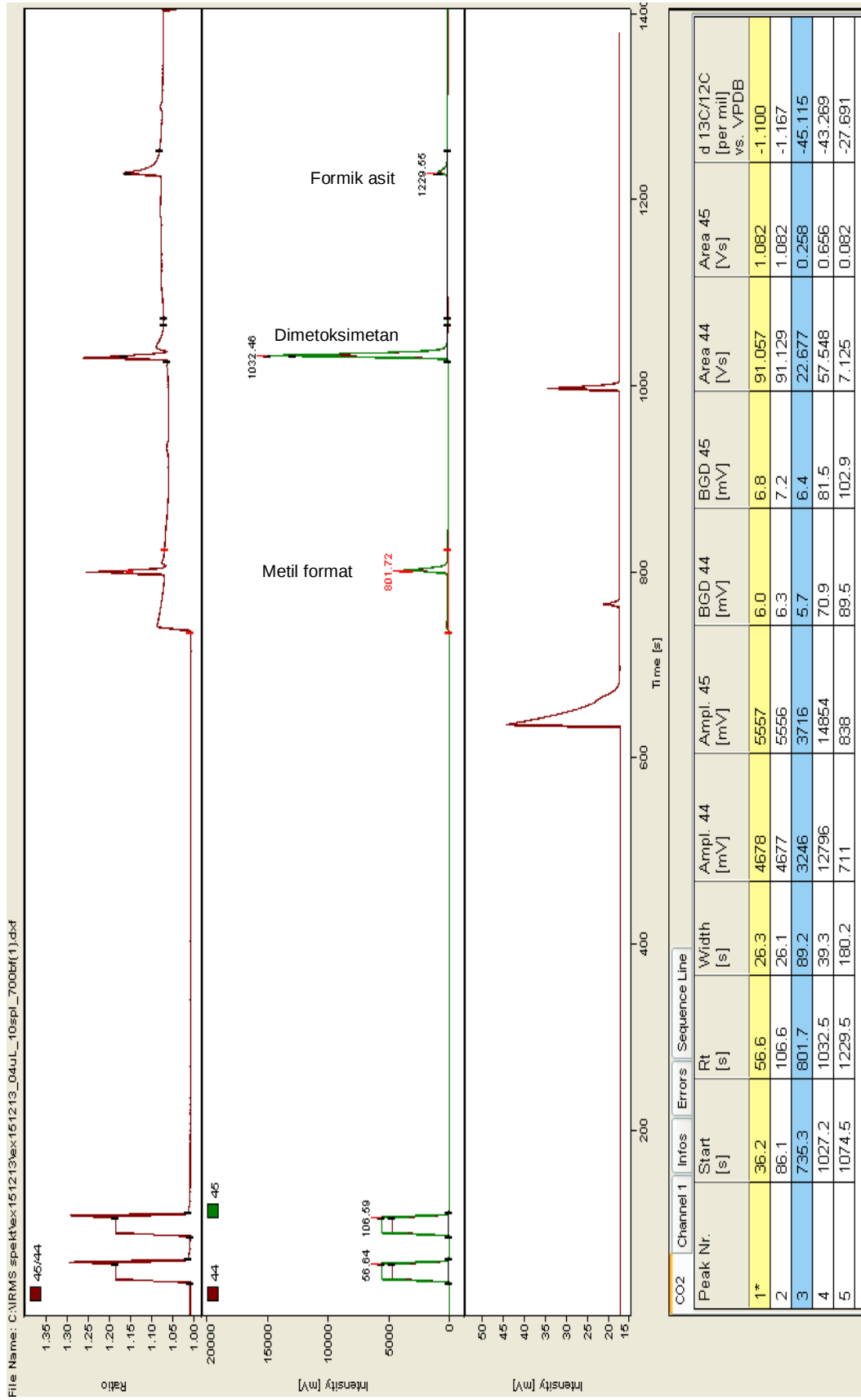
$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-37.121)) / 3 = -25.114\text{‰}$$

Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerlerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ^{12}C izotoplarının ^{13}C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

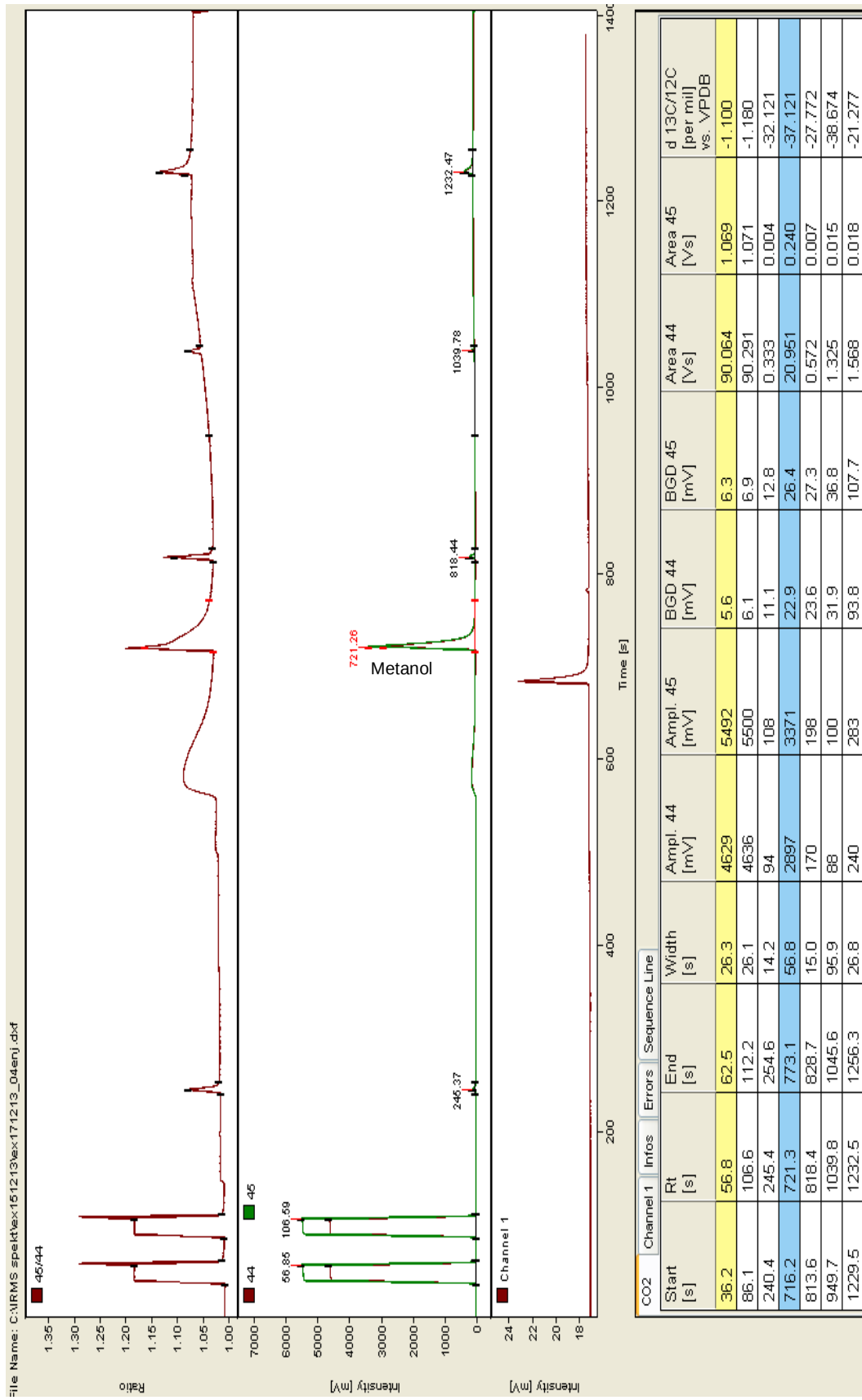
Bölüm 6.1.2 de belirtildiği gibi CO_2 ’in elektrokimyasal indirgenmesi tepkimelerinin çoğunda H_2O indirgenme ürünü olarak gözükmektedir. Çizelge 6.5’de de görüldüğü gibi Deney1 ve deney2 için GCMS ile tayin edilen ürün miktarları artan elektroliz süresiyle birlikte azalmaktadır. H_2O miktarındaki artış ve buna bağlı olarak ürün konsantrasyonlarındaki azalış ekte verilen GCMS kromatogramlarında da görülmektedir (Ek 24, Ek 25).



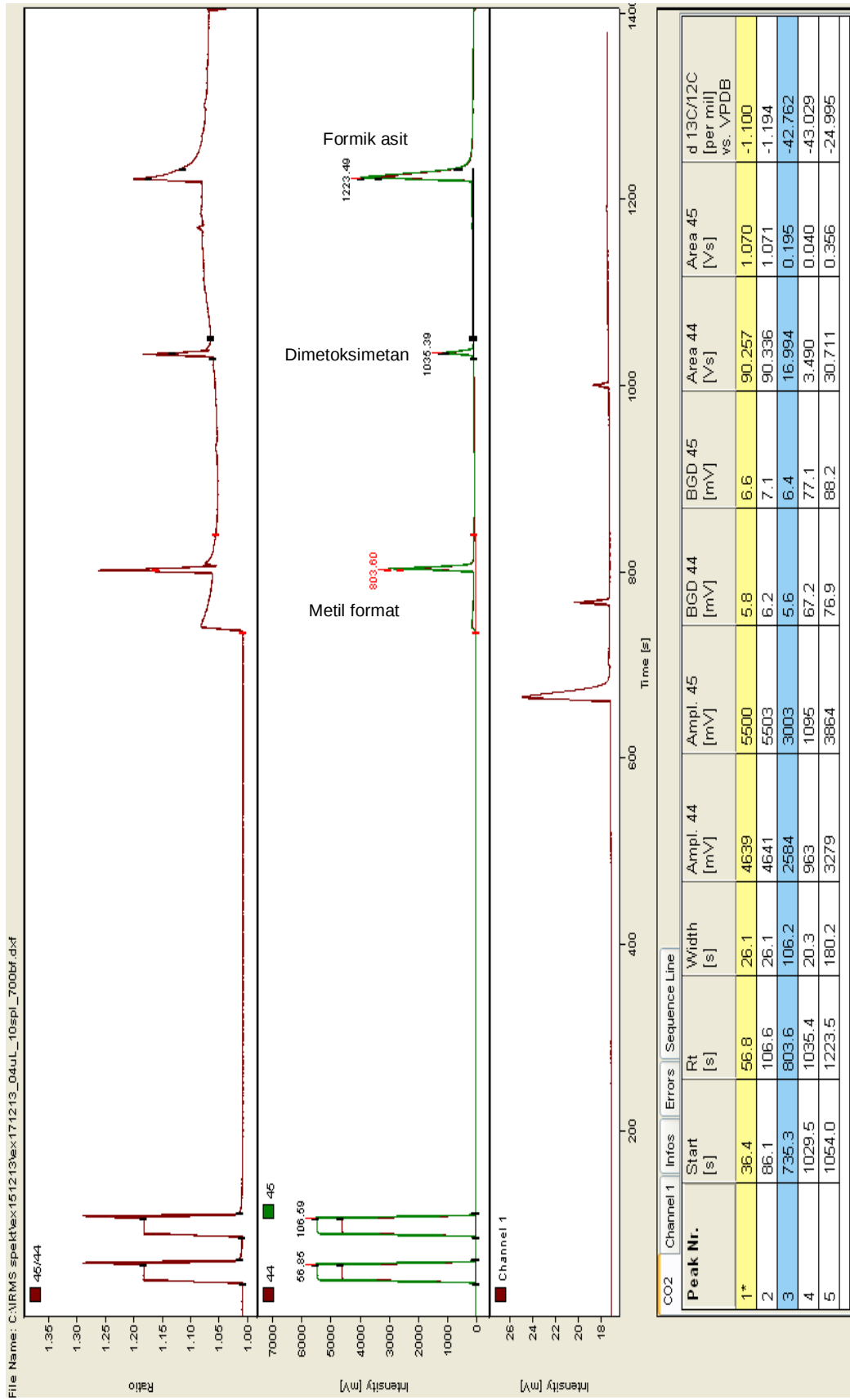
Şekil 6.20. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 13,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.



Şekil 6.21. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 13,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

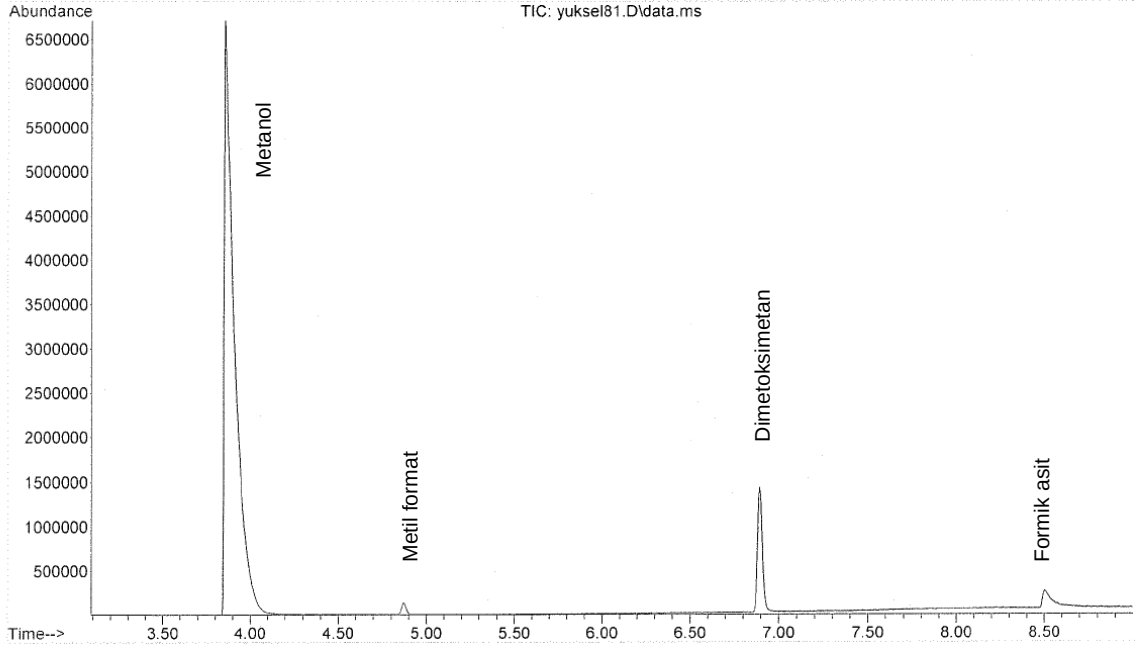


Şekil 6.22. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 53,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.



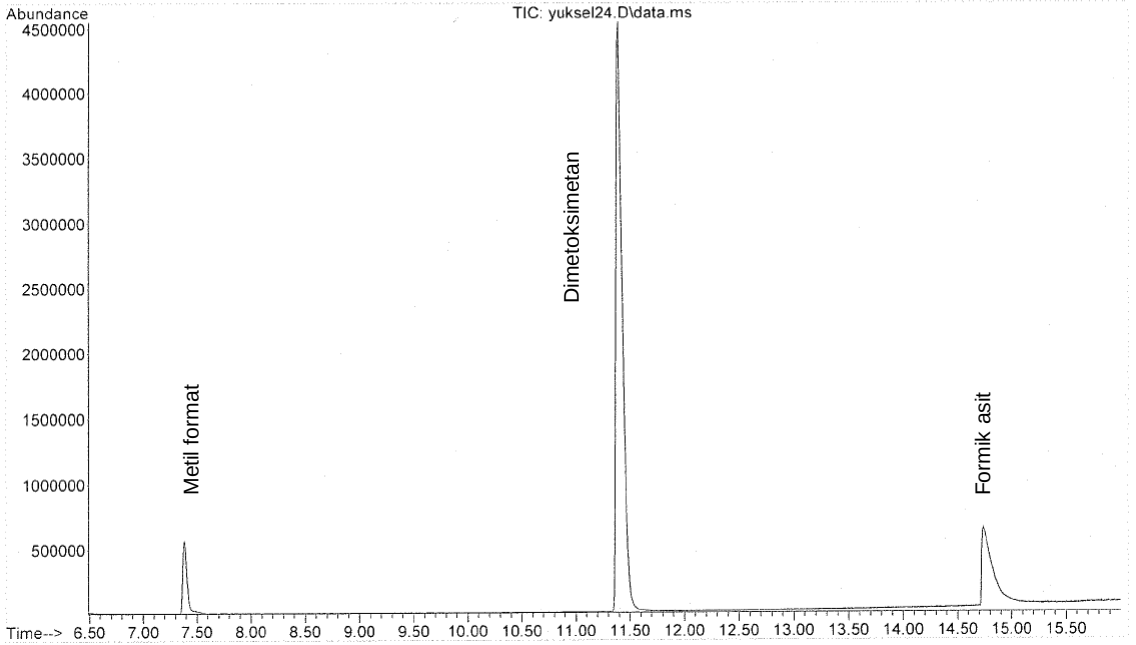
Şekil 6.23. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 53,000 C yük saydıktan sonra alınan örnekğin IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

Sample Name: ex151213_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



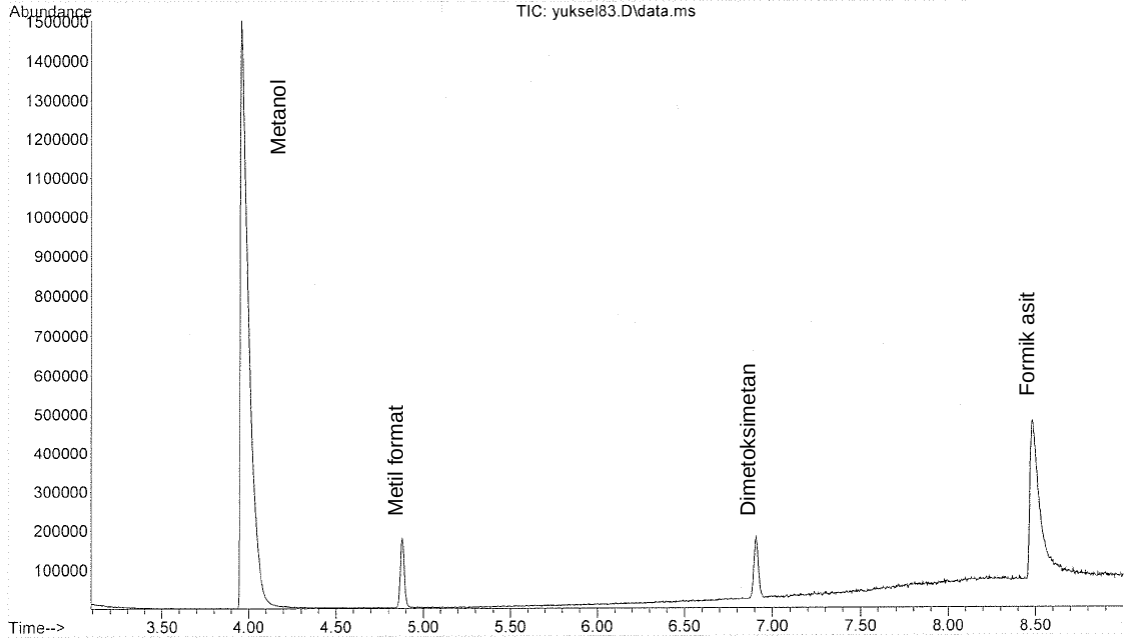
Şekil 6.24. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 13,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

Sample Name: ex151213C_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



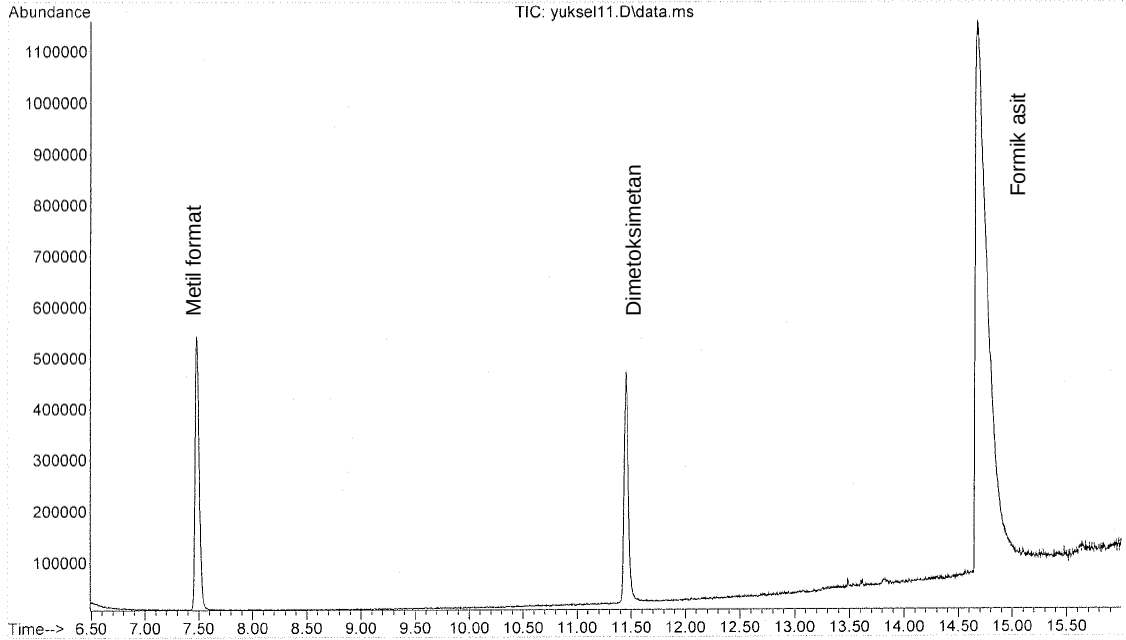
Şekil 6.25. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 13,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

Sample Name: ex171213_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.26. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 53,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

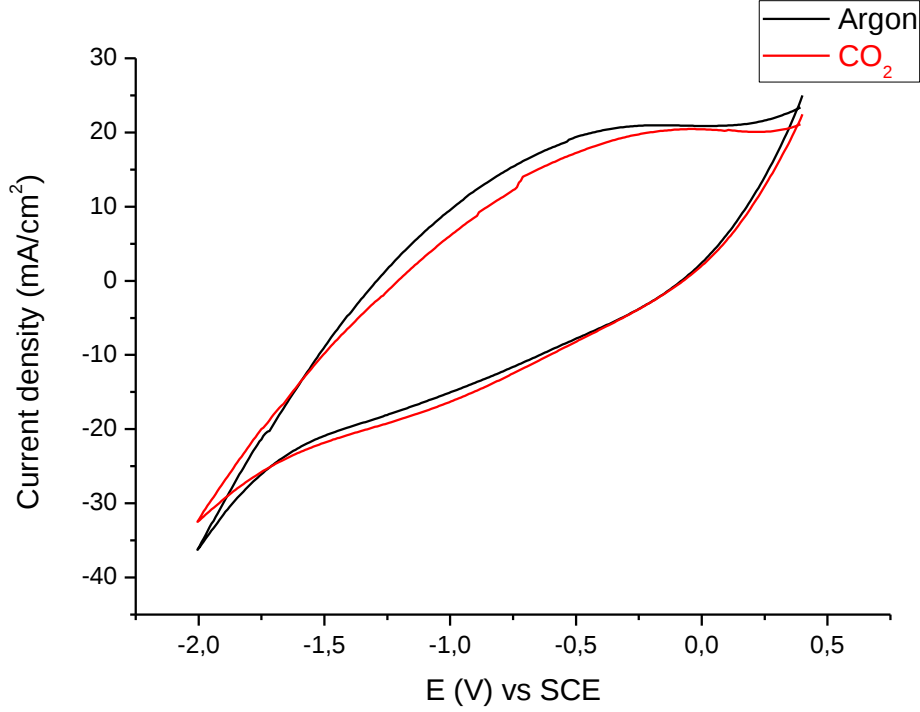
Sample Name: ex171213_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.27. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 53,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

6.4. CO₂'in Metanol İçerisinde Mo Kaplı Cu Elektrotta İndirgenmesi

6.4.1. CO₂'in Mo Kaplı Cu Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları



Şekil 6.28. Mo kaplı Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (0.4, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 CH₃OH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.1 M NaClO₄, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Şekil 6.28 de görülen indirgenme akımı MoO₂ elektrodun indirgenmesine ve geri döngüde tekrar yükseltgenmesine aittir. CO₂ ile doyurulmuş çözeltide alınan voltamogram argon atmosferinde alınan voltamogramla karşılaştırıldığında -0.5 V civarında akım değişimi gözlenmekle birlikte büyük bir fark yoktur. Buna karşılık sabit potansiyelde yapılan elektroliz sonuçları bu elektrot yüzeyinde CO₂'in indirgenmesinin katalizlendiğini göstermektedir.

6.4.2. CO₂'in Mo Kaplı Cu Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması

CO₂'in metanol içerisinde Mo kaplı Cu elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için 2 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılan çalışmaya ait deney koşulları aşağıda özetlenmiştir;

Anot : Pt elektrot

Anolit : 10 mL (%90 H₂O, %10 CH₃OH, 0.1 M NaClO₄)

Membran : Nafyon NE-450

Katolit : 12 mL (%90 CH₃OH, %10 H₂O, 0.1 M NaClO₄)

Katot : Mo kaplı bakır sarmal

Deneye başlamadan önce katolit çözeltisi CO₂ gazı ile doymuş hale getirilmiştir ve deney süresince de sistemden CO₂ gazı geçirilmiştir.

$E \cong 15.4 \text{ V}$ $I \cong 150 \text{ mA}$ $T = 11 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Analizler için hücreden alınan örnekler;

1. örnek (deney1) : Yaklaşık 9,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.
2. örnek (deney2) : Yaklaşık 25,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.

Bakır elektrodu Molibden kompleksi kaplamak için Morley ve arkadaşlarının çalışmasında [50] olduğu gibi 50 g potasyum asetat, 40 g amonyum asetat ve 0.5 g amonyum heptamolibdat 50 mL su içerisinde 30 °C de karıştırılarak çözüldü. pH değeri 7 olarak ölçüldü. Hazırlanan çözelti içerisine platin (anot) ve bakır (katot) elektrotlar daldırılarak kaplama işlemi aşağıdaki koşullarda yapıldı.

$E \cong 15.4 \text{ V}$ $I \cong 1 \text{ A}$ $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Yaklaşık 900 C yük sayıldıktan sonra elektroliz sonlandırıldı ve çalışmalarda hazırlanan bu çalışma elektrodu kullanıldı.

Sistemde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney1) ve yaklaşık 25,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney2) IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir (şekil 6.29 – şekil 6.36) ve sonuçlar çizelge 6.7’de sunulmuştur.

Enjeksiyon	$\delta^{13}\text{C}$	Açıklama	GCMS ile tayin edilen miktar (ppm)
Metanol (başlangıç)	-41.730	Metanol	823
Deney1	-41.005	Metanol	133
	-48.142	Metil format	4
	-31.255	Metil asetat	5
	-41.100	Dimetoksimetan	122
	-22.497	Formik asit	43
	-25.146	Asetik asit	7
Deney2	-39.049	Metanol	65
	-43.816	Metil format	12
	-30.164	Metil asetat	3
	-38.969	Dimetoksimetan	91
	-30.021	Formik asit	42
	-24.031	Asetik asit	10

Çizelge 6.7. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde IRMS ve GCMS analizlerinden elde edilen sonuçlar.

Başlangıçta metanole ait $\delta^{13}\text{C}=-41.730\%$ iken, deney1’de $\delta^{13}\text{C}=-41.005\%$ ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}=-39.049\%$ olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ değerine sahip CO_2 ’in indirgenmesi sonucunda CH_3OH oluşması ve mevcut CH_3OH ile karışarak $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerini mutlak değer olarak düşürmesidir. Deney1 ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerlerindeki değişime göre oluşan metanol miktarları ve oluşan metanol miktarına göre akım verimleri çizelge 6.8 de verilmiştir.

Deney	Oluşan metanol (%)	Akım verimi (%)
Deney1	1.8	30.6
Deney2	6.6	40.7

Çizelge 6.8. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde $\delta^{13}\text{C}$ değerindeki değişime göre hücrede oluşan metanol ve bu oluşan metanole göre akım verimi değerleri.

Deney1 ve deney2’de metanol oluşumuna ait akım verimi değerleri sırasıyla %30.6 ve %40.7’dir. CO₂’in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu metanol dışında başka ürünler de oluştuğu için çizelge 6.8’de görülen akım verimi değerleri normaldir.

Deney1 ve deney2 analizleri sonucu gözlenen formik asit oluşumlarına ait $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -22.497‰ ve -30.021‰ dir. Bu deneyde de bölüm 6.1.2’de olduğu gibi formik asit sadece CO₂’in indirgenmesinden değil, aynı zamanda anodik bölgede platin elektrot üzerinde metanolün yükseltgenmesinden oluşmaktadır. Kullanılan membranın geçirgenliği nedeniyle anolit ve katolit çözeltileri karışabilmektedir. Formik asitin bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluştuğunu düşünürsek;

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})}) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = ((-41.730) + (-1.100)) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = -21.415\text{‰}$$

olması gerekirdi. Bu değer deney1 ve deney2 örnekleri için yapılan analiz sonuçlarına daha yakındır. Gözlenen fark formik asit oluşumunun tam olarak bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluşmamasından kaynaklanmaktadır.

Deney1 ve deney2’de metil format için ölçülen değerler sırasıyla -48.142‰ ve -43.816‰’dir. Bölüm 6.1.2’de olduğu gibi metil format oluşumunun HCO₂H ve CH₃OH üzerinden yürüdüğünü düşünürsek,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 2$$

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-22.497) + (-41.005)) / 2 = -31.751\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-30.021) + (-39.049)) / 2 = -34.535\text{‰}$$

değerleri hesaplanır. Metanol ve formik asit karışımı sonucu çözeltilerde metil format oluşumunu ön çalışmalarımızda da gözlemlediğimiz için metil formatın elektroliz hücresinde mevcut olan formik asitten ve metanolden oluştuğunu söyleyebiliriz. Ölçülen değerlerin hesaplanan değerlerden daha negatif çıkmasının nedeni ise kinetik izotop etkisi sonucu bu tepkimede ¹²C izotoplarının ¹³C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girmesiyle açıklanabilir.

Dimetoksimetan için deney1 ve deney2’de IRMS analizleri sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -41.100‰ ve -38.969‰ dir. Bölüm 6.1.2 de anlatıldığı gibi dimetoksimetan CO_2 ’in indirgenme ürünü olan formaldehit ve metanolden oluşmaktadır. Dimetoksimetanın $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formaldehit})} + 2 \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 3$$

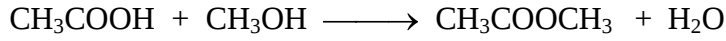
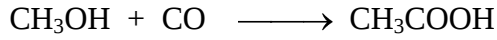
formülüyle hesaplanır.

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-41.005)) / 3 = -27.703\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-39.049)) / 3 = -26.399\text{‰}$$

Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerlerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ^{12}C izotoplarının ^{13}C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

Oldukça düşük konsantrasyonlarda gözlenen asetik asit (CH_3COOH) ve metil asetat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) oluşumu için;



tepkimleri bilinmektedir. Metil asetat için deney1 ve deney2’de IRMS analizleri sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -31.255‰ ve -30.164‰ dir. Metil asetatın $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil asetat})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})} + 2 \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 3$$

formülüyle hesaplanabilir.

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil asetat})} = ((-1.100) + 2 (-41.005)) / 3 = -27.703\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil asetat})} = ((-1.100) + 2 (-39.049)) / 3 = -26.399\text{‰}$$

Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil asetat})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerlerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ^{12}C izotoplarının ^{13}C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

Asetik asit için deney1 ve deney2’de IRMS analizleri sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -25.146‰ ve -24.031‰ dir. Asetik asitin $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Asetik asit})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 2$$

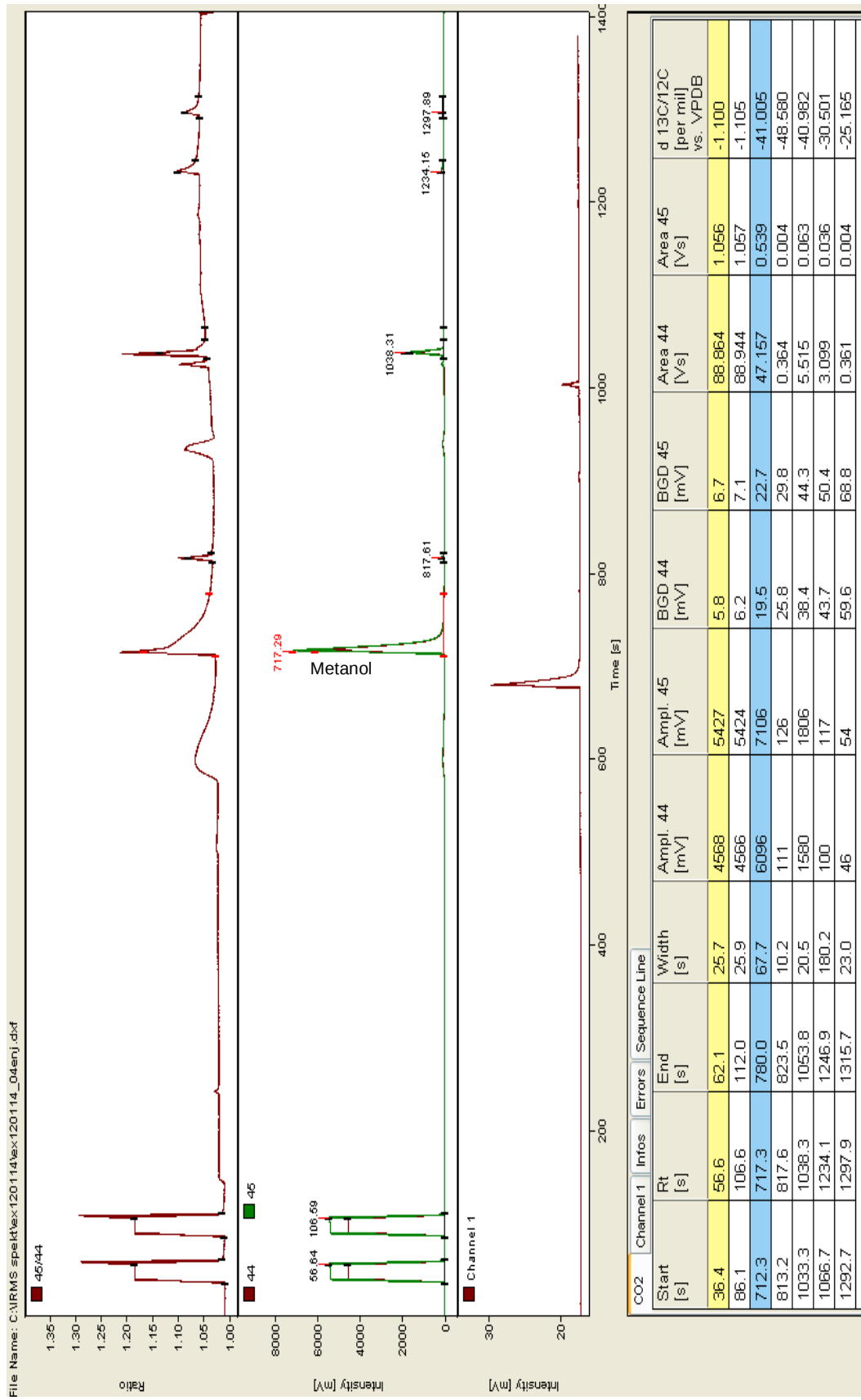
formülüyle hesaplanabilir.

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Asetik asit})} = ((-1.100) + (-41.005)) / 2 = -21.052\text{‰}$$

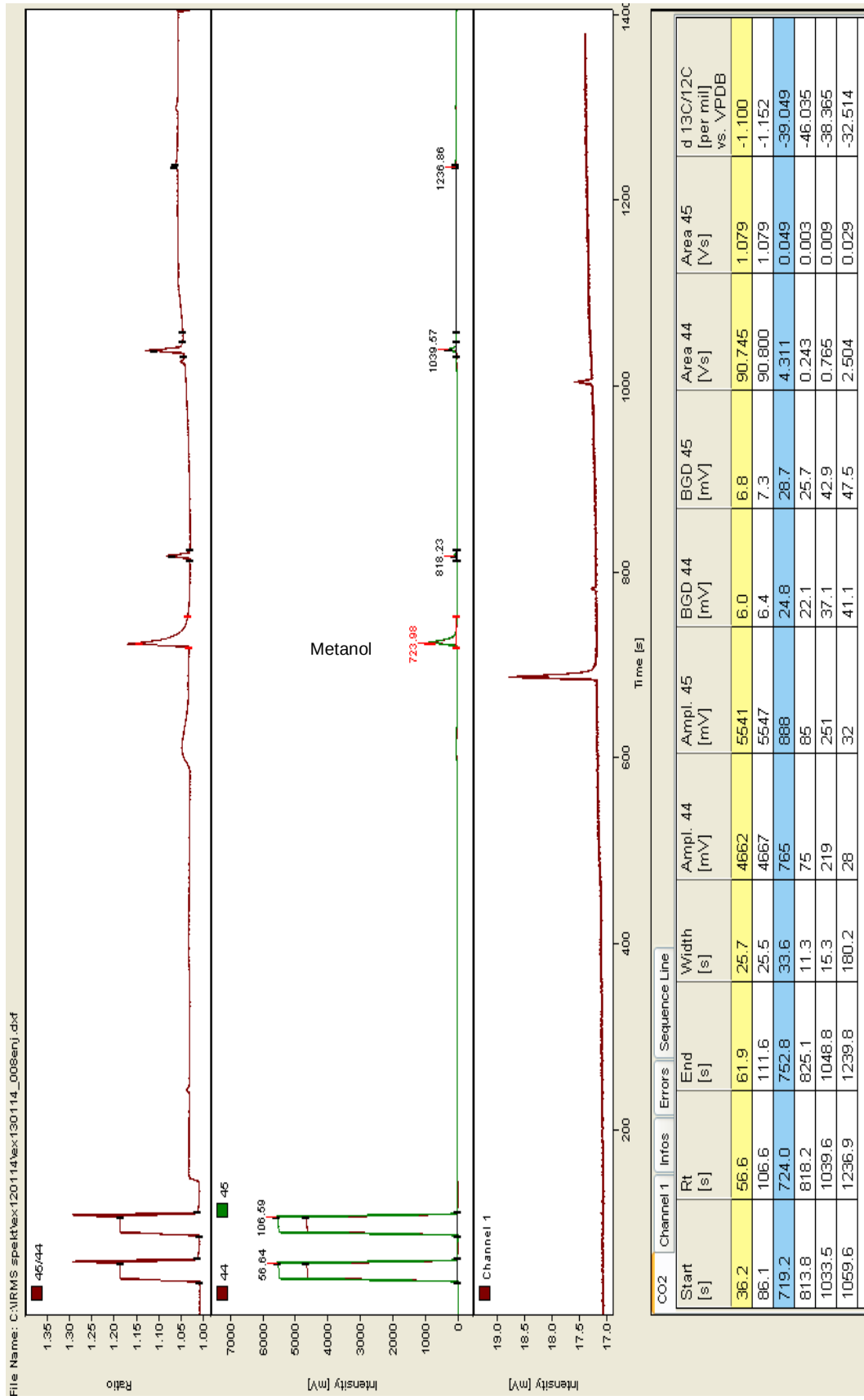
$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Asetik asit})} = ((-1.100) + (-39.049)) / 2 = -20.074\text{‰}$$

Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Asetik asit})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ^{12}C izotoplarının ^{13}C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

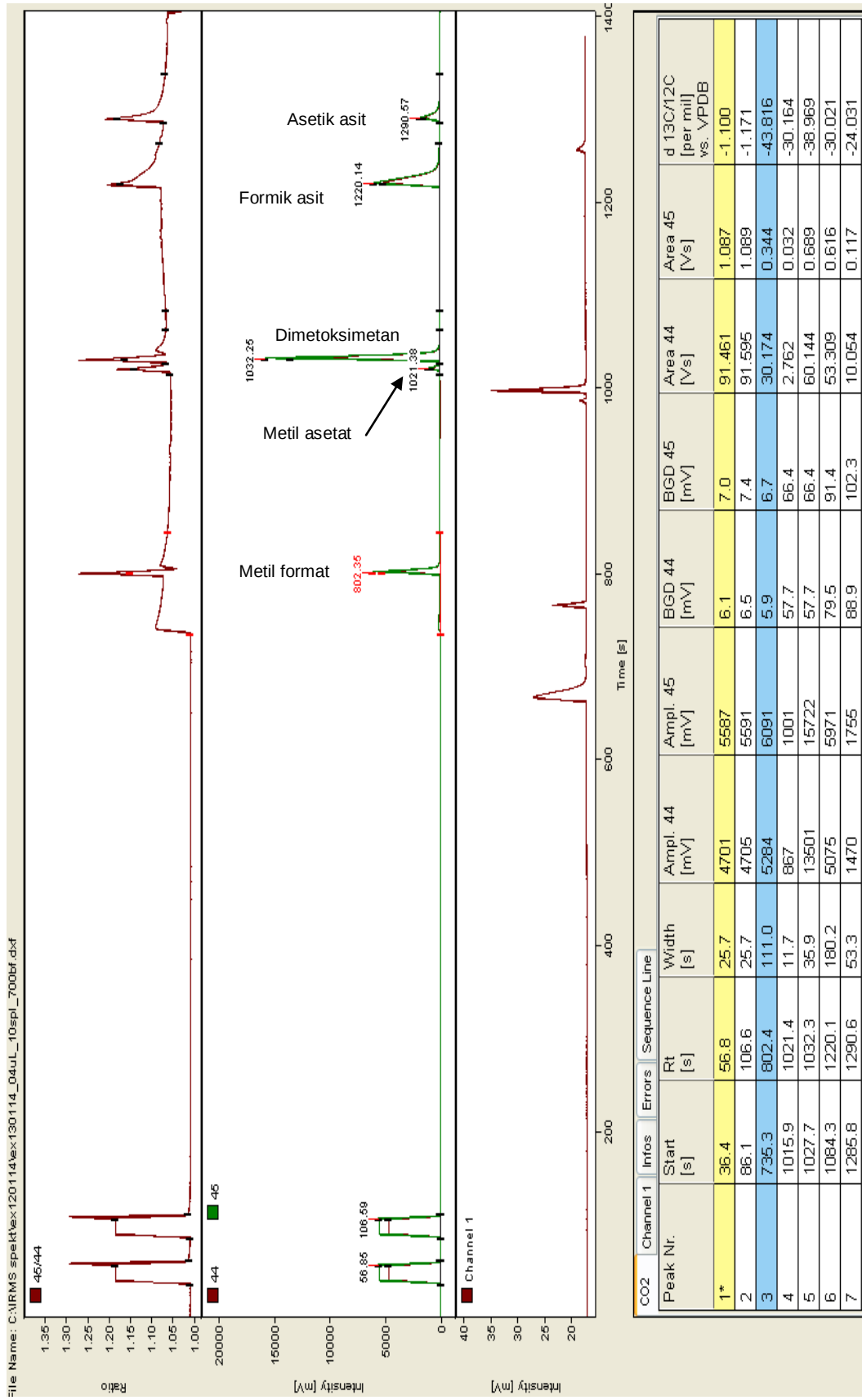
Bölüm 6.1.2 de belirtildiği gibi CO_2 ’in elektrokimyasal indirgenmesi tepkimelerinin çoğunda H_2O indirgenme ürünü olarak gözükmektedir. Çizelge 6.7’de de görüldüğü gibi Deney1 ve deney2 için GCMS ile tayin edilen ürün miktarları artan elektroliz süresiyle birlikte azalmaktadır. H_2O miktarındaki artış ve buna bağlı olarak ürün konsantrasyonlarındaki azalış ekte verilen GCMS kromatogramlarında da görülmektedir (Ek 26, Ek 27).



Şekil 6.29. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu

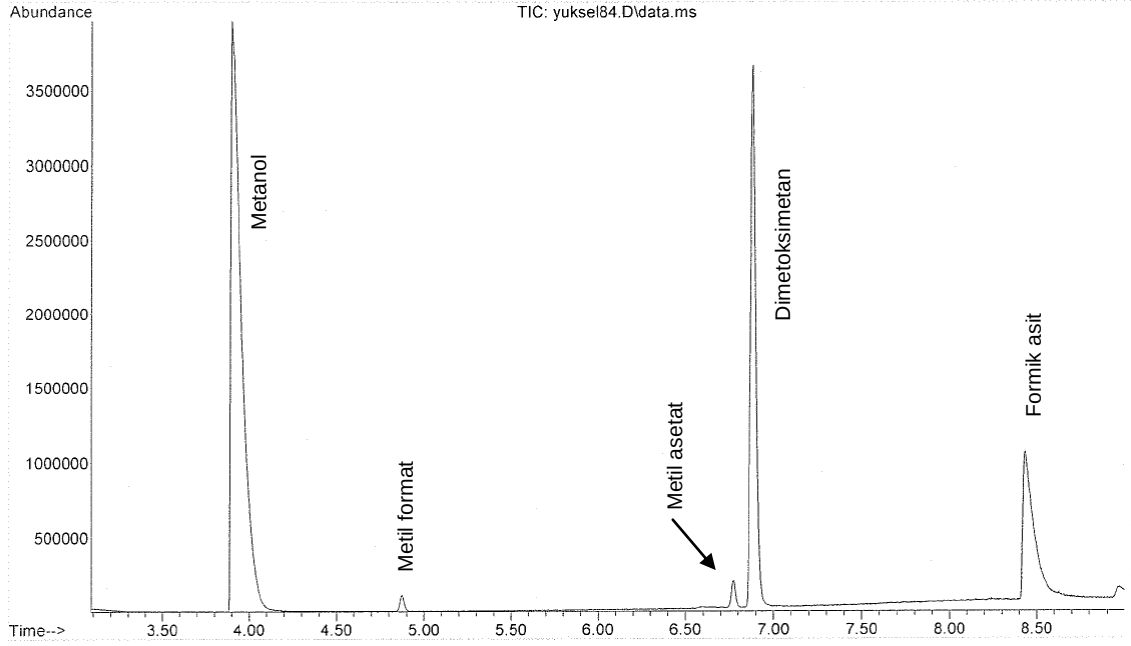


Şekil 6.31. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 25,000 C yük saydıktan sonra alınan örnekğin IRMS spektrumu.



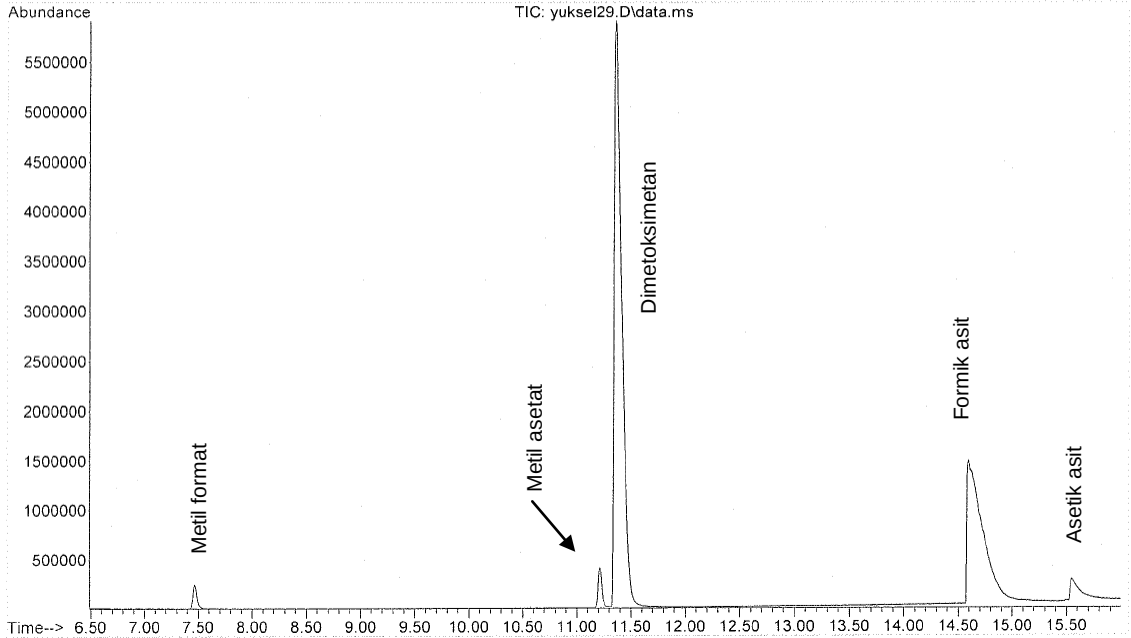
Şekil 6.32. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 25,000 C yük saydıktan sonra alınan örneklerin IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

Sample Name: ex120114_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



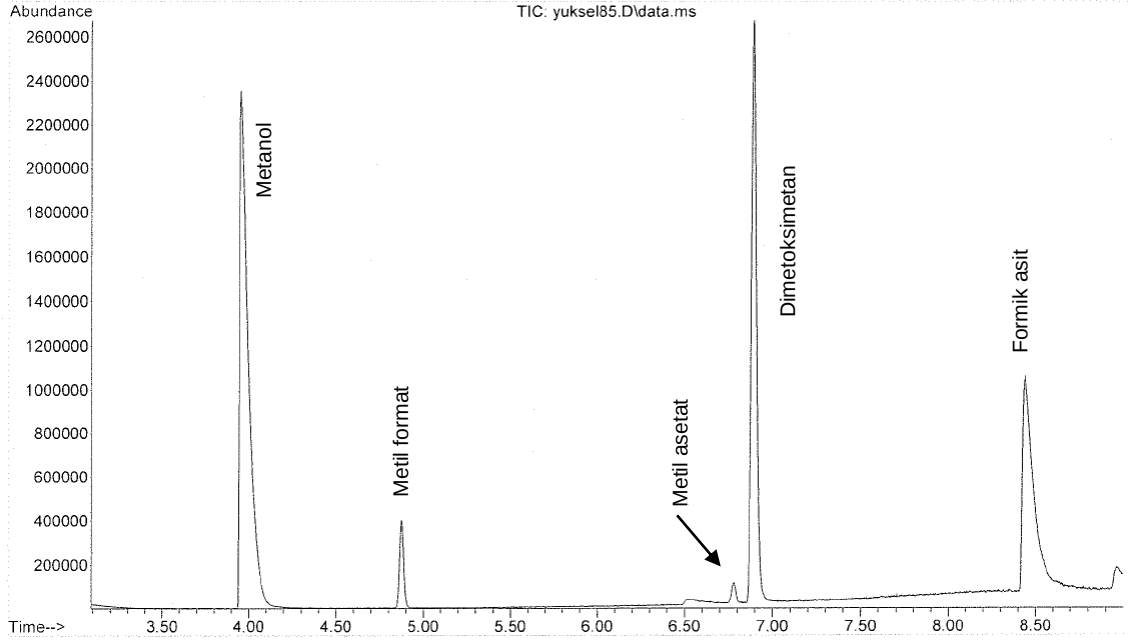
Şekil 6.33. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

Sample Name: ex120114B_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



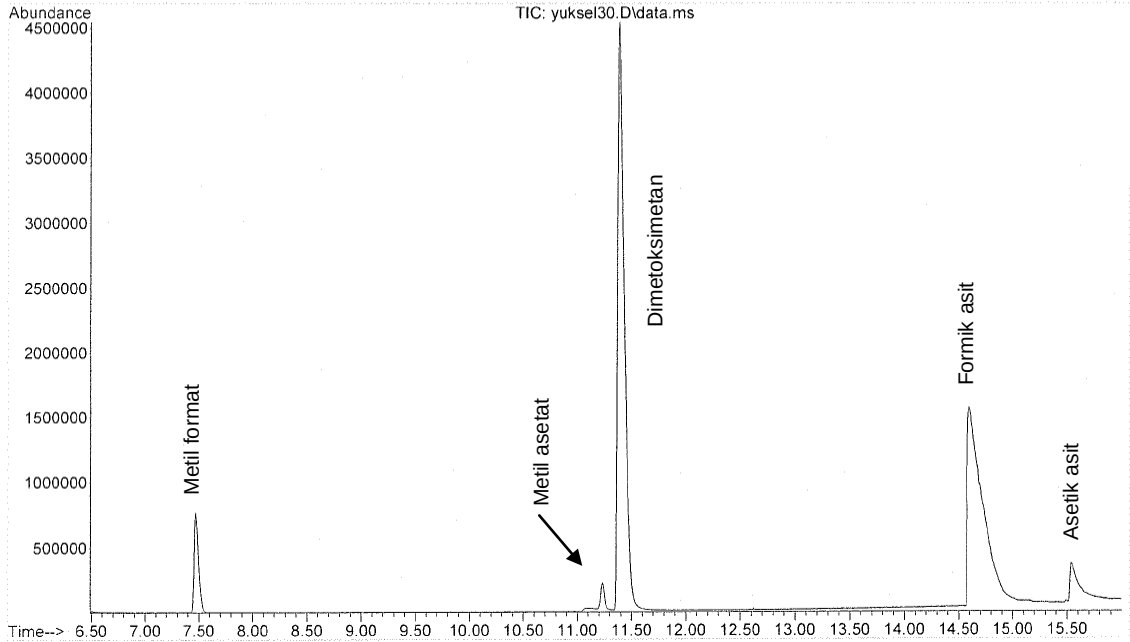
Şekil 6.34. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

Sample Name: ex130114_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.35. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 25,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

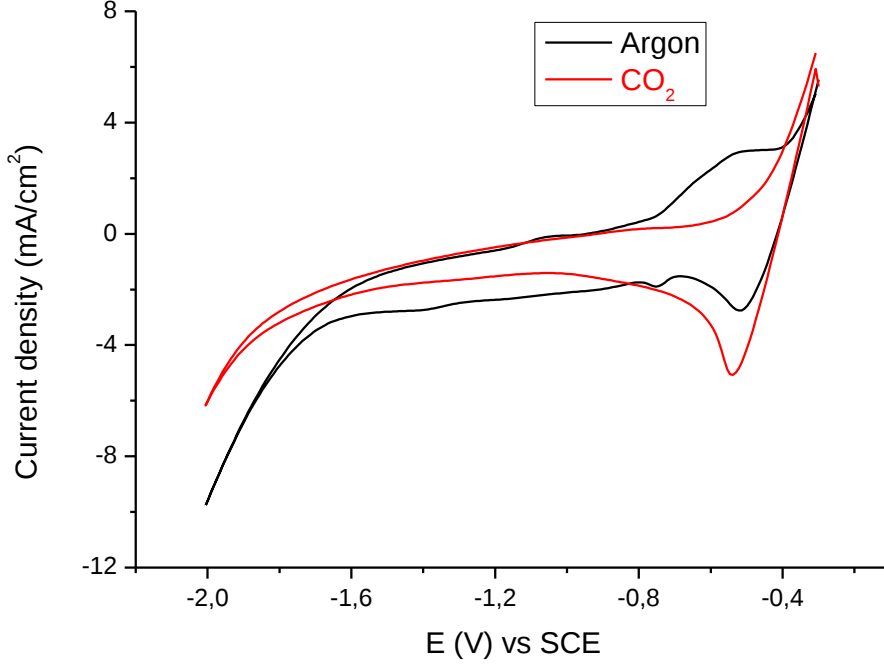
Sample Name: ex130114B_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.36. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 25,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

6.5. CO₂'in Metanol İçerisinde Pb Elektrotta İndirgenmesi

6.5.1. CO₂'in Pb Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları



Şekil 6.37. Pb çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0.3, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 CH₃OH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.1 M NaClO₄, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Şekil 6.37 de gösterilen dönüşümlü voltamogramda argon atmosferinde 0.1 M NaClO₄ %90 CH₃OH ve %10 H₂O çözeltisinde Pb elektrodun -0.8 V ve -0.4 V civarında Pb²⁺ – Pb indirgenme ve yükseltgenmesi gözlenmektedir. Bu yükseltgenme-indirgenme pikleri CO₂ ile doyurulmuş çözeltide kaybolmaktadır ve -0.5 V civarında CO₂'in indirgenmesine ait pik gözlenmektedir. Bu davranış katalitik çevrim üzerinde Pb elektrot yüzeyinde Pb²⁺ – Pb çiftinin etkili olduğunu göstermektedir. Daha katodik gerilimlerde -1.84 V da doymuş CO₂ çözeltisinde akım artışı gözlenirken argon içeren boş çözeltide -1.67 V da indirgenme akımı oluşmakta ve giderek artmaktadır. Argon atmosferi altında alınan dönüşümlü voltamogramda gözlenen akım H₂ oluşumuna aittir. Buna karşılık CO₂ ile doymuş çözeltide H₂ oluşumu bastırılmış ve CO₂ indirgenmesi nedeniyle daha katodik gerilimlere kaymıştır. CO₂ indirgenmesine ait yukarıda verilen tepkimelerde görüldüğü gibi CO₂'in

çok farklı indirgenme ürünlerinin bulunması ve bunların farklı aşırı gerilimlerle oluşması dönüşümlü voltamogramlarda açık indirgenme pikleri şeklinde gözlenmesini engellemektedir. Bu nedenle ancak omuz şeklinde indirgenme pikleri gözlenmekte ve suyun indirgenme gerilimlerinde kaymalar oluşmaktadır. Su içeren çözeltilerde CO₂'in indirgenmesi sırasında suyun indirgenmesinin bastırılması, akımın azaltılması hedeflenir. Pb çalışma elektrodu için farklı potansiyel farkı aralıklarında alınan dönüşümlü voltamogramlar ekte verilmiştir (Ek 28, Ek 29).

6.5.2. CO₂'in Pb Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması

CO₂'in metanol içerisinde Pb elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için 2 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılan çalışmaya ait deney koşulları aşağıda özetlenmiştir;

Anot : Pt elektrot

Anolit : 10 mL (%90 H₂O, %10 CH₃OH, 0.1 M NaClO₄)

Membran : Nafyon NE-450

Katolit : 12 mL (%90 CH₃OH, %10 H₂O, 0.1 M NaClO₄)

Katot : Pb elektrot

Deneye başlamadan önce katolit çözeltisi CO₂ gazı ile doymuş hale getirilmiştir ve deney süresince de sistemden CO₂ gazı geçirilmiştir.

$E \cong 9.4 \text{ V}$ $I \cong 200 \text{ mA}$ $T = 11 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Analizler için hücreden alınan örnekler;

1. örnek (deney1) : Yaklaşık 12,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.
2. örnek (deney2) : Yaklaşık 34,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.

Sistemde yaklaşık 12,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney1) ve yaklaşık 34,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney2) IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir (şekil 6.38 – şekil 6.45) ve sonuçlar çizelge 6.9'de sunulmuştur.

Enjeksiyon	$\delta^{13}\text{C}$	Açıklama	GCMS ile tayin edilen miktar (ppm)
Metanol (başlangıç)	-41.730	Metanol	839
Deney1	-40.402	Metanol	220
	-44.413	Metil format	5
	-38.867	Dimetoksimetan	27
	-27.301	Formik asit	14
Deney2	-36.815	Metanol	163
	-39.118	Metil format	18
	-33.591	Dimetoksimetan	41
	-29.275	Formik asit	49

Çizelge 6.9. Pb Elektrot – Metanol deneyinde IRMS ve GCMS analizlerinden elde edilen sonuçlar.

Başlangıçta metanole ait $\delta^{13}\text{C}=-41.730\%$ iken, deney1’de $\delta^{13}\text{C}=-40.402\%$ ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}=-36.815\%$ olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ değerine sahip CO_2 ’in indirgenmesi sonucunda CH_3OH oluşması ve mevcut CH_3OH ile karışarak $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerini mutlak değer olarak düşürmesidir. Deney1 ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}_{\text{Metanol}}$ değerlerindeki değişime göre oluşan metanol miktarları ve oluşan metanol miktarına göre akım verimleri çizelge 6.10 da verilmiştir.

Deney	Oluşan metanol (%)	Akım verimi (%)
Deney1	3.3	42.0
Deney2	12.1	54.9

Çizelge 6.10. Pb Elektrot – Metanol deneyinde $\delta^{13}\text{C}$ değerindeki değişime göre hücrede oluşan metanol ve bu oluşan metanole göre akım verimi değerleri.

Deney1 ve deney2’de metanol oluşumuna ait akım verimi değerleri sırasıyla %42.0 ve %54.9’dır. CO_2 ’in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu metanol dışında başka ürünler de oluştuğu için çizelge 6.10’de görülen akım verimi değerleri normaldir.

Deney1 ve deney2 analizleri sonucu gözlenen formik asit oluşumlarına ait $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -27.301‰ ve -29.275‰ dir. Bu deneyde de bölüm 6.1.2’de olduğu gibi formik asit sadece CO_2 ’in indirgenmesinden değil, aynı zamanda anodik bölgede platin elektrot üzerinde metanolün yükseltgenmesinden oluşmaktadır. Kullanılan membranın geçirgenliği

nedeniyle anolit ve katolit çözeltileri karışabilmektedir. Formik asitin bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluştuğunu düşünürsek;

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Karbon dioksit})}) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = ((-41.730) + (-1.100)) / 2$$

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} = -21.415\text{‰}$$

olması gerekirdi. Bu değer deney1 ve deney2 örnekleri için yapılan analiz sonuçlarına daha yakındır. Gözlenen fark formik asit oluşumunun tam olarak bire bir oranında CO₂ ve metanolden oluşmamasından kaynaklanmaktadır.

Deney1 ve deney2’de metil format için ölçülen değerler sırasıyla -44.413‰ ve -39.118‰’dir. Bölüm 6.1.2’de olduğu gibi metil format oluşumunun HCO₂H ve CH₃OH üzerinden yürüdüğünü düşünürsek,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})} + \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 2$$

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-27.301) + (-40.402)) / 2 = -33.851\text{‰}$$

$$\text{Deney2 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metil format})} = ((-29.275) + (-36.815)) / 2 = -33.045\text{‰}$$

değerleri hesaplanır. Metanol ve formik asit karışımı sonucu çözeltilerde metil format oluşumunu ön çalışmalarımızda da gözlemlediğimiz için metil formatın elektroliz hücresinde mevcut olan formik asitten ve metanolden oluştuğunu söyleyebiliriz. Ölçülen değerlerin hesaplanan değerlerden daha negatif çıkmasının nedeni ise kinetik izotop etkisi sonucu bu tepkimede ¹²C izotoplarının ¹³C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girmesiyle açıklanabilir.

Dimetoksimetan için deney1 ve deney2’de IRMS analizleri sonucu ölçülen $\delta^{13}\text{C}$ değerleri sırasıyla -38.867‰ ve -33.591‰ dir. Bölüm 6.1.2 de anlatıldığı gibi dimetoksimetan CO₂’in indirgenme ürünü olan formaldehit ve metanolden oluşmaktadır. Dimetoksimetanın $\delta^{13}\text{C}$ değeri teorik olarak,

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = (\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formaldehit})} + 2 \delta^{13}\text{C}_{(\text{Metanol})}) / 3$$

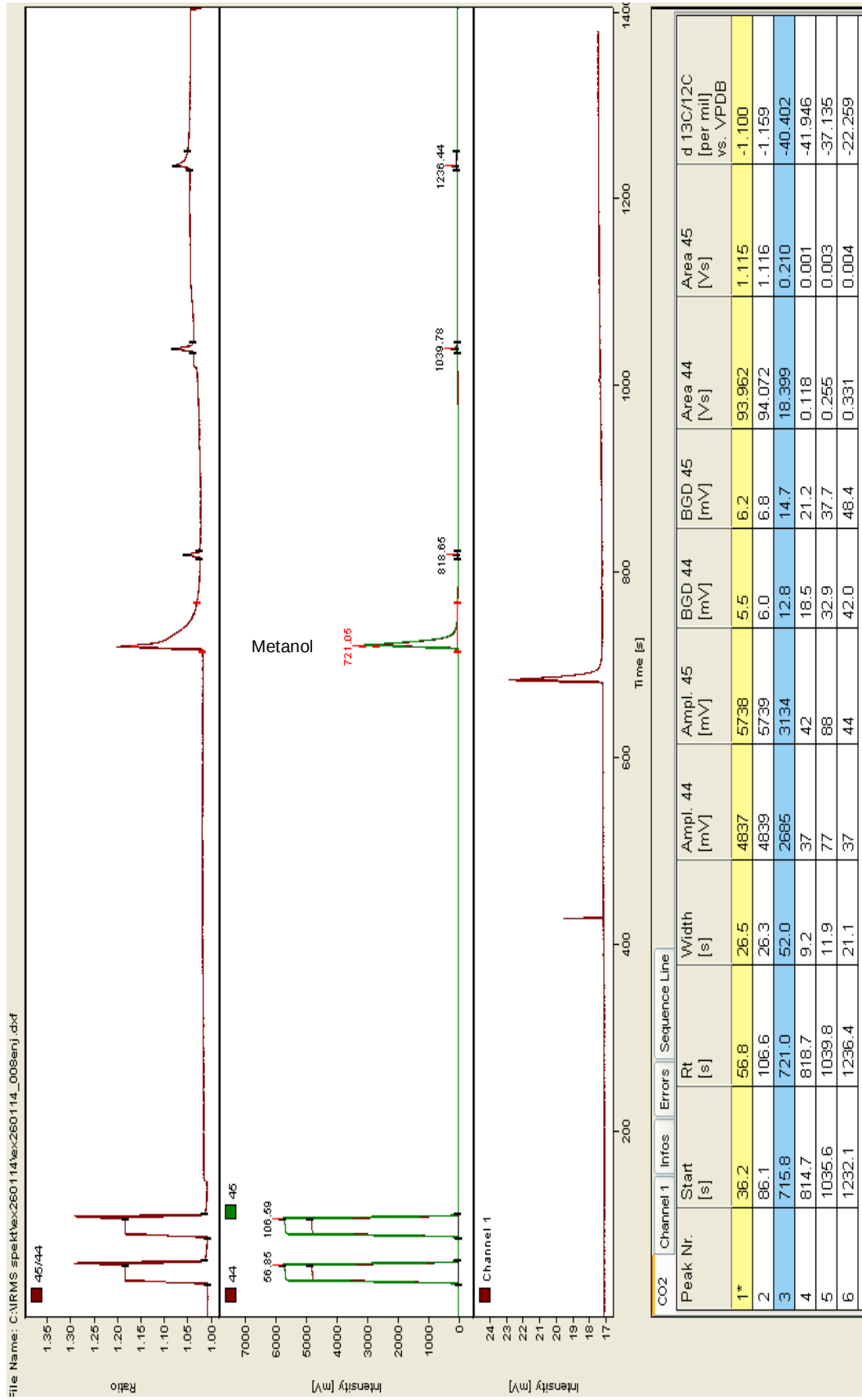
formülüyle hesaplanır.

$$\text{Deney1 için; } \delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-40.402)) / 3 = -27.301\text{‰}$$

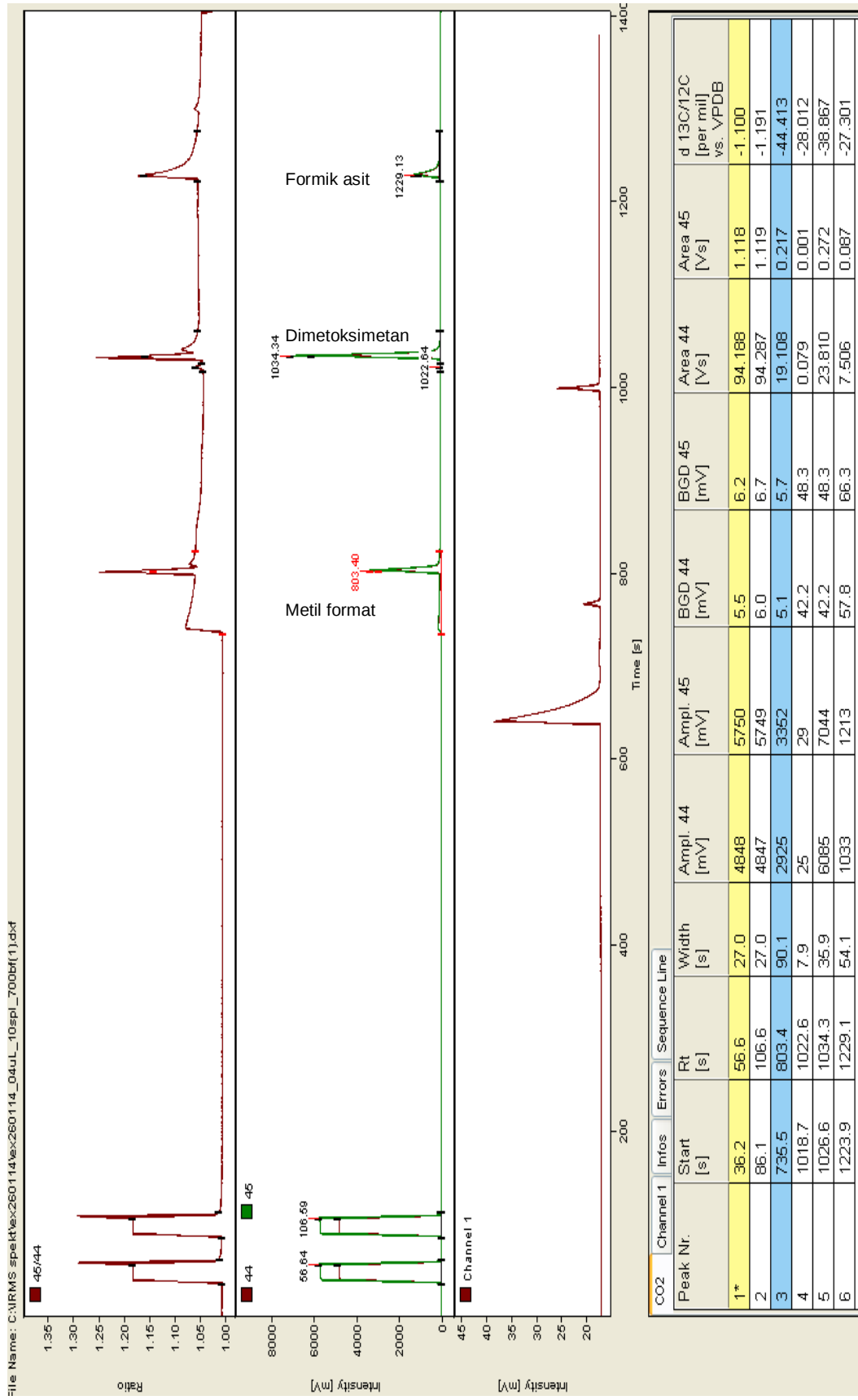
Deney2 için; $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})} = ((-1.100) + 2 (-36.815)) / 3 = -24.910\%$

Hesaplanan ve ölçülen $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Dimetoksimetan})}$ değerleri karşılaştırıldığında ölçülen değerlerin daha negatif olduğu ve bu tepkimede de ^{12}C izotoplarının ^{13}C izotoplarına göre daha kolay tepkimeye girdiği söylenebilir.

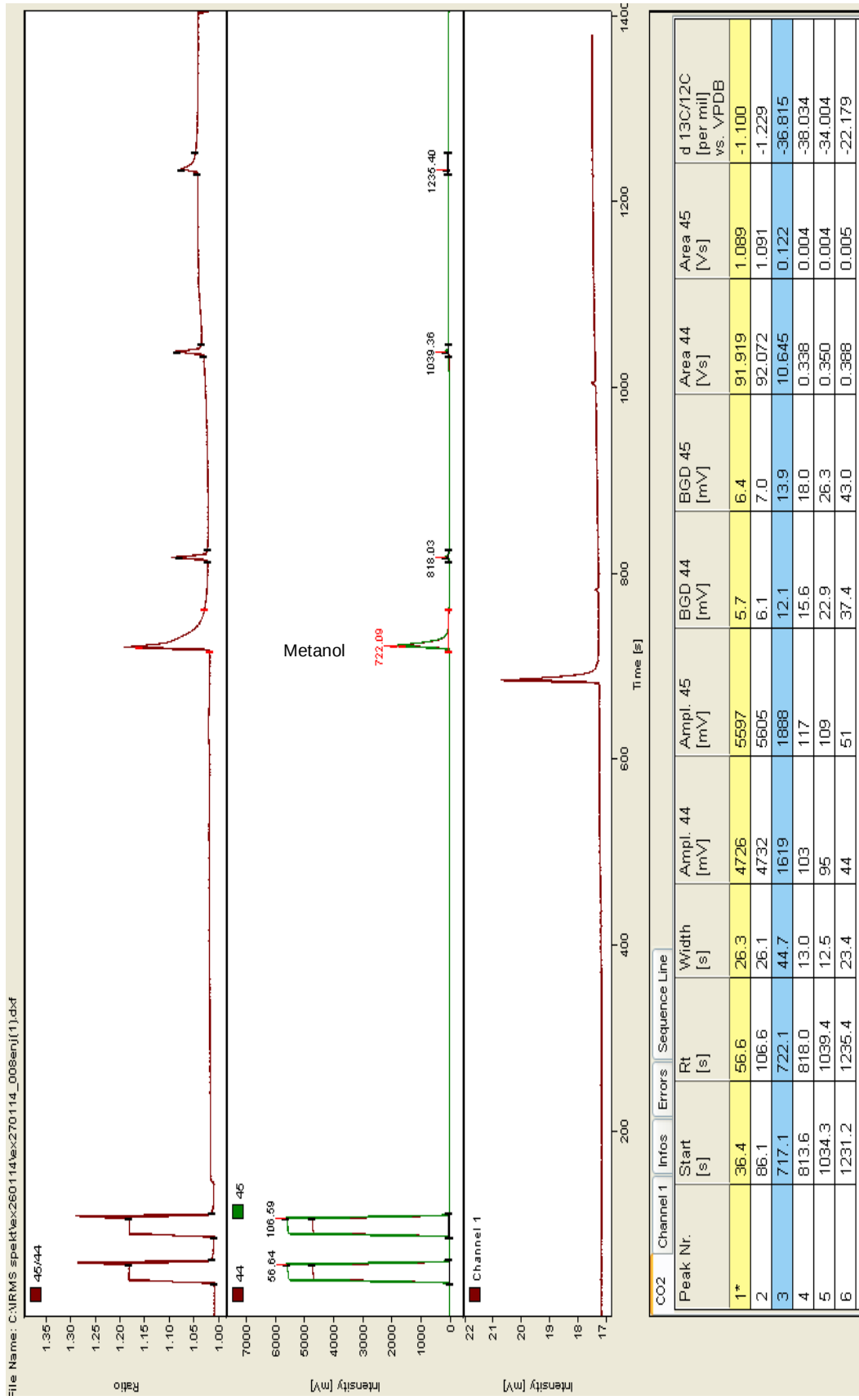
Bölüm 6.1.2 de belirtildiği gibi CO_2 'in elektrokimyasal indirgenmesi tepkimelerinin çoğunda H_2O indirgenme ürünü olarak gözükmektedir. Çizelge 6.9'de de görüldüğü gibi Deney1 ve deney2 için GCMS ile tayin edilen ürün miktarları artan elektroliz süresiyle birlikte azalmaktadır. H_2O miktarındaki artış ve buna bağlı olarak ürün konsantrasyonlarındaki azalış ekte verilen GCMS kromatogramlarında da görülmektedir (Ek 30, Ek 31).



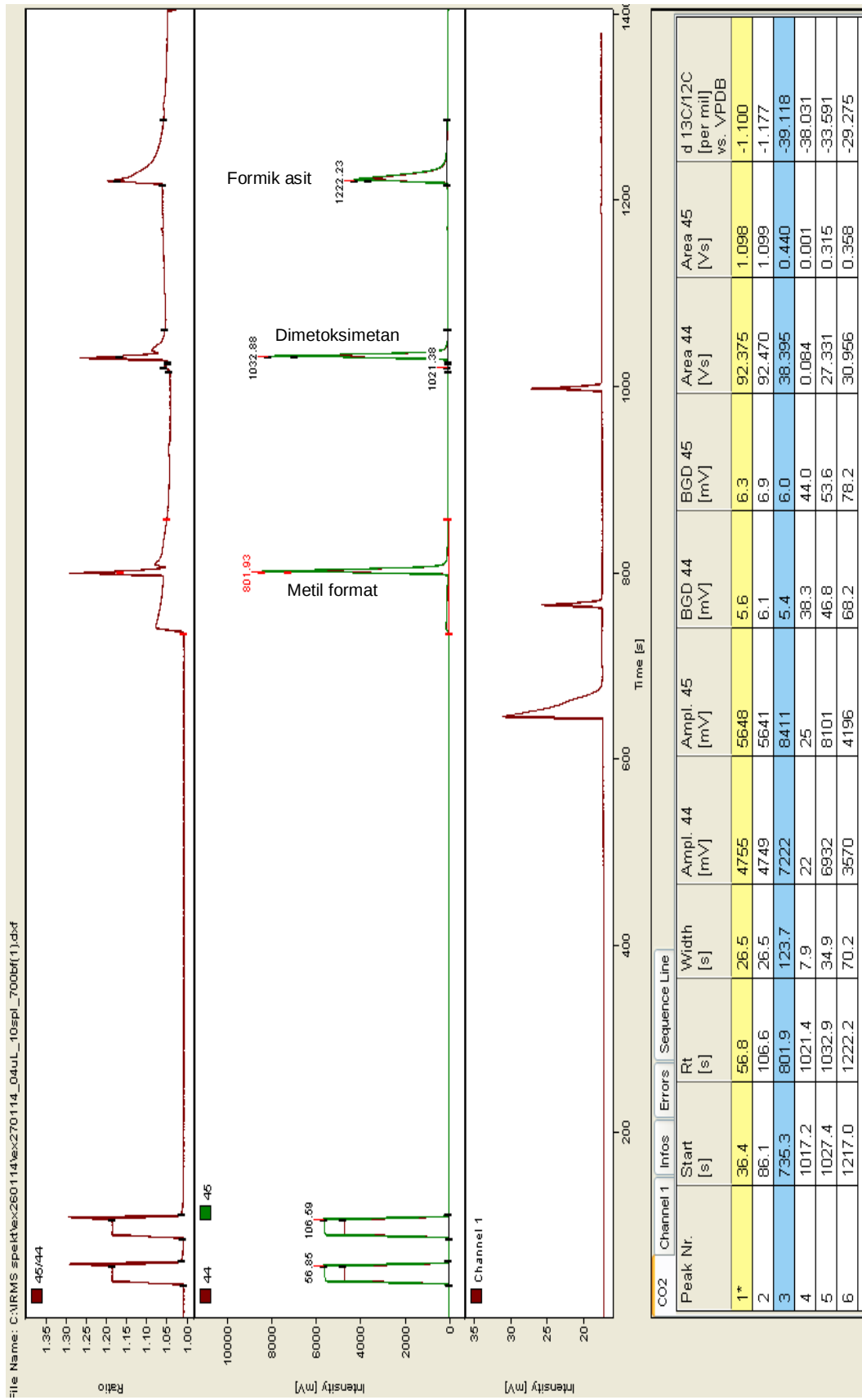
Şekil 6.38. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 12,000 C yük saydıktan sonra alınan örnekğin IRMS spektrumu.



Şekil 6.39. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 12,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

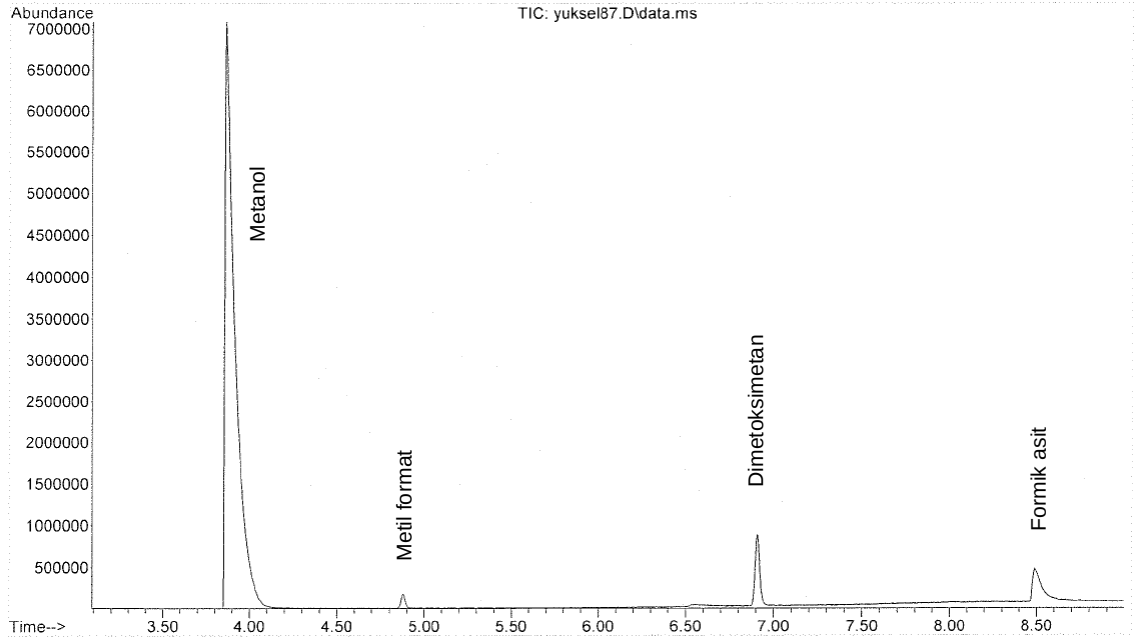


Şekil 6.40. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 34,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.



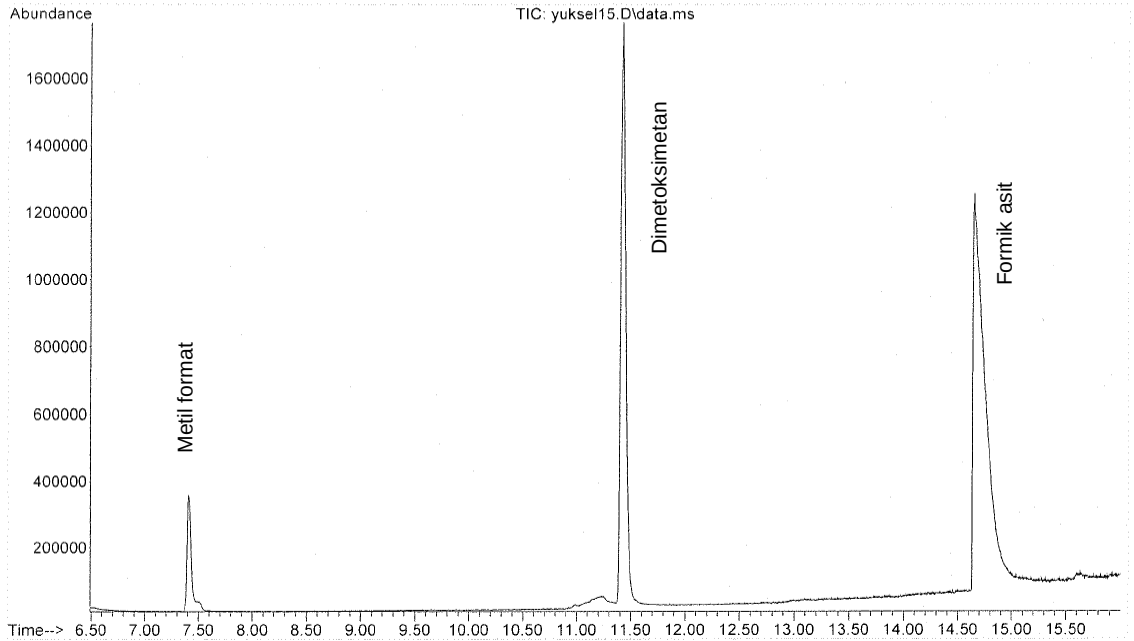
Şekil 6.41. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 34,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan spektrum).

Sample Name: ex260114_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



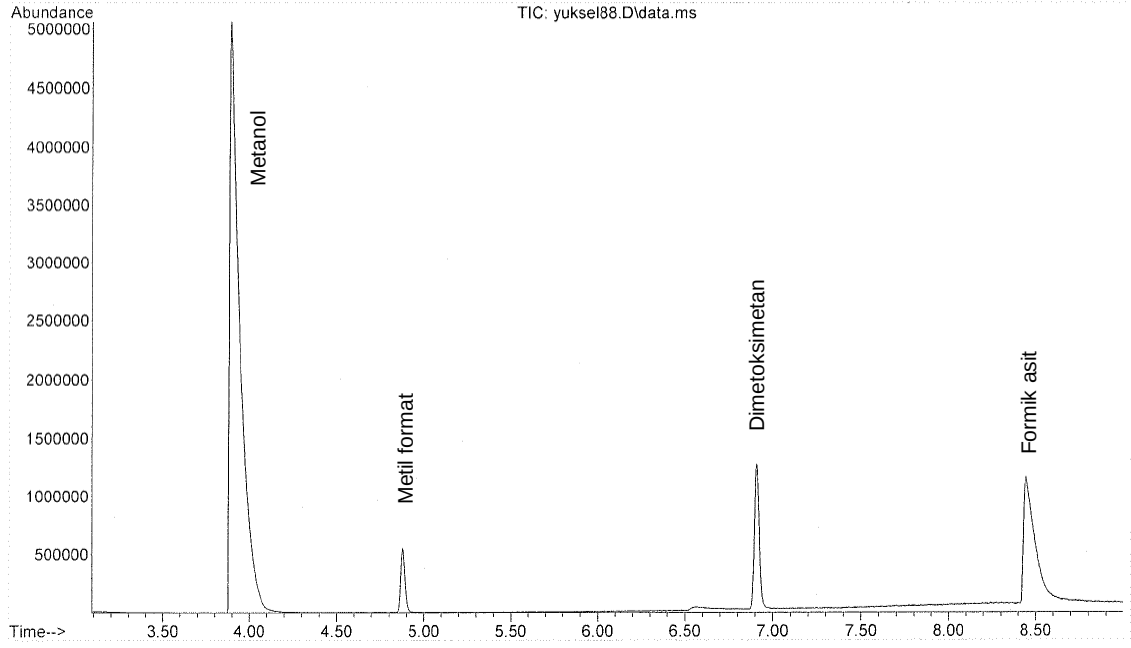
Şekil 6.42. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 12,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

Sample Name: ex260114_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



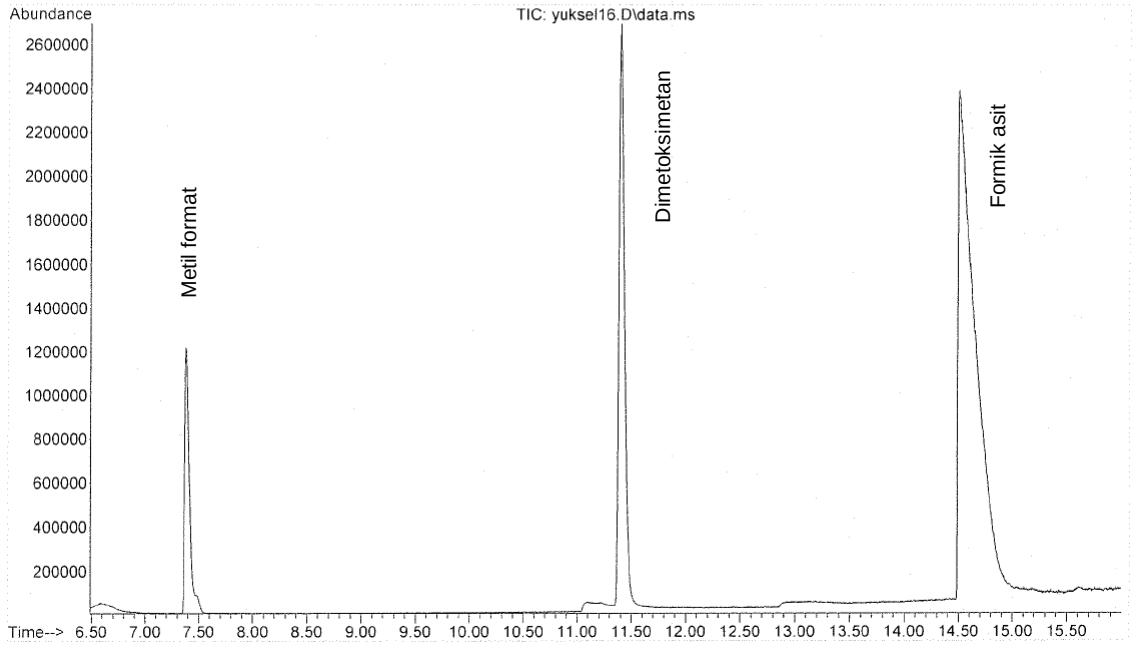
Şekil 6.43. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 12,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayrıldıktan sonra alınan kromatogram).

Sample Name: ex270114_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.44. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 34,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

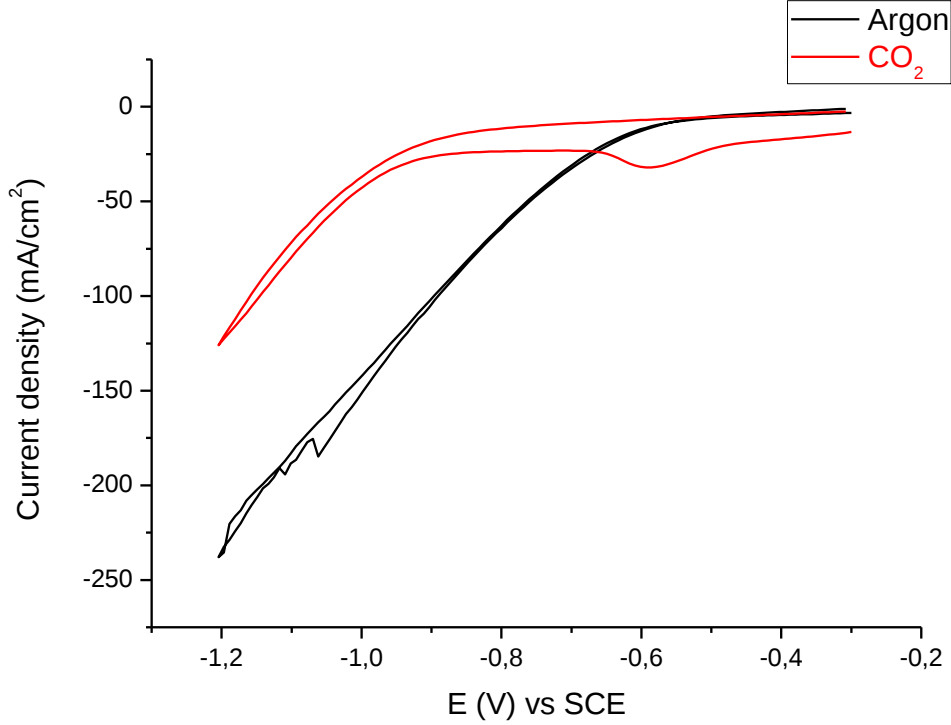
Sample Name: ex270114_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.45. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 34,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Metanol kolondan ayırdıktan sonra alınan kromatogram).

6.6. CO₂'in Formik Asit İçerisinde Cu Elektrotta İndirgenmesi

6.6.1. CO₂'in Cu Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları



Şekil 6.46. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki formik asit (—) ve formik asit içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0.3, -1.2) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 HCOOH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.2 M KCOOH, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Şekil 6.46 da gösterilen dönüşümlü voltamogramda argon atmosferinde 0.2 M KCOOH %90 HCOOH ve %10 H₂O çözeltisinde Cu elektrodun üzerinde -0.5 V' dan itibaren hidrojen oluşumu nedeniyle bir akım artışı gözlenmektedir. Doymuş CO₂ içeren çözeltide ise -0.6 V civarında CO₂'in indirgenmesine ait pik gözlenirken H₂ oluşumu daha katodik gerilimlerde başlamakta ve giderek akım artmaktadır. Daha negatif gerilimlerde (> -1.0 V) aşırı hidrojen oluşumu nedeniyle dönüşümlü voltamogramda bozulmalar gözlenmektedir. Diğer yandan CO₂ ile doyurulmuş çözeltide H₂ oluşumuna ait akım azalmakta ve CO₂'in indirgenmesi nedeniyle bastırılmaktadır. Su içeren çözeltide CO₂'in indirgenmesi sırasında suyun indirgenmesinin bastırılması, akımın azaltılması hedeflenir. Cu çalışma elektrodu için farklı potansiyel farkı aralıklarında alınan dönüşümlü voltamogramlar ekte verilmiştir (Ek 32- Ek 35).

6.6.2. CO₂'in Cu Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması

CO₂'in formik asit içerisinde Cu elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için 2 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılan çalışmaya ait deney koşulları aşağıda özetlenmiştir;

Anot : Pt elektrot

Anolit : 7 mL (%90 H₂O, %10 HCOOH, 0.2 M KCOOH)

Membran : Nafyon NE-450

Katolit : 10 mL (%90 HCOOH, %10 H₂O, 0.2 M KCOOH)

Katot : Sarmal Cu elektrot

Deneye başlamadan önce katolit çözeltisi CO₂ gazı ile doymun hale getirilmiştir ve deney süresince de sistemden CO₂ gazı geçirilmiştir.

$E \cong 15.5 \text{ V}$ $I \cong 50 \text{ mA}$ $T = 15^\circ\text{C}$

Analizler için hücreden alınan örnekler;

1. örnek (Deney1) : Yaklaşık 26,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.
2. örnek (Deney2) : Yaklaşık 52,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.

Sistemde yaklaşık 12,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney1) ve yaklaşık 34,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney2) IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir (şekil 6.38 – şekil 6.45) ve sonuçlar çizelge 6.11’de sunulmuştur.

Enjeksiyon	$\delta^{13}\text{C}$	Açıklama	GCMS ile tayin edilen miktar (ppm)
Formik asit (başlangıç)	-22.169	Formik asit	1793
Deney1	-15.314	Formik asit	418
Deney2	-9.361	Formik asit	53

Çizelge 6.11. Cu Elektrot – Formik asit deneyinde IRMS ve GCMS analizlerinden elde edilen sonuçlar.

Başlangıçta formik asite ait $\delta^{13}\text{C}=-22.169\%$ iken, deney1’de $\delta^{13}\text{C}=-15.314\%$ ve deney2’de de $\delta^{13}\text{C}=-9.361\%$ olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ değerine sahip CO₂'in indirgenmesi sonucunda HCOOH oluşması ve mevcut HCOOH ile karışarak

$\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})}$ değerini mutlak değer olarak düşürmesidir. Deney1 ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})}$ değerlerindeki değişime göre oluşan formik asit miktarları ve oluşan formik asit miktarına göre akım verimleri çizelge 6.12 da verilmiştir.

Deney	Oluşan formik asit (%)	Akım verimi (%)
Deney1	32.5	56.5
Deney2	60.8	52.7

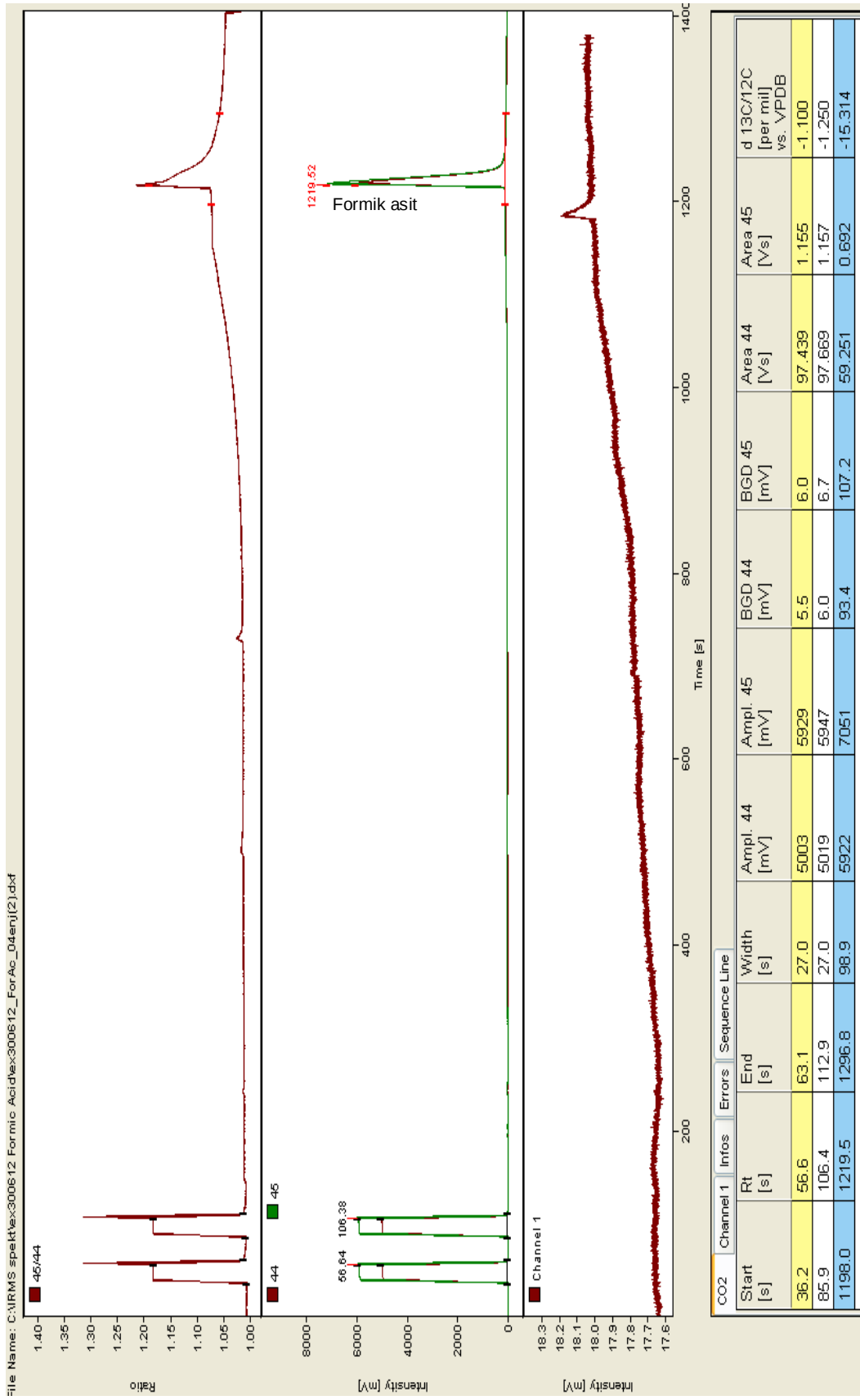
Çizelge 6.12. Cu Elektrot – Formik asit deneyinde $\delta^{13}\text{C}$ değerindeki değişime göre hücrede oluşan formik asit ve bu oluşan formik asite göre akım verimi değerleri.

Deney1 ve deney2’de formik asit oluşumuna ait akım verimi değerleri sırasıyla %56.5 ve %52.7’dır. CO_2 ’in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu formik asit dışında başka ürünler (H_2 , CH_4 , CO gibi ürünler) de oluştuğu için çizelge 6.12’de görülen akım verimi değerleri normaldir.

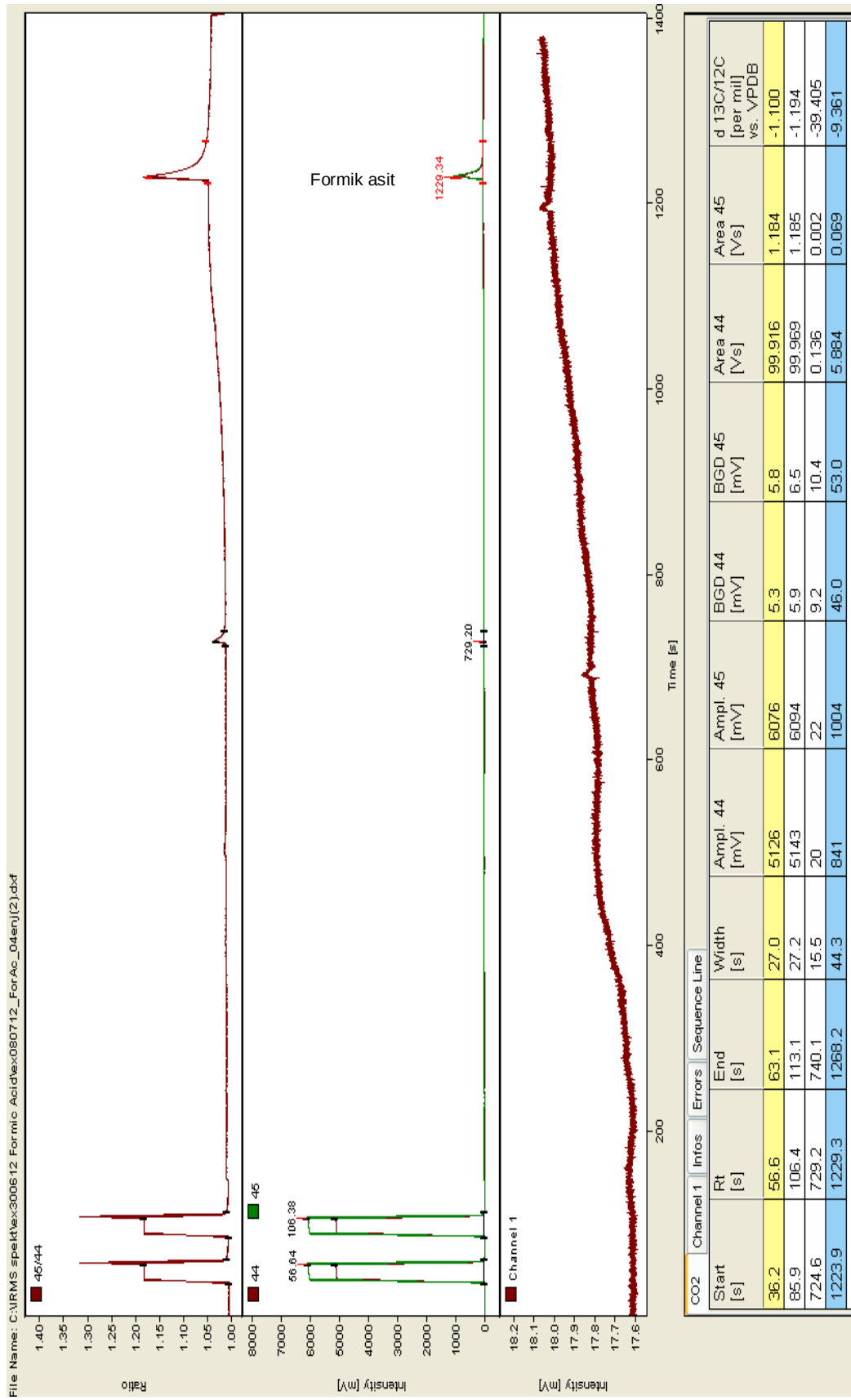
CO_2 ’in formik asit içerisinde Cu elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için yapılan bu çalışmada elde edilen elektroliz ürün çözeltilerinin analizleri sonucunda çözeltide HCOOH ve H_2O ’dan başka ürün gözlenmemiştir. Elektroliz süresi uzadıkça elektroliz hücresinde oluşan H_2O miktarı artmaktadır. Aşağıda tepkimeleri incelediğimizde;



CO_2 ’in indirgenmesi sonucu oluşan CH_4 ve CO gibi gaz ürünler sistemde ayrılır ve oluşan H_2O nedeniyle ölçülen formik asit konsantrasyonu düşer (Ek 36, Ek 37).

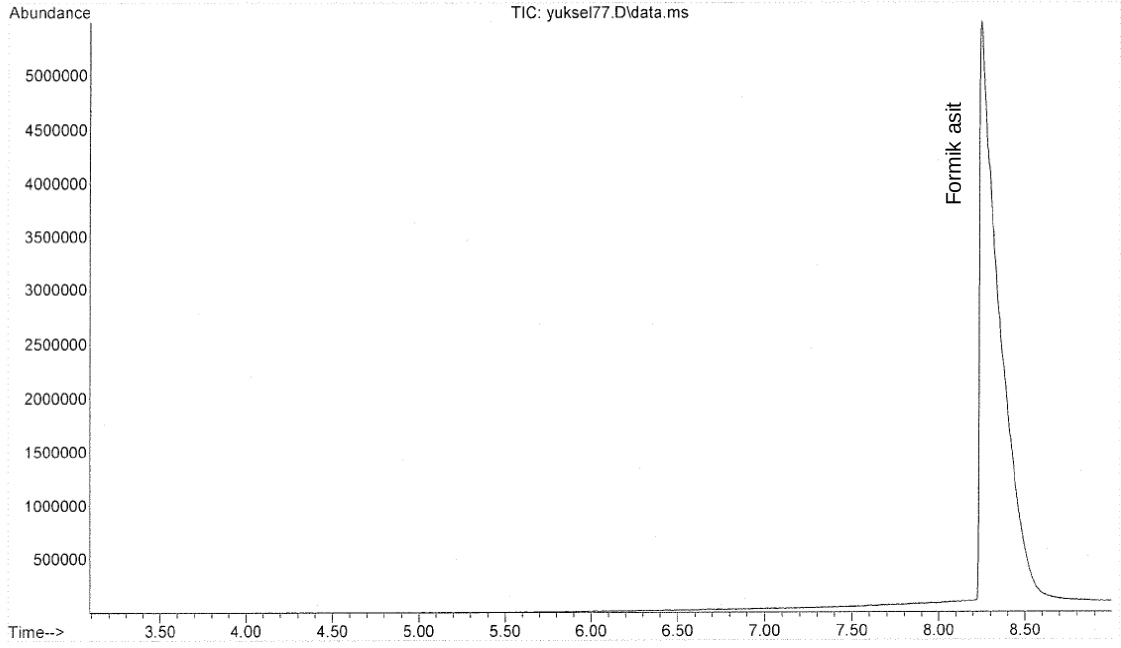


Şekil 6.47. Cu Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 26,000 C yük saydıktan sonra alınan örnekğin IRMS spektrumu.



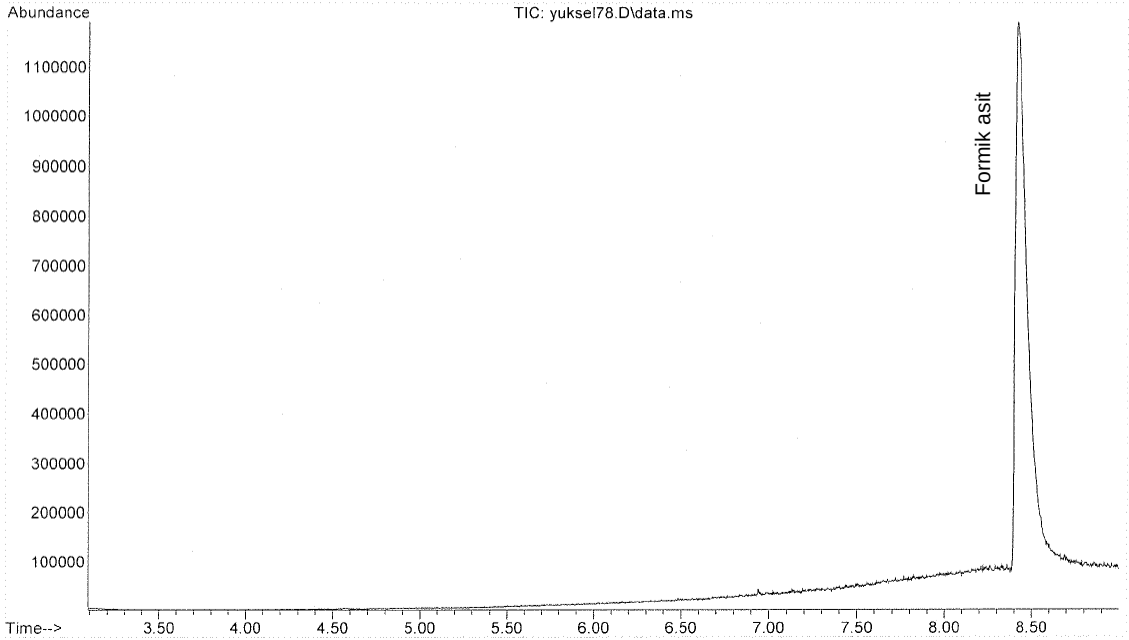
Şekil 6.48. Cu Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 52,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.

Sample Name: ex3006_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.49. Cu Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 26,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

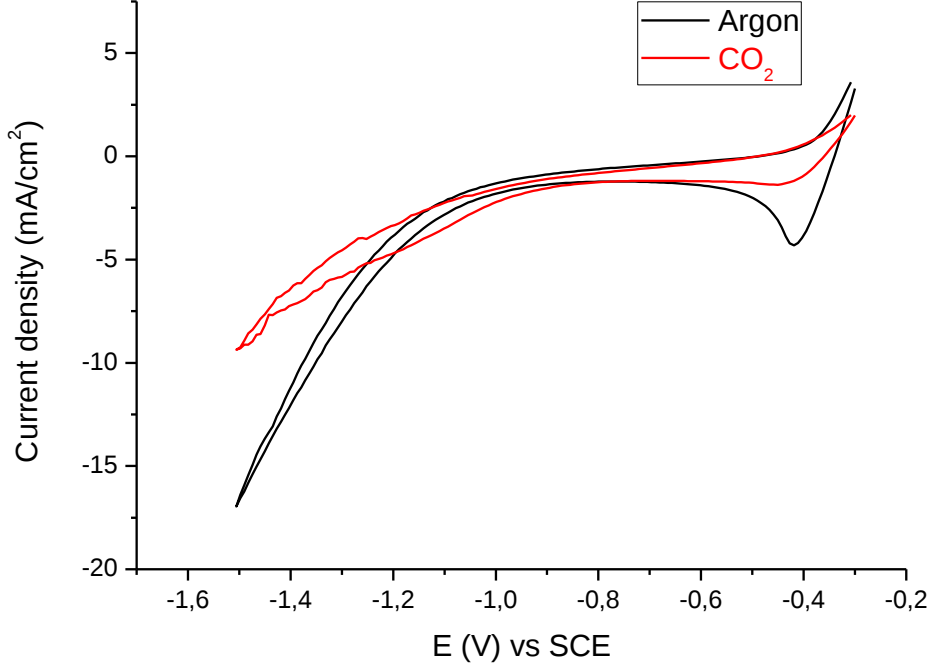
Sample Name: ex080712_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.50. Cu Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 52,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

6.7. CO₂'in Formik Asit İçerisinde Pb Elektrotta İndirgenmesi

6.7.1. CO₂'in Pb Elektrotta Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları



Şekil 6.51. Pb çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki formik asit (—) ve formik asit içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0,3, -1,5) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 HCOOH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0,2 M KCOOH, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Şekil 6.51 de gösterilen dönüşümlü voltamogramda argon atmosferinde 0,2 M KCOOH %90 CH₃OH ve %10 H₂O çözeltisinde Pb elektrodun -0,5 V ve -0,3 V civarında PbO – Pb indirgenme ve yükseltgenmesi gözlenmektedir. Bu yükseltgenme-indirgenme pikleri CO₂ ile doyurulmuş çözeltide kaybolmaktadır. Bu davranış katalitik çevrim üzerinde Pb elektrot yüzeyinde Pb²⁺ – Pb çiftinin etkili olduğunu göstermektedir. Daha katodik gerilimlerde -0,91 V da doymuş CO₂ çözeltisinde akım artışı gözlenirken argon içeren boş çözeltide -1,1 V da indirgenme akımı oluşmakta ve giderek artmaktadır. Argon atmosferi altında alınan dönüşümlü voltamogramda gözlenen akım H₂ oluşumuna aittir. Buna karşılık 200 mV daha düşük gerilimlerde gözlenen indirgenme akımı CO₂'in indirgenmesiyle ilişkilidir. Pb çalışma elektrodu için farklı potansiyel farkı aralıklarında alınan dönüşümlü voltamogramlar ekte verilmiştir (Ek 38, Ek 39).

6.7.2. CO₂'in Pb Elektrotta İndirgenme Ürünlerinin Tanımlanması

CO₂'in formik asit içerisinde Pb elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için 2 elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılan çalışmaya ait deney koşulları aşağıda özetlenmiştir;

Anot : Pt elektrot

Anolit : 10 mL (%90 H₂O, %10 HCOOH, 0.2 M KCOOH)

Membran : Nafyon NE-450

Katolit : 12 mL (%90 HCOOH, %10 H₂O, 0.2 M KCOOH)

Katot : Pb elektrot

Deneye başlamadan önce katolit çözeltisi CO₂ gazı ile doymun hale getirilmiştir ve deney süresince de sistemden CO₂ gazı geçirilmiştir.

$E \cong 9.1 \text{ V}$ $I \cong 120 \text{ mA}$ $T = 12^\circ\text{C}$

Analizler için hücreden alınan örnekler;

1. örnek (deney1) : Yaklaşık 10,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.
2. örnek (deney2) : Yaklaşık 19,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.
3. örnek (deney3) : Yaklaşık 27,000 C yük sayıldıktan sonra katolit çözeltiden alındı.

Sistemde yaklaşık 10,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney1), yaklaşık 19,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney2) ve yaklaşık 27,000 C yük saydıktan sonra alınan örnek (deney3) IRMS ve GCMS yöntemleriyle analiz edilmiştir (şekil 6.52 – şekil 6.57) ve sonuçlar çizelge 6.13'de sunulmuştur.

Enjeksiyon	$\delta^{13}\text{C}$	Açıklama	GCMS ile tayin edilen miktar (ppm)
Formik asit (başlangıç)	-22.169	Formik asit	2806
Deney1	-20.253	Formik asit	2660
Deney2	-19.060	Formik asit	2464
Deney3	-18.383	Formik asit	2403

Çizelge 6.13. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde IRMS ve GCMS analizlerinden elde edilen sonuçlar.

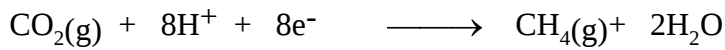
Başlangıçta formik asite ait $\delta^{13}\text{C}=-22.169\%$ iken, deney1’de $\delta^{13}\text{C}=-20.253\%$, deney2’de $\delta^{13}\text{C}=-19.060\%$ ve deney3’de de $\delta^{13}\text{C}=-18.383\%$ olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ değerine sahip CO_2 ’in indirgenmesi sonucunda HCOOH oluşması ve mevcut HCOOH ile karışarak $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})}$ değerini mutlak değer olarak düşürmesidir. Deney1 ve deney2’de $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})}$ değerlerindeki değişime göre oluşan formik asit miktarları ve oluşan formik asit miktarına göre akım verimleri çizelge 6.14 da verilmiştir.

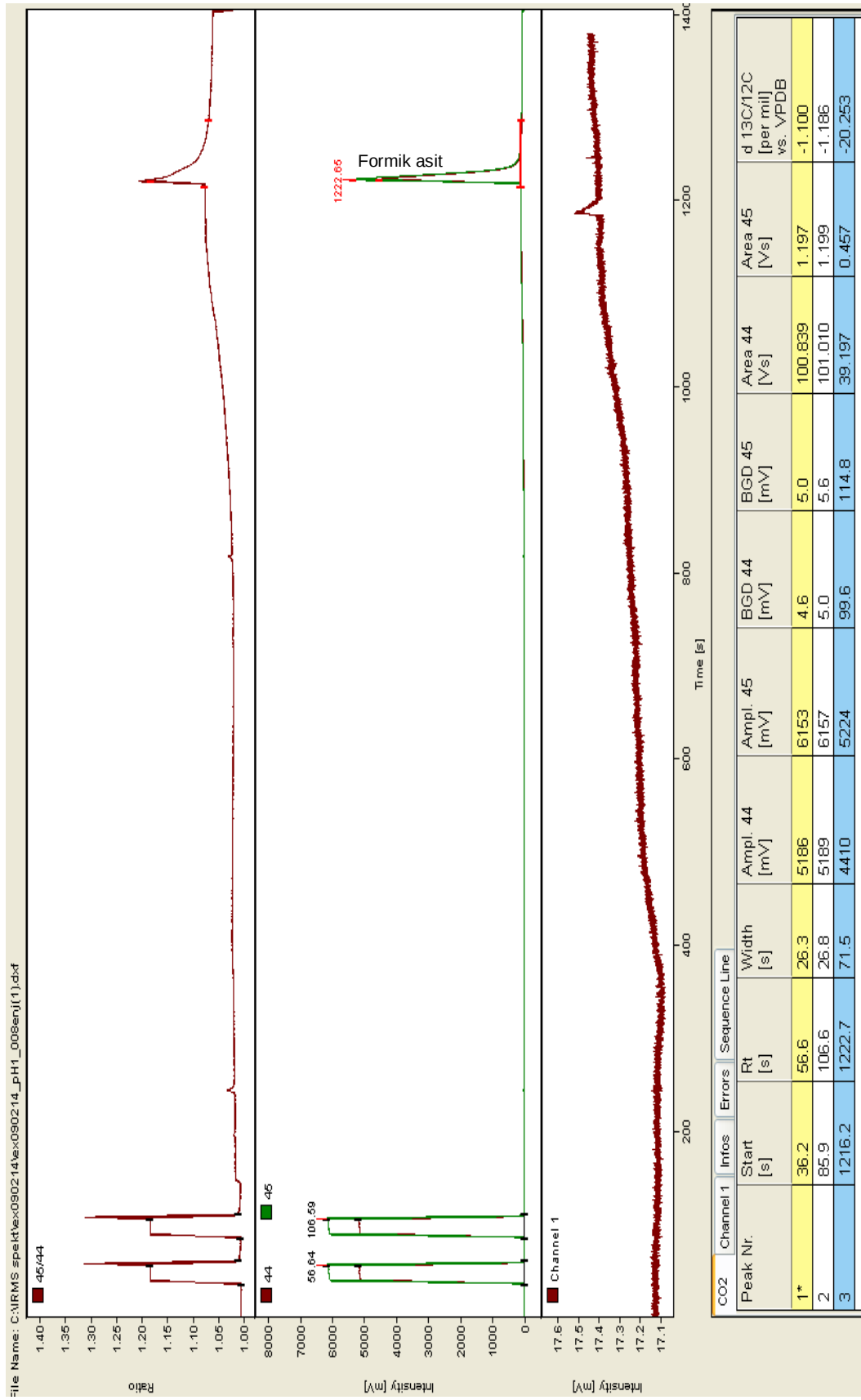
Deney	Oluşan formik asit (%)	Akım verimi (%)
Deney1	4.0	49.2
Deney2	14.8	42.0
Deney3	18.0	36.0

Çizelge 6.14. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde $\delta^{13}\text{C}$ değerindeki değişime göre hücrede oluşan metanol ve bu oluşan metanole göre akım verimi değerleri.

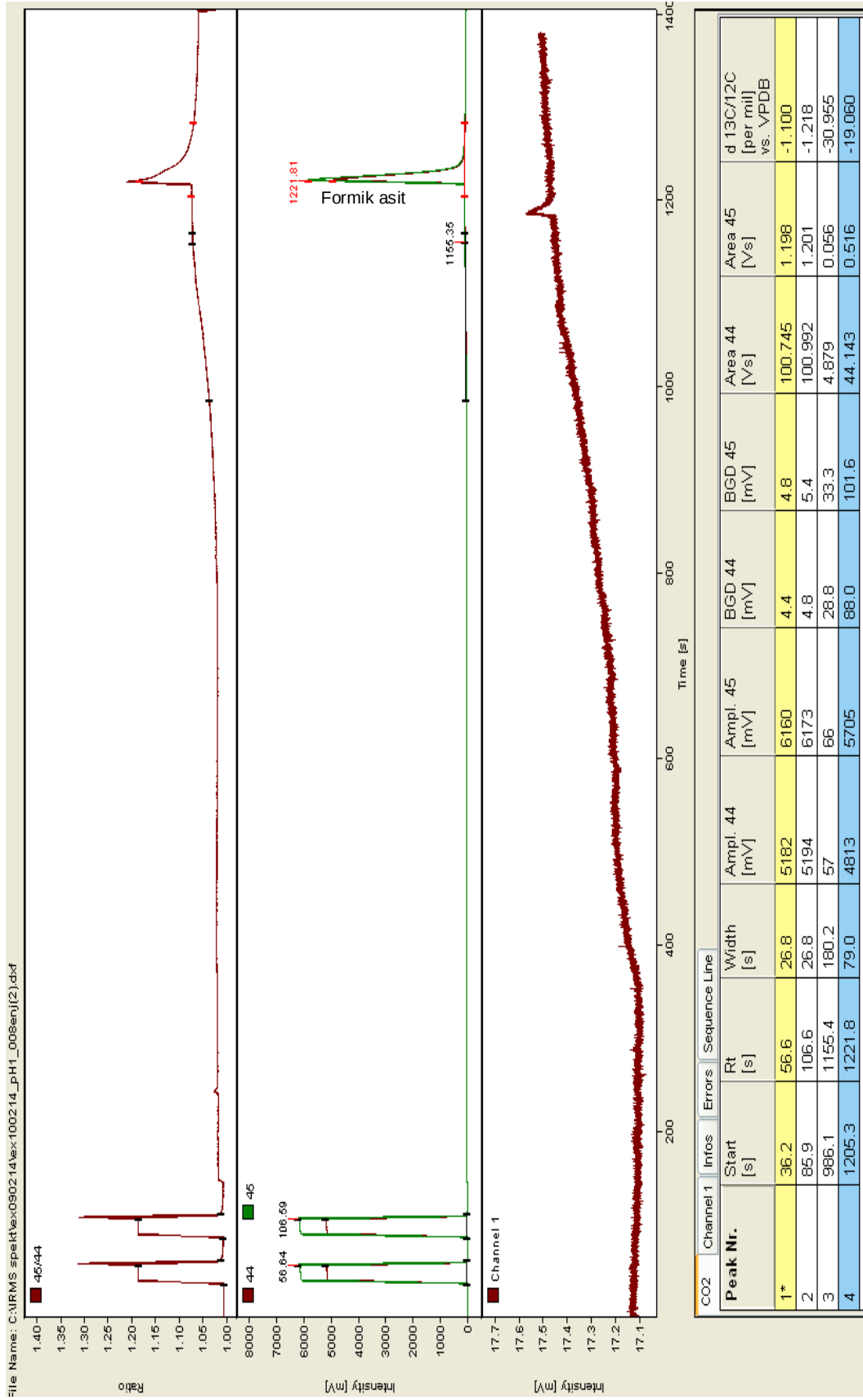
Deney1, deney2 ve deney3’te formik asit oluşumuna ait akım verimi değerleri sırasıyla %49.2, %42.0 ve %36.0’dır. CO_2 ’in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu formik asit dışında başka ürünler (H_2 , CH_4 , CO gibi ürünler) de oluştuğu için çizelge 6.14’de görülen akım verimi değerleri normaldir.

CO_2 ’in formik asit içerisinde Pb elektrotta elektroindirgenme ürünlerinin tanımlanması için yapılan bu çalışmada elde edilen elektroliz ürün çözeltilerinin analizleri sonucunda, çözeltide HCOOH ve H_2O ’dan başka ürün gözlenmemiştir. Pb elektrotla yapılan bu çalışmada H_2O miktarının oldukça düşük olduğu gözlenmiştir (Ek 40 – Ek 42). Buna göre Pb elektrotla formik asit içerisinde yapılan bu çalışmada H_2O oluşumu görülen aşağıdaki tepkimelerin çok etkin olmadığını söyleyebiliriz.

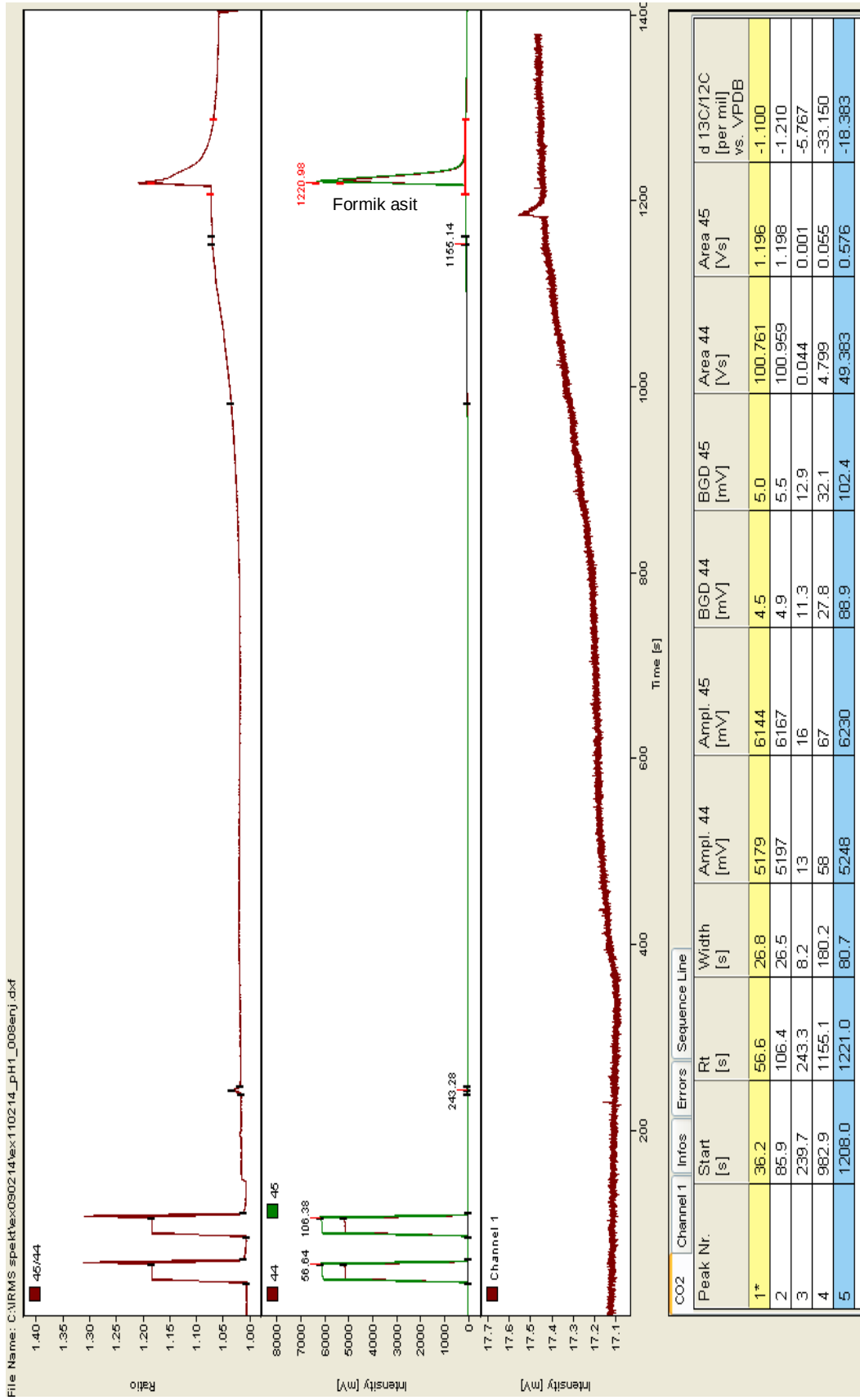




Şekil 6.52. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 10,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.

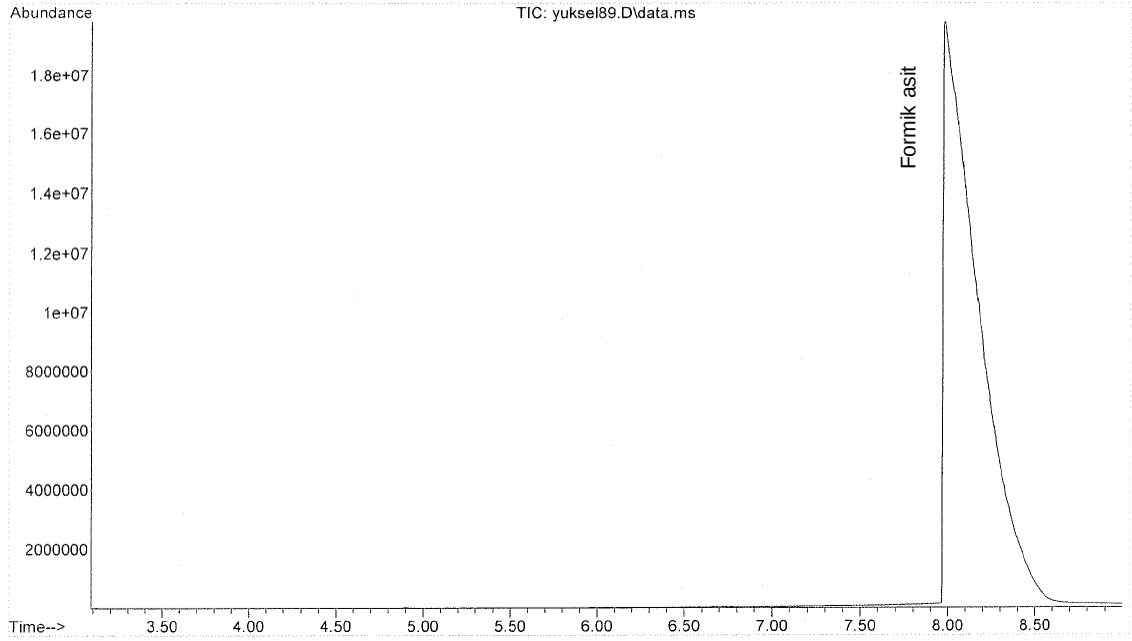


Şekil 6.53. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 19,000 C yük saydıktan sonra alınan örnekğin IRMS spektrumu.



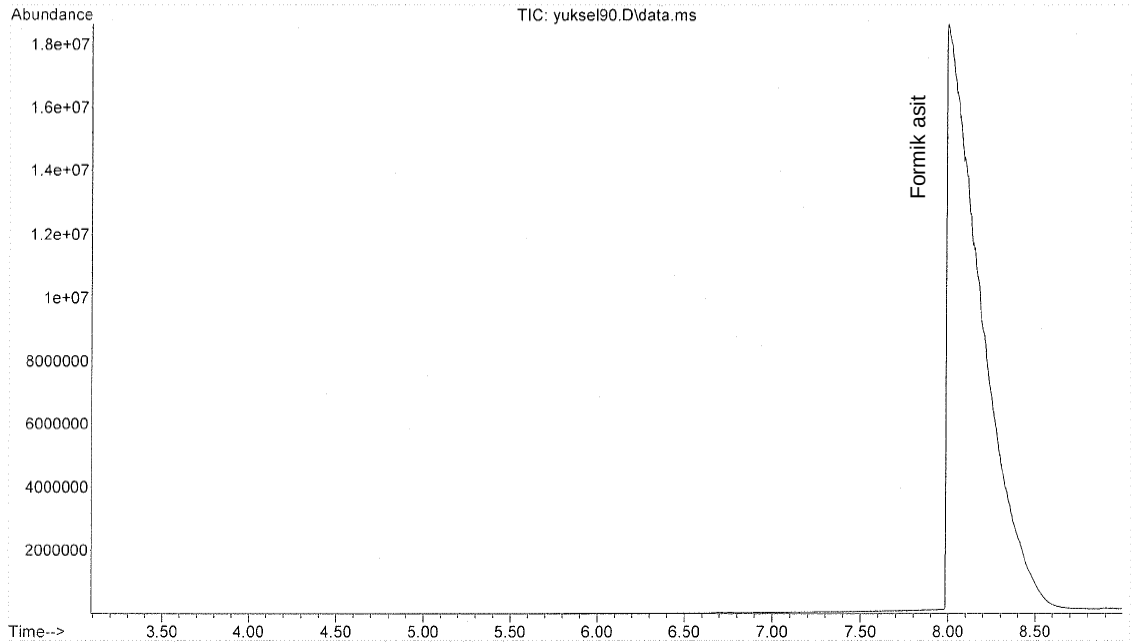
Şekil 6.54. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 27,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin IRMS spektrumu.

Sample Name: ex090214_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



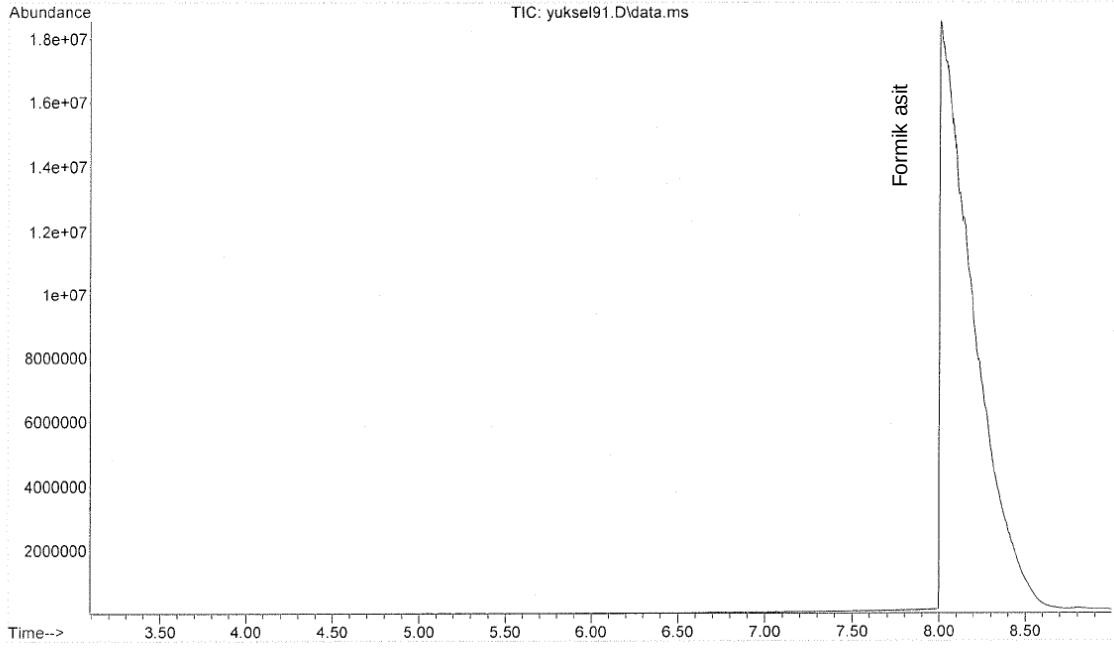
Şekil 6.55. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 10,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

Sample Name: ex100214_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.56. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 19,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

Sample Name: ex110214_1enj
Misc Info :
Vial Number: 1



Şekil 6.57. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 27,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı.

7. SONUÇLAR

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi formik asit ve metanol çözeltilerinde çeşitli elektrotlar kullanılarak yapılmıştır ve elde edilen elektroliz ürün çözeltileri GCMS ve IRMS sistemleriyle analiz edilmiştir.

Formik asitle yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- ❖ CO₂'in formik asit içerisinde Cu elektrotta indirgenmesi çalışmalarında elde edilen elektroliz ürün çözeltisinin analizi sonucu çözeltide sadece formik asit ve su tespit edilmiştir. Formik asitin δ değeri mutlak değer olarak azalmıştır. Bunun nedeni $\delta^{13}\text{C}=-1.100\%$ değerine sahip CO₂'in indirgenmesi sonucunda formik asit oluşması ve oluşan formik asitin $\delta^{13}\text{C}=-22.169\%$ değerine sahip mevcut formik asit ile karışarak $\delta^{13}\text{C}_{(\text{Formik asit})}$ değerini mutlak değer olarak düşürmesidir.
- ❖ Cu elektrotta yapılan çalışmalarda elektroliz süresi uzadıkça, elektroliz hücresinde oluşan H₂O miktarının arttığı ve elektroliz sırasında oluşan karbon içeren gaz ürünlerin de (CH₄ ve CO gibi) sistemden ayrılmasıyla hücre çözeltisindeki formik asit konsantrasyonunun azaldığı tespit edilmiştir.
- ❖ Pb elektrotla yapılan çalışmada da formik asit ve su oluştuğu tespit edilmiştir. Fakat su oluşumunun çok daha az olduğu görülmüştür.

Metanol ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- ❖ CO₂'in metanol içerisinde Cu, Cu₂O, Mo ve Pb elektrotlarda indirgenmesi çalışmalarında elde edilen elektroliz ürün çözeltilerinin analizi sonucu çözeltide metanol, formik asit, metil format, dimetoksimetan, formaldehit ve çok düşük konsantrasyonlarda da metil asetat ve asetik asit oluştuğu tespit edilmiştir. Formaldehitin tamamı metanol ile tepkimeye girerek dimetoksimetan oluşturduğu için formaldehit spektrumlarında gözlenmemiştir.
- ❖ CO₂'in metanol içerisinde indirgenmesi çalışmalarında metanole ait $\delta^{13}\text{C}$ değerleri mutlak değer olarak daha düşük değerlere kaymıştır. CO₂'in indirgenmesinden oluşan metanol ve çözeltideki mevcut metanol karışarak $\delta^{13}\text{C}$ değerlerinin mutlak değer olarak düşmesine neden olmuştur.

- ❖ Metanol ile yapılan çalışmalarda katotda CO₂'in indirgenmesi sonucu formik asit oluşurken, anotta (Pt elektrotta) da metanol yükseltgenerek formik asit oluşturmaktadır. Kullanılan membranın geçirgenliği nedeniyle anolit ve katolit çözeltileri kısmen karışmaktadır. CO₂'ten oluşan formik asit için $\delta^{13}\text{C} = -1.100\%$ ve metanolden oluşan formik asit için de $\delta^{13}\text{C} = -41.730\%$ dir. Bu nedenle IRMS sistemiyle yapılan analizler sonucunda elde edilen formik asit $\delta^{13}\text{C}$ değerleri, CO₂'in indirgenmesinden elde edilen formik asitin ve metanolün indirgenmesinden elde edilen formik asitin karşımına ait değerlerdir.
- ❖ Metil format, dimetoksimetan, metil asetat ve asetik asitin IRMS ile yapılan analizleri sonucunda elde edilen $\delta^{13}\text{C}$ değerlerinin, teorik olarak hesaplanan değerlerinden daha negatif olduğu görülmüştür. Bu sonuç sadece “kinetik izotop etkisi” ile açıklanabilir. Bu ürünlerde ağır izotop olan ¹³C izotopunun sayısı azalmıştır. Bu bileşiklerin oluşumu sırasında hafif izotop olan ¹²C izotopu üzerinden tepkimeler daha kolay yürümektedir. Bu ürünler çözeltideki bileşiklerin (metanol, formik asit, formaldehit, karbonmonoksit ve karbondioksit gibi) tepkimeleri sonucunda oluşmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Intergovernmental panel on climate change, Climate change 2001, <http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/> (Ocak, **2015**)
- [2] Olah G. A., Goeppert A., Prakash G.K.S., Chemical recycling of carbon dioxide to metanol and dimetil eter, *The Journal of Organic Chemistry*, 74, 487-498, **2009**
- [3] Bockris J.O'M., Khan S.U.M., *Surface Electrochemistry, A molecular level approach*, New York and London, Plenum Press, **1993**
- [4] Wasmus S., Cattaneo E. Vielstich W., Reduction of carbondioxide to methane and ethene -an on-line MS study with rotating electrodes, *ElectrochimicaActa*, Vol. 35, No:4 771-775, **1990**
- [5] Gattrell M., Gupta N., Co A., A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594, 1-19, **2006**
- [6] Hori Y., Kikuchi K., Suziki S., Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution, *Chemistry Letters*, 1695-1698, **1985**
- [7] Hori Y., Kikuchi K., Murata A., Suziki S., Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution, *Chemistry Letters*, 897-898, **1986**
- [8] De Wulf D.W., Jin T., Bard A.J., Electrochemical and Surface Studies of Carbon Dioxide Reduction to Methane and Ethylene at Copper Electrodes in Aqueous Solutions, *Journal of Electrochemical Society*, 136, 1686-1691, **1989**
- [9] Cook R.L., MacDuff R.C., Sammells A.F., On the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at *In Situ* Electrodeposited Copper, *Journal of Electrochemical Society*, 135, 1320-1326, **1988**
- [10] Kim J.J., Summers D.P., Frese Jr K.W., Reduction of CO₂ and CO to methane on Cu foil electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 245, 223, **1988**

- [11] Tanaka H., Aramata A., Aminopyridyl cation radical method for bridging between metal complex and glassy carbon: cobalt(II) tetraphenylporphyrin bonded on glassy carbon for enhancement of CO₂ electroreduction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 437, 29-35, **1997**
- [12] Yoshida T., Kamato K., Tsukamoto M., Iida T., Schlettwein D., Wöhrle D., Kaneko M., Selective electroacatalysis for CO₂ reduction in the aqueous phase using cobalt phthalocyanine/poly-4-vinylpyridine modified electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385, 209-225, **1995**
- [13] Aga H., Aramata A., Hisaeda Y., The electroreduction of carbondioxide by macrocyclic cobalt complexes chemically modified on a glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 437, 111-118, **1997**
- [14] Frese K.W., Sullivan B.P., Krist K., Guard H.E., *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Chapter 6, Amsterdam, Elsevier, **1993**
- [15] Jitaru M., Lowy D.A., Toma M., Toma B.C., Onicio L., Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 245, 875, **1997**
- [16] Hinogami R., Nakamura Y., Yae S., Nakano Y., An Approach to Ideal Semiconductor Electrodes for Efficient Photoelectrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Modification with Small Metal Particles, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 974-980, **1998**
- [17] Scibioh M.A., Vijayaraghavan V.R., Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: Its relevance and importance, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 3, 111-123, **1998**
- [18] Frese Jr. W., Calculation of surface binding energy for hydrogen, oxygen, and carbon atoms on metallic surfaces, *Surface Science*, 182, 85-97, **1987**
- [19] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Application*, Ch. 18, 2nd ed., USA, Wiley, **2001**

- [20] Ogura K., Higasa M., Yano J., Endo N., Electroreduction of CO₂ to C₂ and C₃ compounds on Bis(4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulphonato) ferrate(II)-fixed polyaniline | Prussian Blue-modified electrode in aqueous solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 379, 373-377, **1994**
- [21] Nakayama M., Iino M., Ogura K., J. Electroanalytical Chem., 440, 251-257, **1997**
- [22] Isaacs M., Armijo F., Ramirez G., Trollund E., Biaggio S. R., Costamagna J., Aguirre M. L., Electrochemical reduction of CO₂ 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**
- [23] Ogura K., Endo N., Nakayama M., Mechanistic Studies of CO₂ Reduction on a Mediated Electrode with Conducting Polymer and Inorganic Conductor Films, *Journal of Electrochemical Society*, 145, 3801-3809, **1998**
- [24] Ogura K., Nakayama M. Kusomoto J., *In Situ* Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies on a Metal Complex-Immobilized Polyaniline/Prussian Blue-Modified Electrode and the Application to the Electroreduction of CO₂, *Journal of Electrochemical Society*, 143, 3606-3615, **1996**
- [25] Schrebler R., Cury P., Suarez C., Munoz E., Gamez H., Cordova R., Study of the electrochemical reduction of CO₂ on a polypyrrole electrode modified by rhenium and copper-rhenium microalloy in methanol media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 533, 167-175, **2002**
- [26] Köleli F., Röpke T., Hamann C.H., The reduction of CO₂ on polyaniline electrode in a membrane cell, *Synthetic Metals*, 140, 65-68, **2004**
- [27] Köleli F., Röpke T., Hamann C.H., Electrochemical impedance spectroscopic investigation of CO₂ reduction on polyaniline in methanol, *Electrochimica Acta*, 48, 1595-1601, **2003**
- [28] Aydın R., Köleli F., Electrochemical reduction of CO₂ on a polyaniline electrode under ambient conditions and at high pressure in methanol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 535, 107-112, **2002**

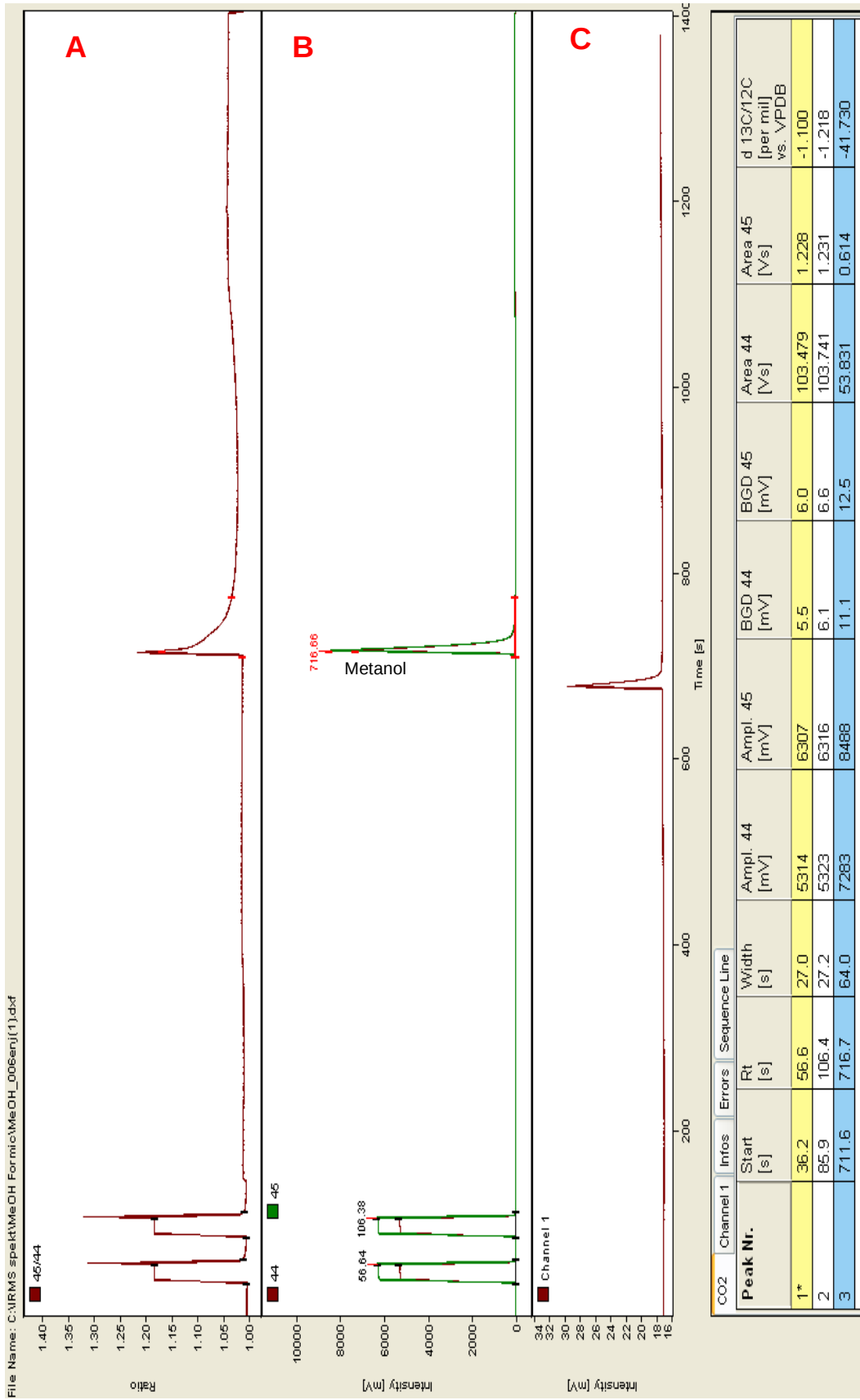
- [29] Pekmez K., Electrochemical behavior of imidazole and some of its derivatives, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, **1991**
- [30] Pekmez K., Özyörük H., Yıldız A., Electrochemistry in Aprotic Solvents Containing Anhydrous Perchloric Acid: Electroreduction of Imidazoles, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 96, No: 12, 1805-1808, **1992**
- [31] Pekmez K., Yıldız A., Electrochemical Behavior of the Adsorbed Imidazolium Film on Platinum, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 196, 109-123, **1996**
- [32] De H., Cordona J., Moral C., Cabrera C.R., Voltammetric study of CO₂ reduction at Cu electrodes under different KHCO₃ concentrations, temperatures and CO₂ pressures, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 513, 45-51, **2001**
- [33] Osetrova N.V., Bagotzky V.S. Guizheevsky S.F., Serov Y.M., Electrochemical reduction of carbonate solutions at low temperatures, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453, 239-241, **2004**
- [34] Kaneco S., Iiba K., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., Electrochemical reduction of high pressure CO₂ at a Cu electrode in cold methanol, *Electrochimica Acta*, 51, 4880-4885, **2006**
- [35] Kaneco S., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K., Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene at a copper electrode in methanol using potassium hydroxide and rubidium hydroxide supporting electrolytes, *Electrochimica Acta*, 51, 3316-3321, **2006**
- [36] David R. Lide, 71 ed. Boca Raton, Ann Arbor, Boston: CR Physical and Engineering Data, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, January **1978** ed.
- [37] Park J.Y., Yoon S.J., Lee H., Effect of Steric Hindrance on Carbon Dioxide Absorption into New Amine Solutions: Thermodynamic and Spectroscopic Verification through Solubility and NMR Analysis, *Environmental Science Technology*, 37(8), 1670-1675, **2003**
- [38] Dang H. Rochelle G.T. 1st National. Conf. on Carbon Sequestration, Washington DC. p1 6, May 14-17, **2001**
- [39] Pan Y.C., Savage D.W., *United States Patent* 4624838, **1986**

- [40] Eiler J.M., “Clumped-isotope” geochemistry – The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues, *Earth and Planetary Science Letters*, 262, 309-327, **2007**
- [41] Krouse H.R., Isotope Ratio Mass Spectrometry, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., **2000**
- [42] Augenstein W.M., Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 842, 351-371, **1999**
- [43] Huang D.S., Wu S.H., Huang C.Y., Lin C.Y., An exploration of intramolecular carbon isotopic distributions of commercial acetone and isopropanol, *Organic Geochemistry*, 30, 667-674, **1999**
- [44] Bowen G.J., Ehleringer J.R., Chesson L.A., Stange E., Cerling T.E., Stable isotope ratios of tap water in the contiguous United States, *Water Resources Research*, 43, W03419, **2007**
- [45] Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S., *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Yayınları, İkinci Baskı, **1997**
- [46] Bond A.M., *Broadening Electrochemical Horizons*, Oxford University Press, **2002**
- [47] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T. A., *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Seçkin Yayıncılık, **2007**
- [48] Willner I., Maidan R., Mandler D., Dürr H., Dörr G., Zengerle K., Photosensitized reduction of carbon dioxide to methane and hydrogen evolution in the presence of ruthenium and osmium colloids: strategies to design selectivity of products distribution, *Journal of American Chemical Society*, 109, 6080-6086, **1987**
- [49] Collin J.P, Sauvage J.P., Electrochemical reduction of carbondioxide mediated by molecular catalysts, *Coordination Chemistry Reviews*, 93, 245-268, **1989**
- [50] Morley T.J., Penner L., Schaffer P., Ruth T.J., Bénard F., Asselin E., The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions, *Electrochemistry Communications*, 15, 78-80, **2012**

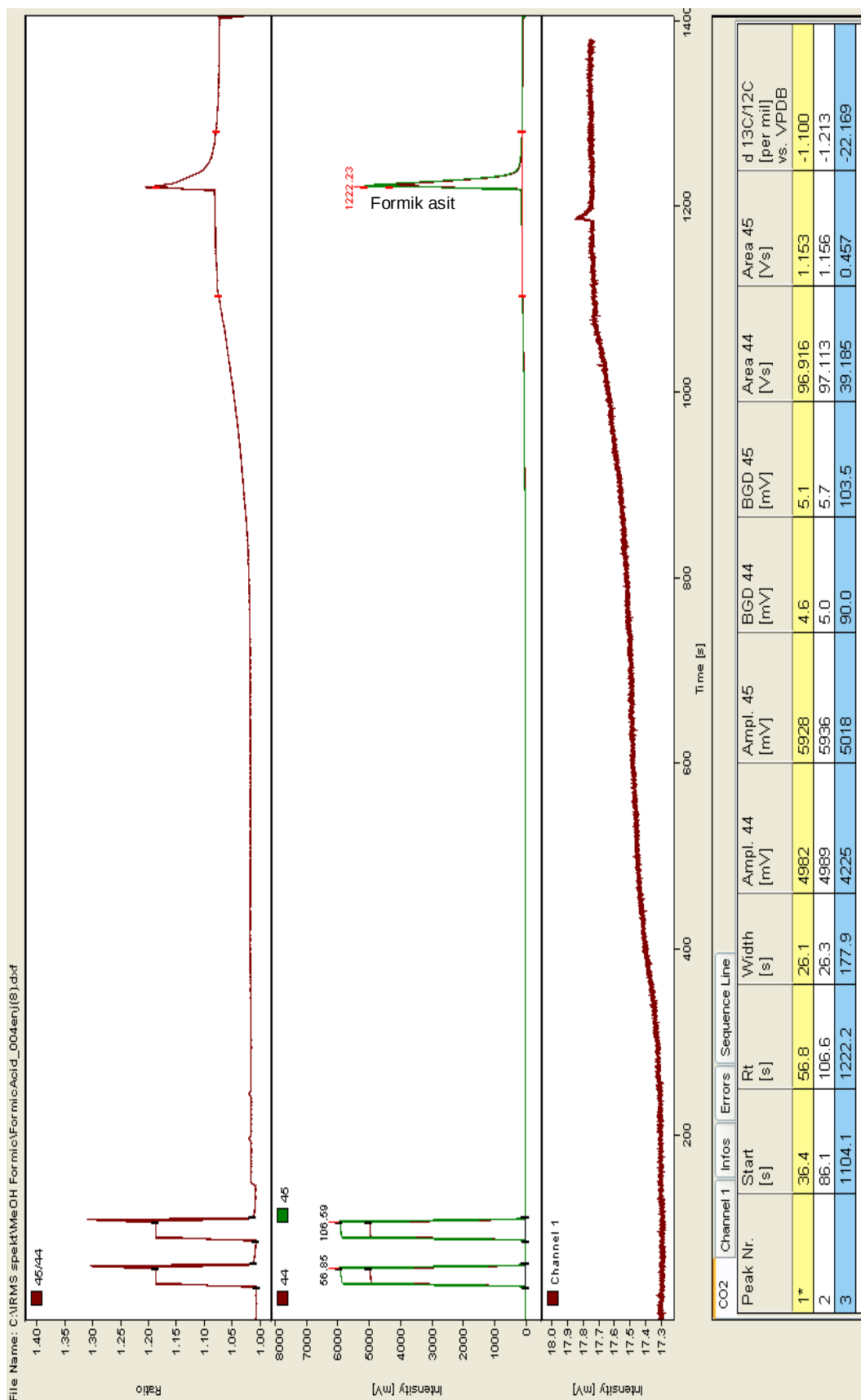
EK

Enjeksiyon	IRMS Alıkonma Süresi (s)	$\delta^{13}\text{C}$	Açıklama
Metanol	716	-41.730	Metanol
Formik Asit	1222	-22.169	Formik asit
Metil format	815	-31.219	Metil format
1 mL Metanol ve 0.2 mL Formik asit karışımı	717	-41.794	Metanol
	811	-33.111	Metil format
1 mL Formik asit ve 0.4 mL Metanol karışımı	810	-33.014	Metil format
	1226	-22.029	Formik asit
Farklı Metanol	717	-37.745	Metanol

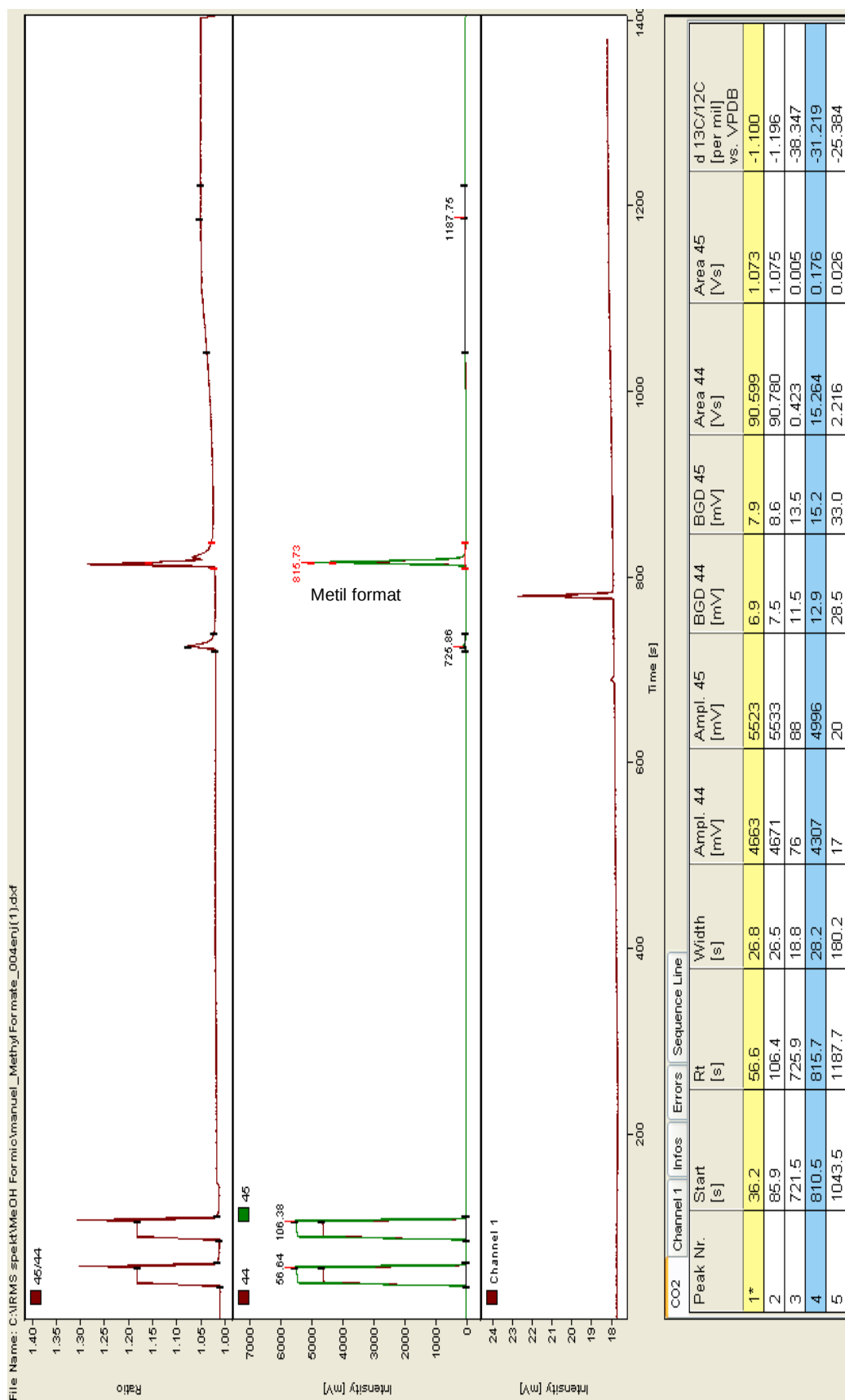
Ek 1. Metanole, formik asite, metil formata ve metanol ve formik asit karışımlarına ait ölçülen IRMS değerleri.



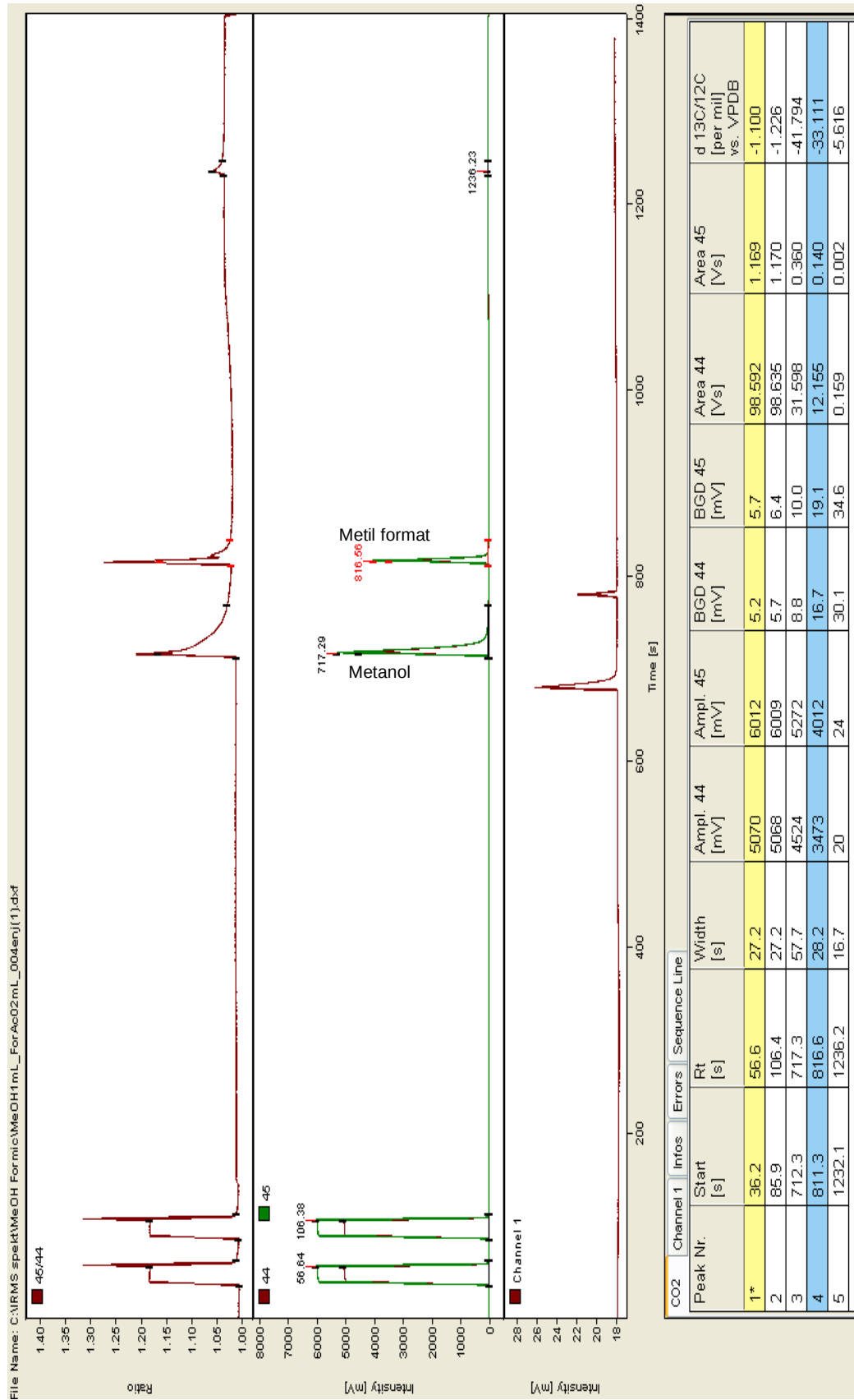
Ek 2. $\delta^{13}\text{C}$ değeri - 41.730 olan metanole ait IRMS spektrumu (**A**: IRMS 45/44 oran spektrumu, **B**: IRMS 44 ve 45 kütleleri için pik şiddetlerini gösteren spektrum, **C**: FID (Flame ionization dedector) spektrumu)



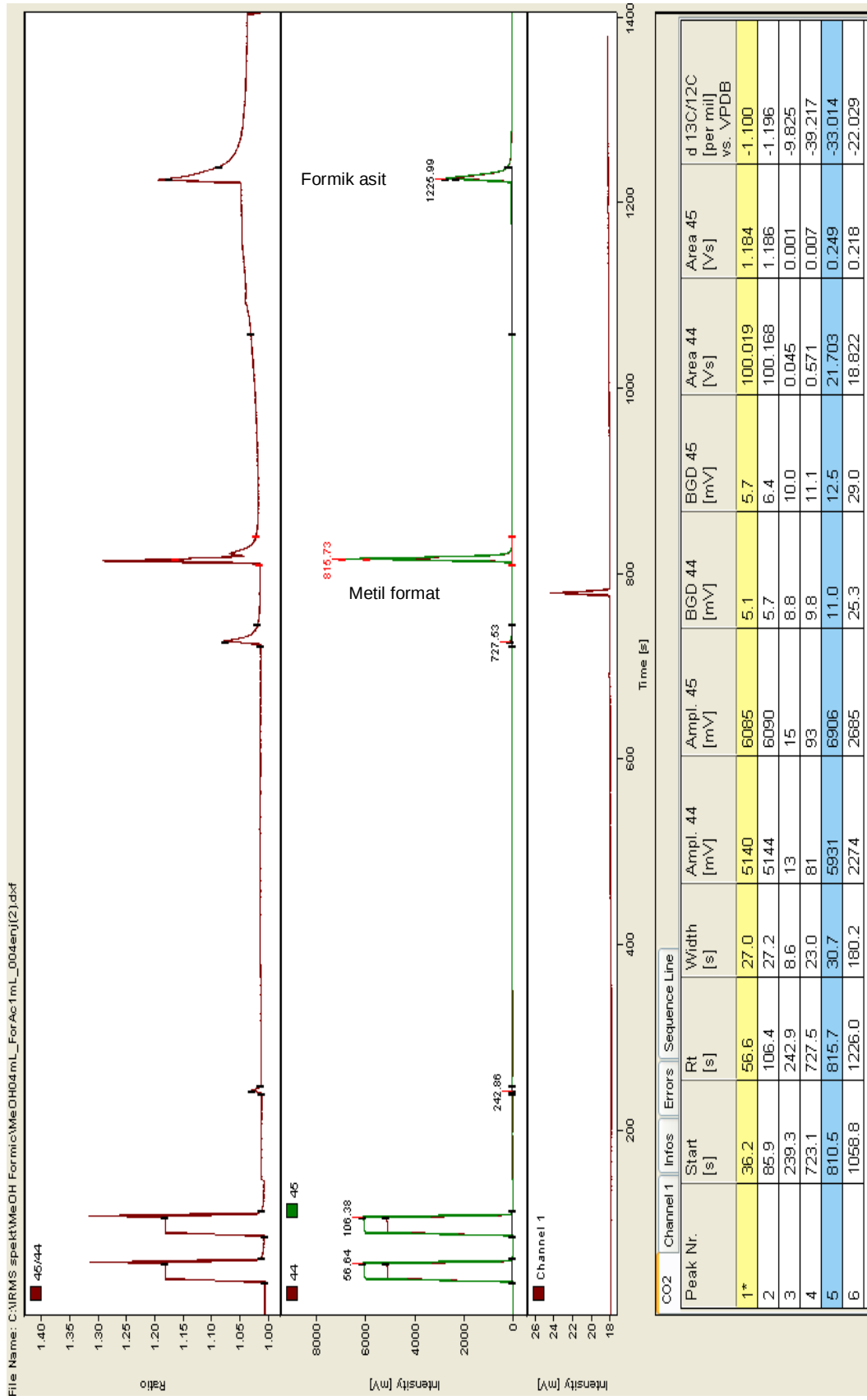
Ek 3. Formik asite ait IRMS spektrumu



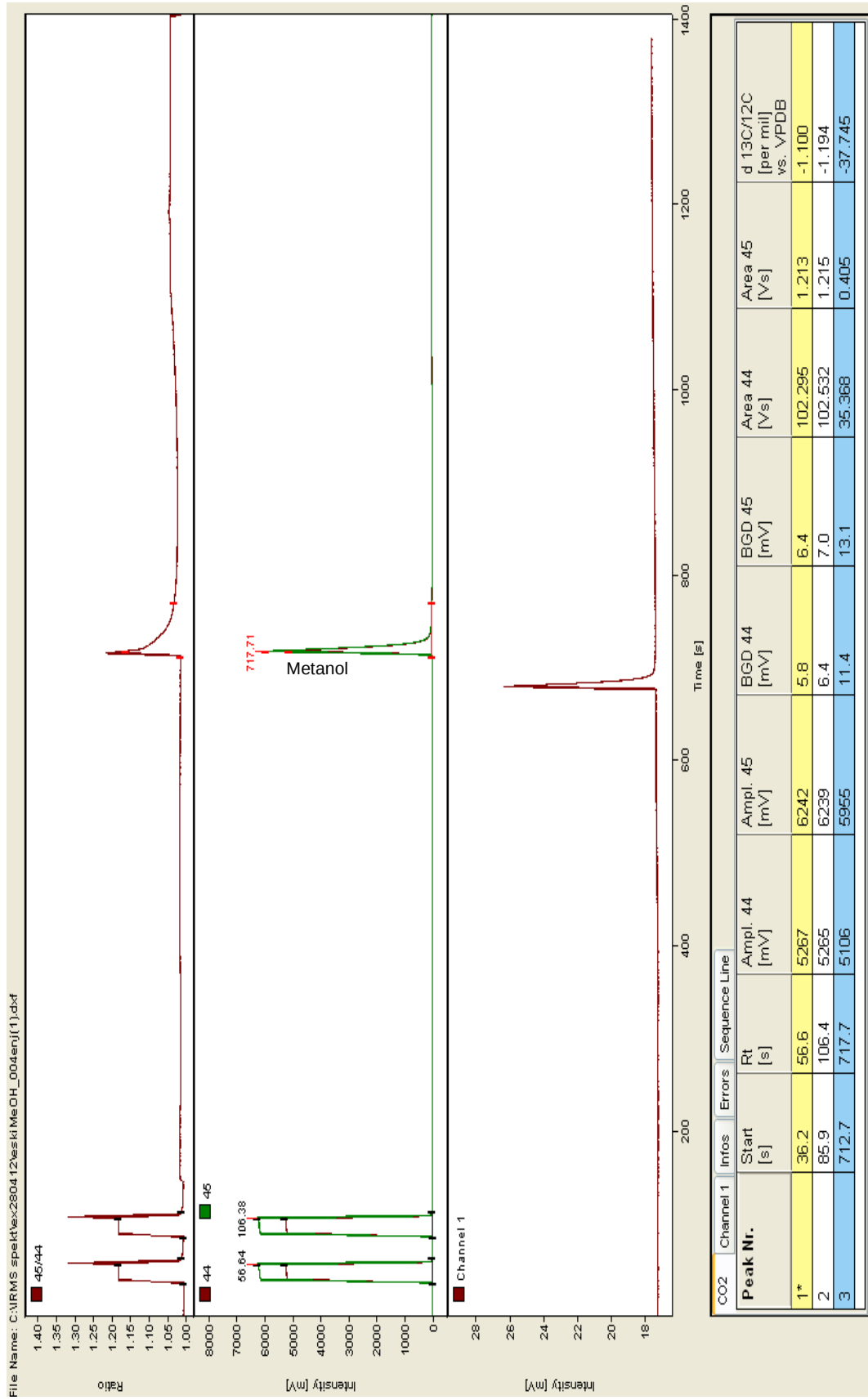
Ek 4. Metil formata ait IRMS spektrumu



Ek 5. 1 mL metanol ve 0.2 mL formik asit karışımına ait IRMS spektrumu

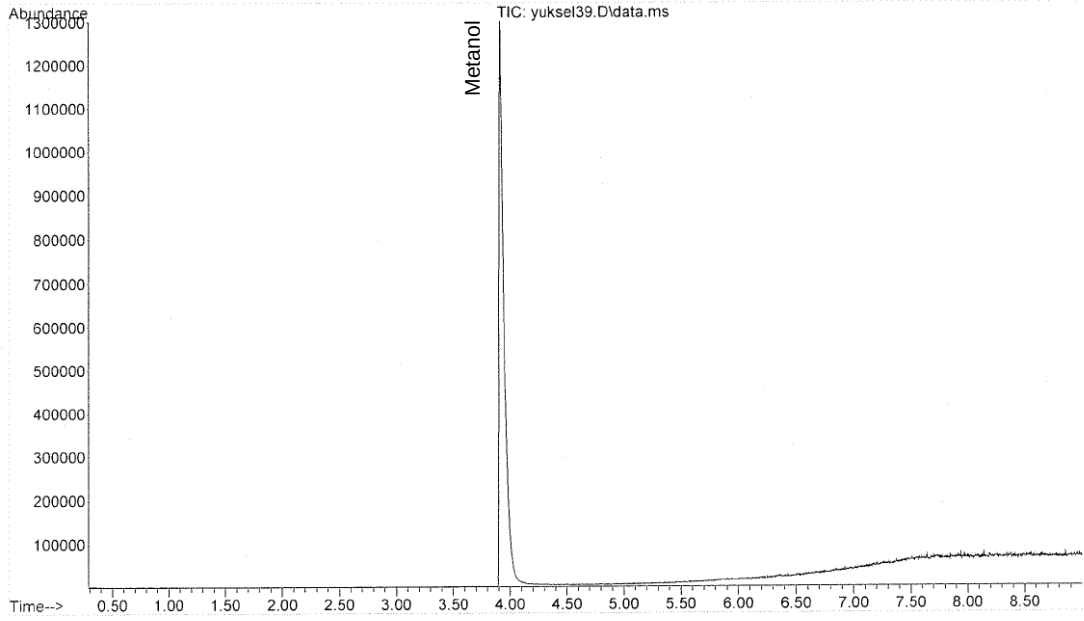


Ek 6. 1 mL formik asit ve 0.4 mL metanol karışımına ait IRMS spektrumu



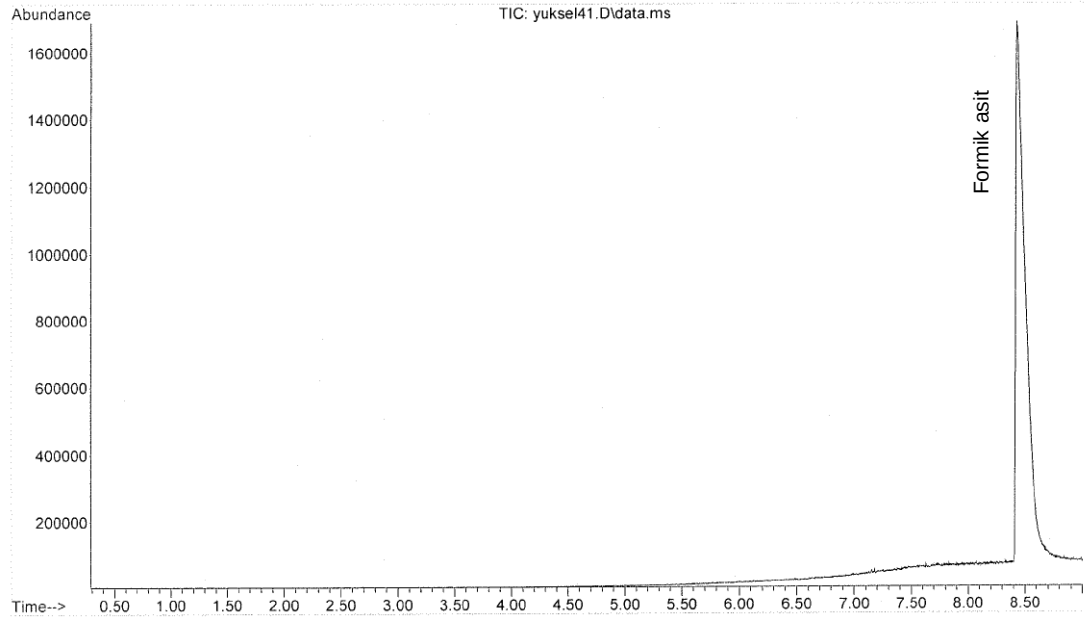
Ek 7. $\delta^{13}\text{C}$ değeri – 37.745 olan metanole ait IRMS spektrumu

Sample Name: MeOH_01enj
Disc Info :
Vial Number: 1



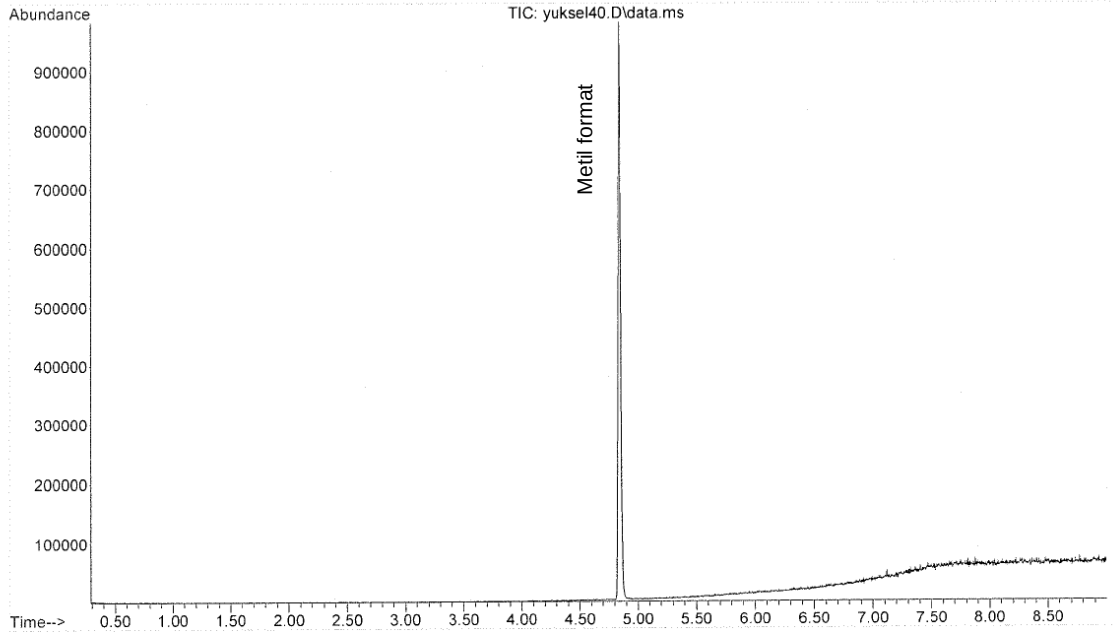
Ek 8. Deneylerde kullanılan Metanol'e ait GCMS kromatogramı.

Sample Name: FormicAcid_01enj
Disc Info :
Vial Number: 1



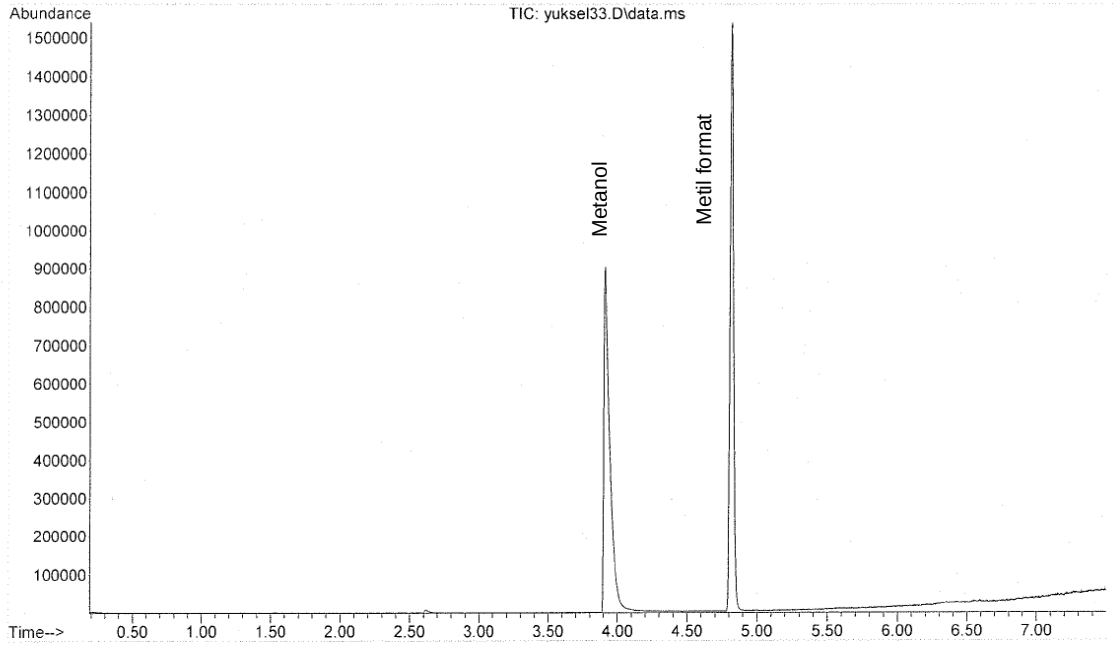
Ek 9. Deneylerde kullanılan Formik asit'e ait GCMS kromatogramı.

Sample Name: MethylFormate_01enj
Misc Info :
Vial Number: 1



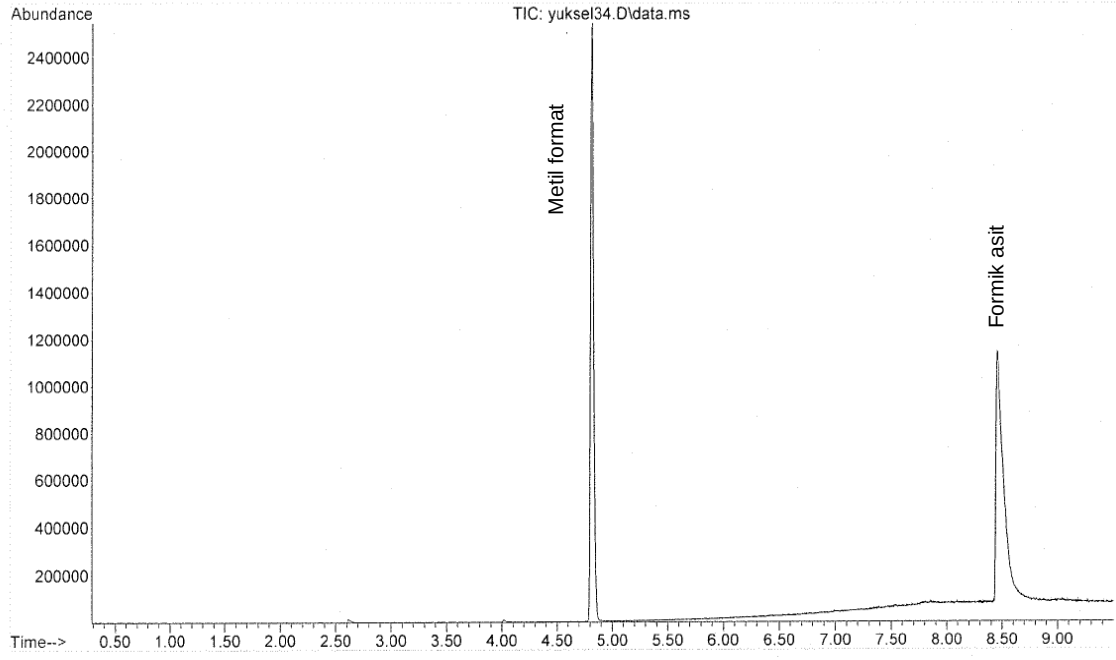
Ek 10. Metil formata ait GCMS kromatogramı.

Sample Name: 1mLMeOH02ForAc_01enj
Misc Info :
Vial Number: 1

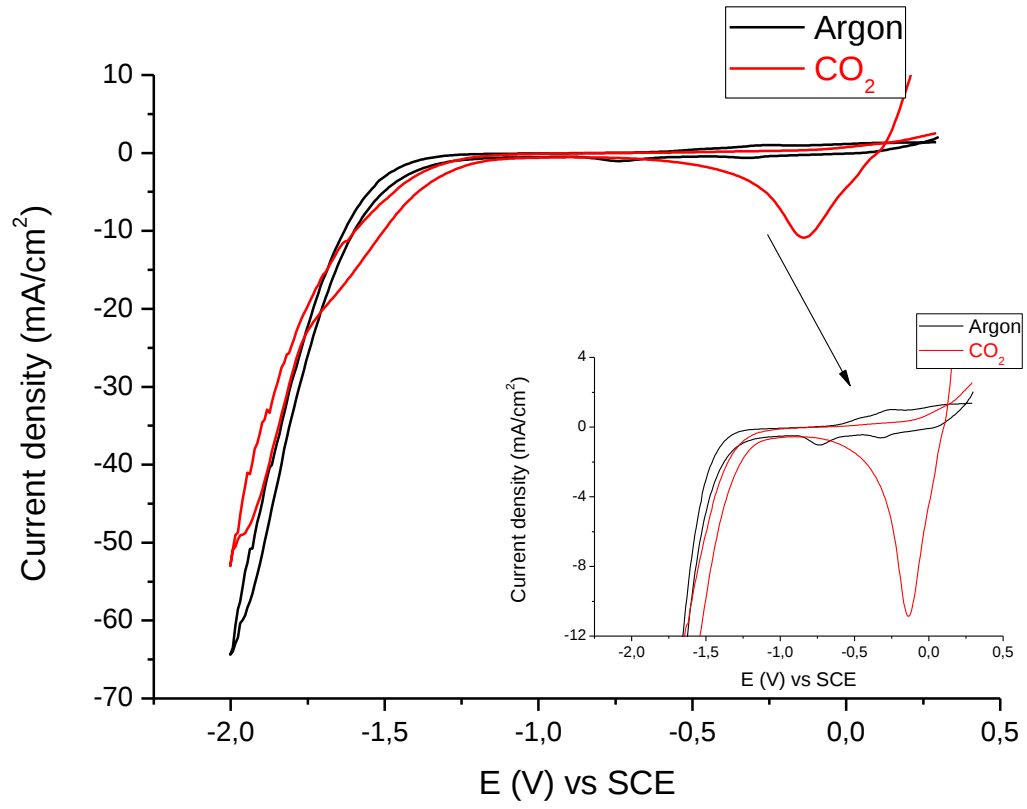


Ek 11. 1 mL Metanol ve 0.2 mL Formik asit karışımına ait GCMS kromatogramı.

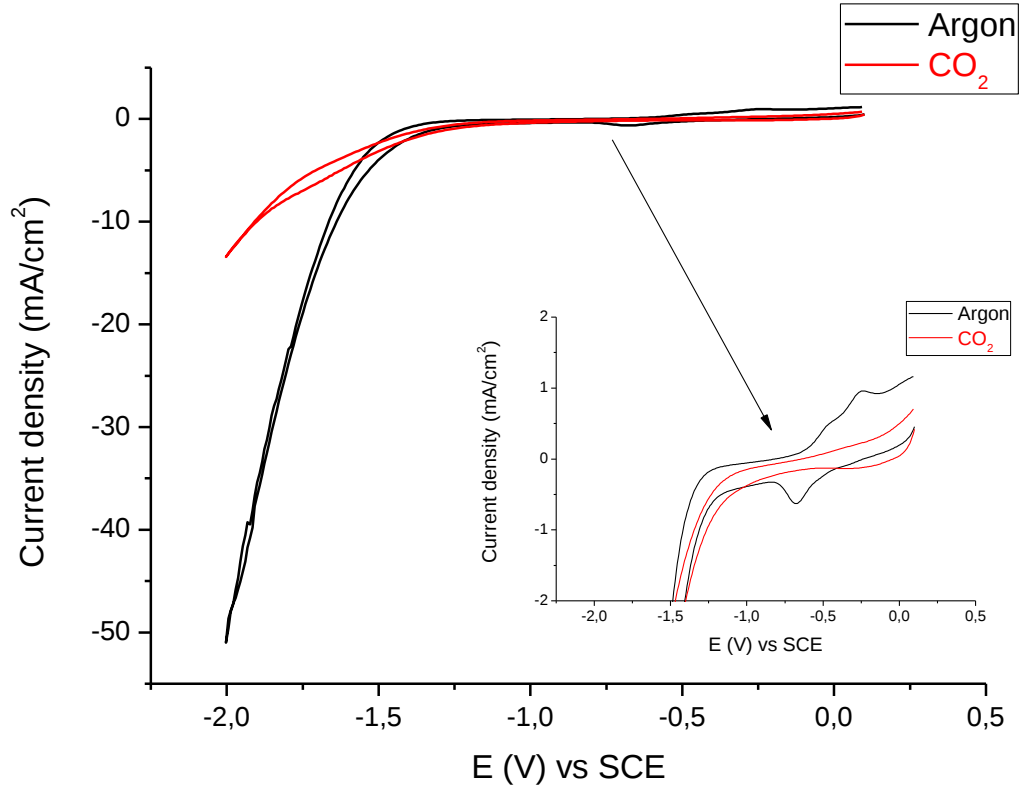
Sample Name: 04mLMeOH_1mLForAc_01enj
Misc Info :
Vial Number: 1



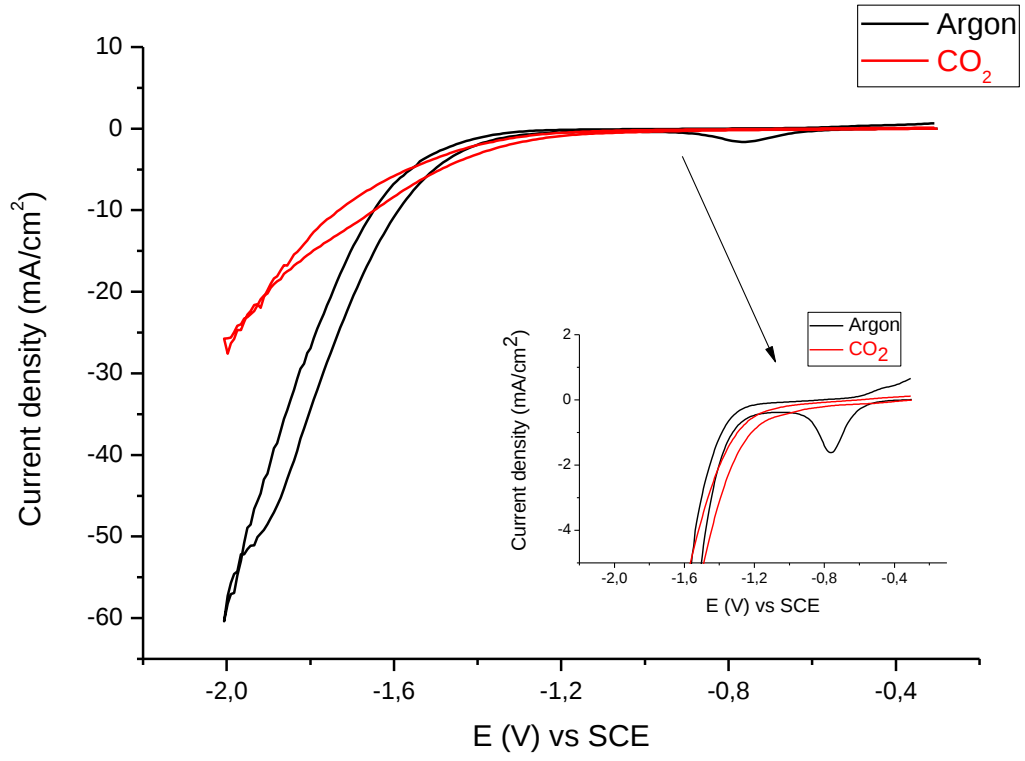
Ek 12. 1 mL Formik asit ve 0.4 mL Metanol karışımına ait GCMS kromatogramı.



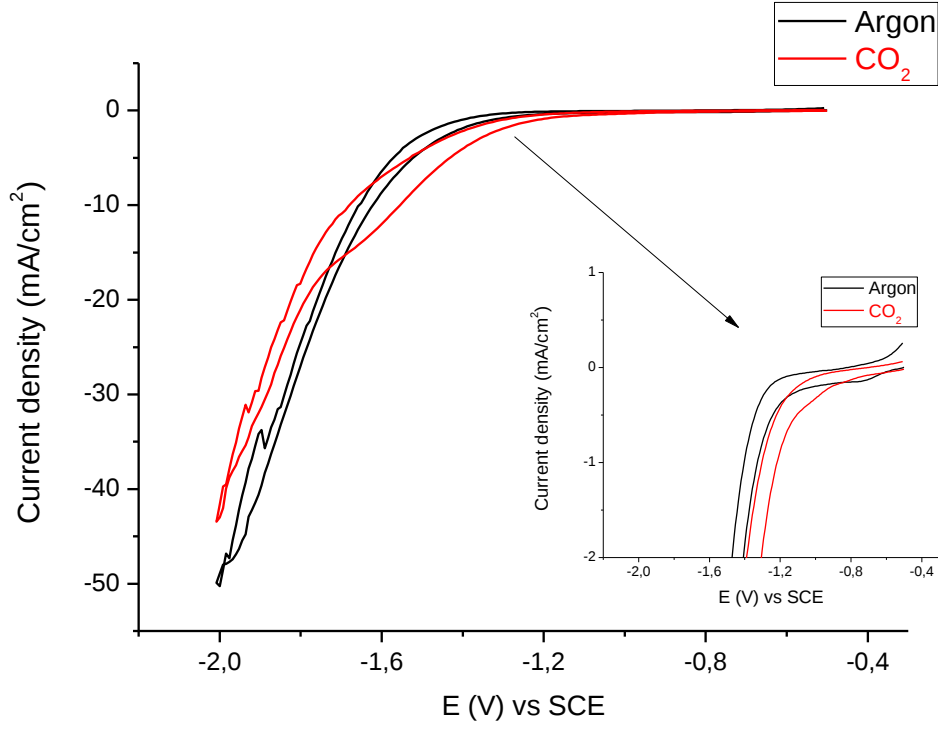
Ek 13. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO_2 (—) çözeltisinin (0.3, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%80 CH_3OH , %20 H_2O , destek elektrolit: 0.2 M NaClO_4 , referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)



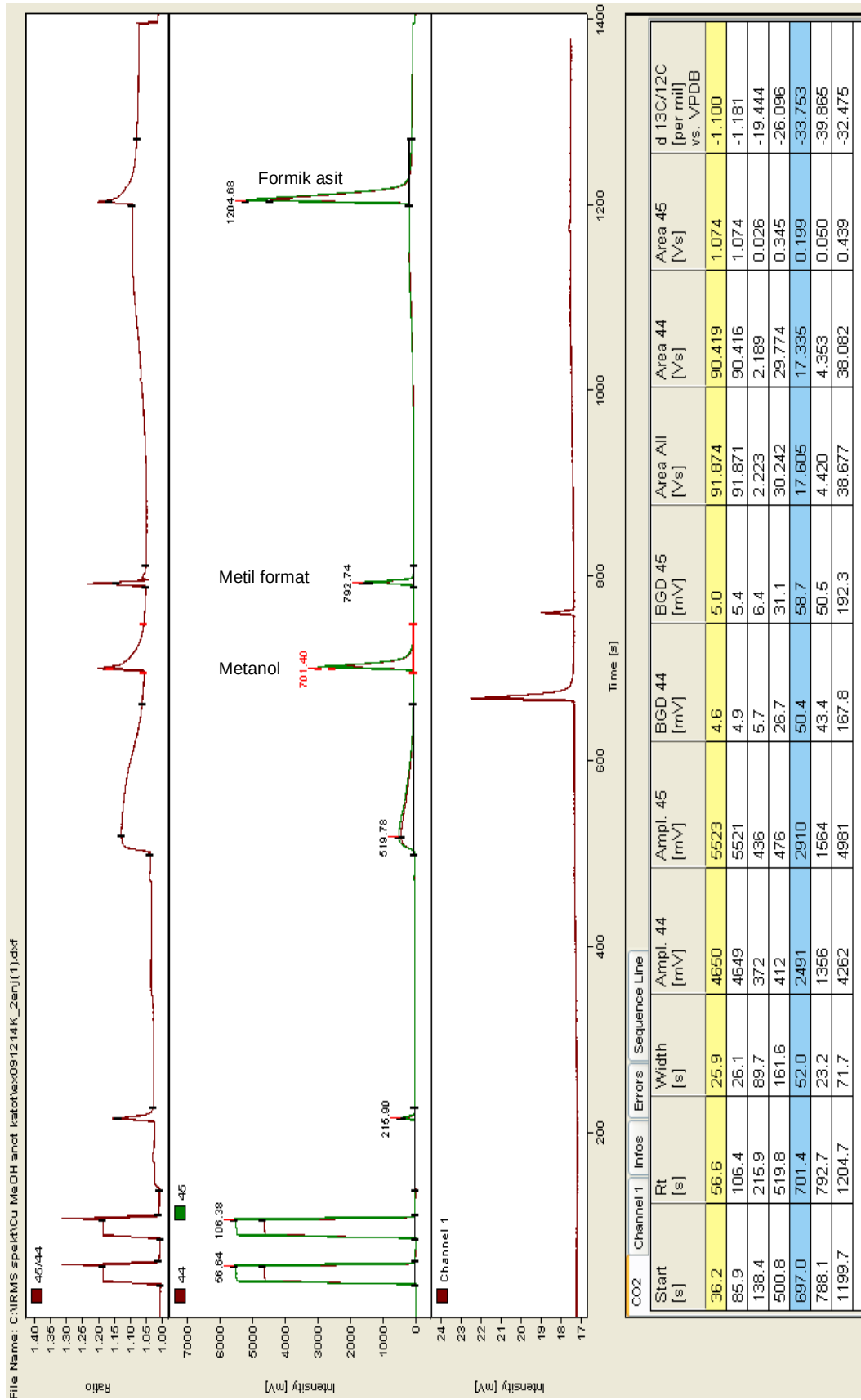
Ek 14. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO_2 (—) çözeltisinin (0.1, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%80 CH_3OH , %20 H_2O , destek elektrolit: 0.2 M NaClO_4 , referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)



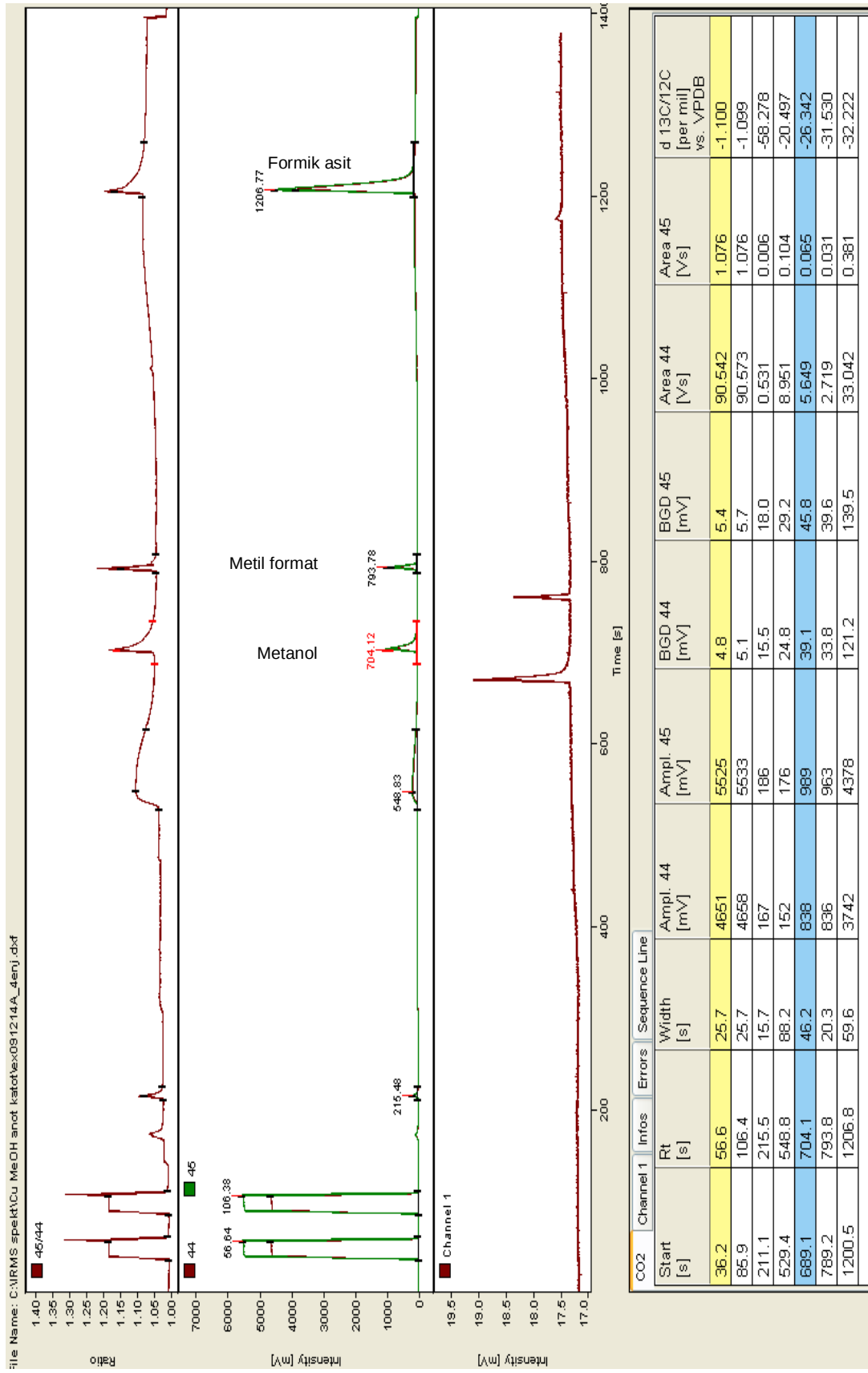
Ek 15. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0.3, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%80 CH₃OH, %20 H₂O, destek elektrolit: 0.2 M NaClO₄, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)



Ek 16. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO_2 (—) çözeltisinin (-0.5, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%80 CH_3OH , %20 H_2O , destek elektrolit: 0.2 M NaClO_4 , referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

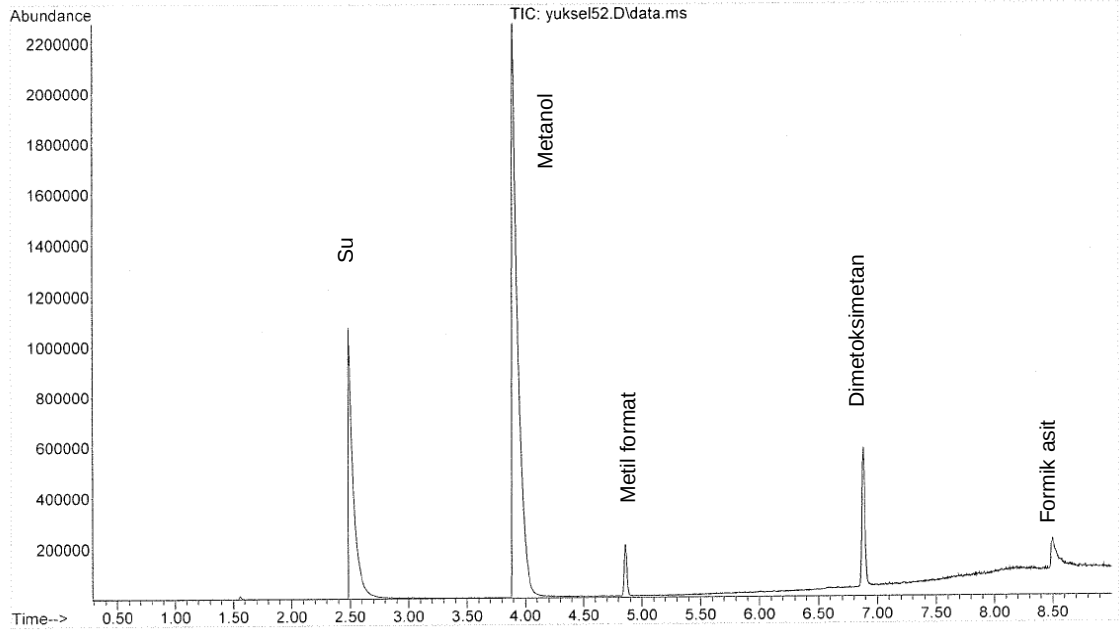


Ek 17. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 104,000 C yük saydıktan sonra katotit çözeltiden alınan örneğin IRMS spektrumu



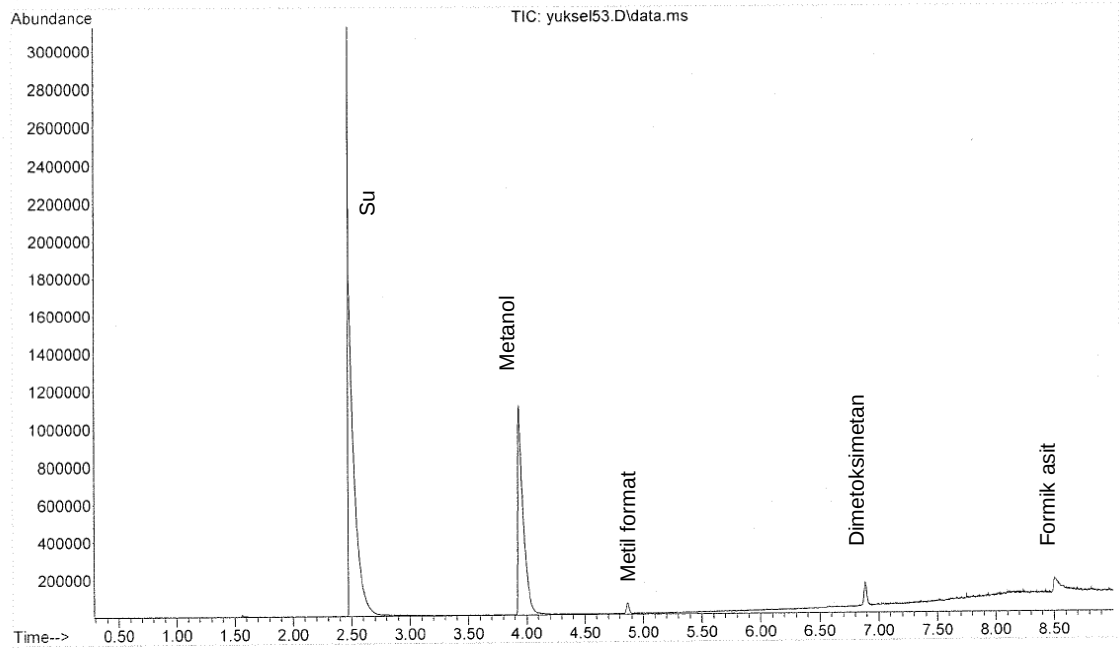
Ek 18. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 104,000 C yük saydıktan sonra anolit çözeltiden alınan örneğin IRMS spektrumu

Sample Name: ex280412E_1enj
ISC Info :
Cal Number: 1

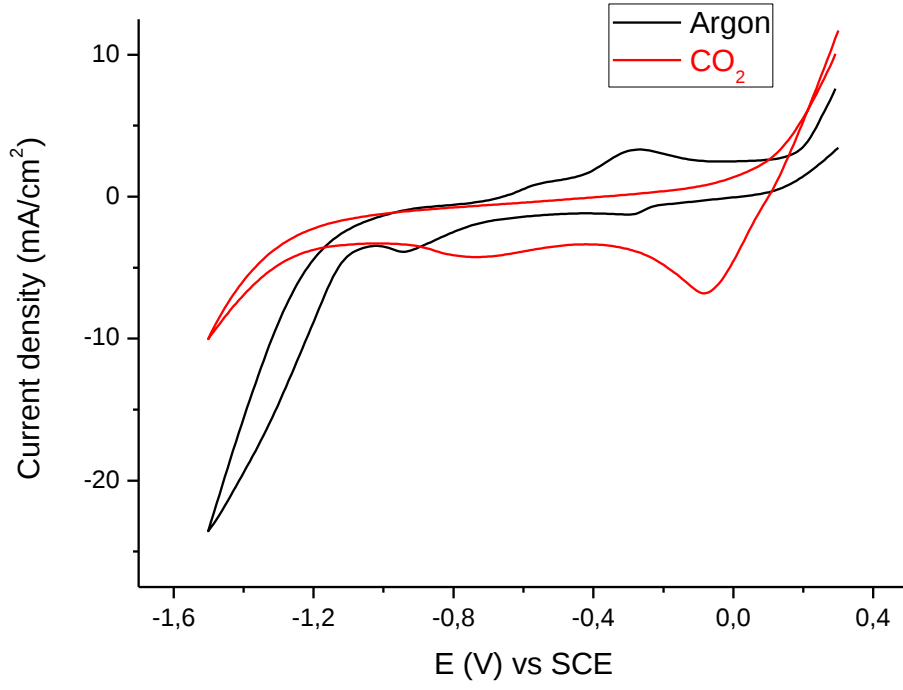


EK 19. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 40,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

Sample Name: ex290412C_1enj
ISC Info :
Cal Number: 1

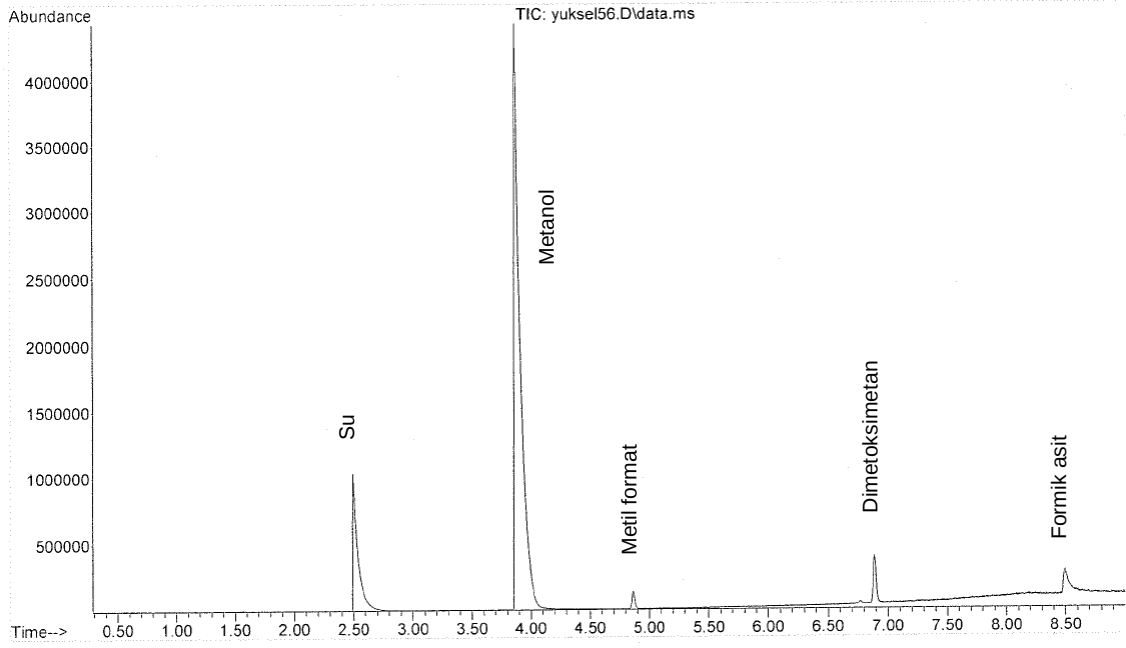


EK 20. Cu Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 71,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).



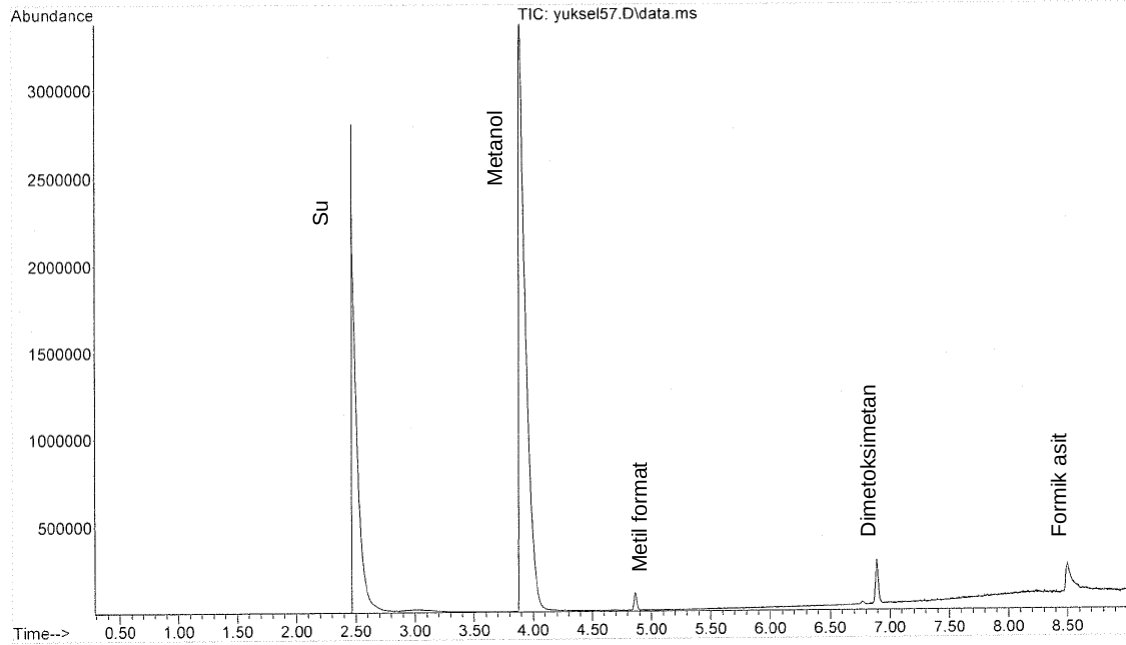
Ek 21. Cu_2O kaplı Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO_2 (—) çözeltisinin (0.3, -1.5) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%80 CH_3OH , %20 H_2O , destek elektrolit: 0.2 M NaClO_4 , referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Sample Name: ex310313_1enj
isc Info :
ial Number: 1



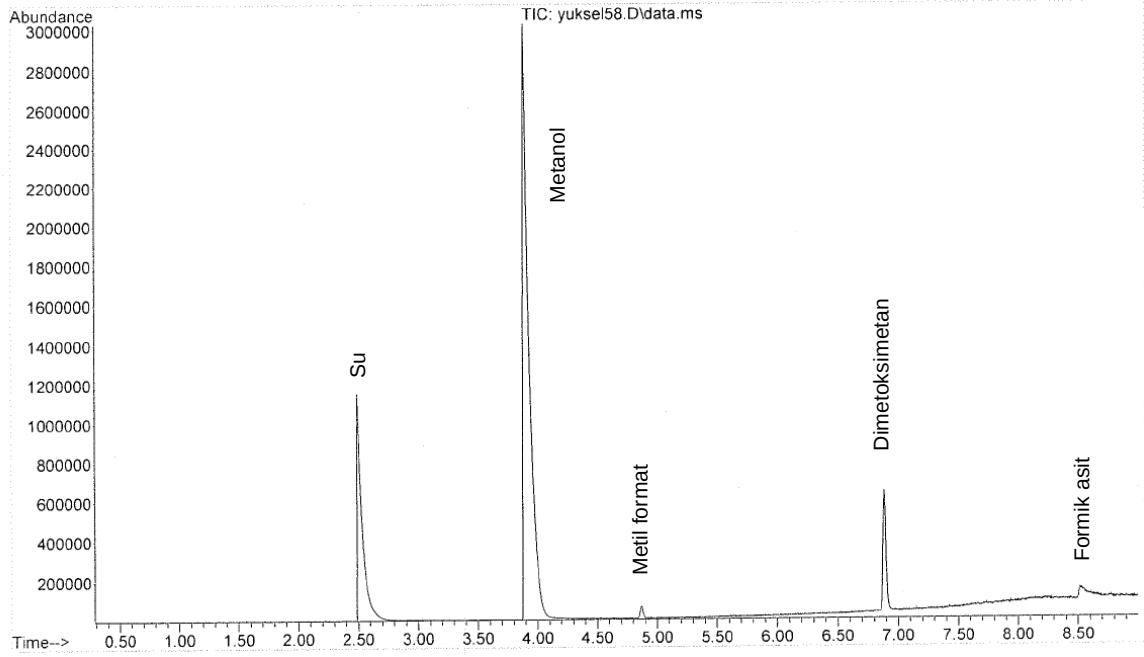
EK 22. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

Sample Name: ex010413_1enj
isc Info :
ial Number: 1



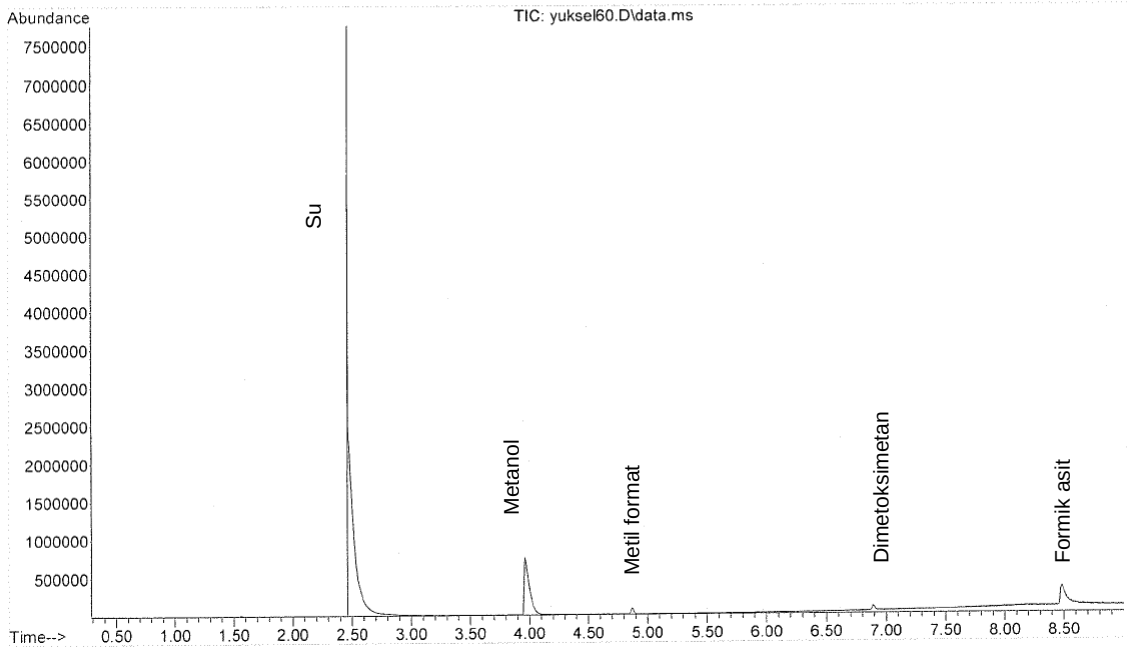
EK 23. Bakır(I) Oksit Kaplı Grafit Keçe Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 20,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

sample Name: ex151213_1enj
isc Info :
ial Number: 1



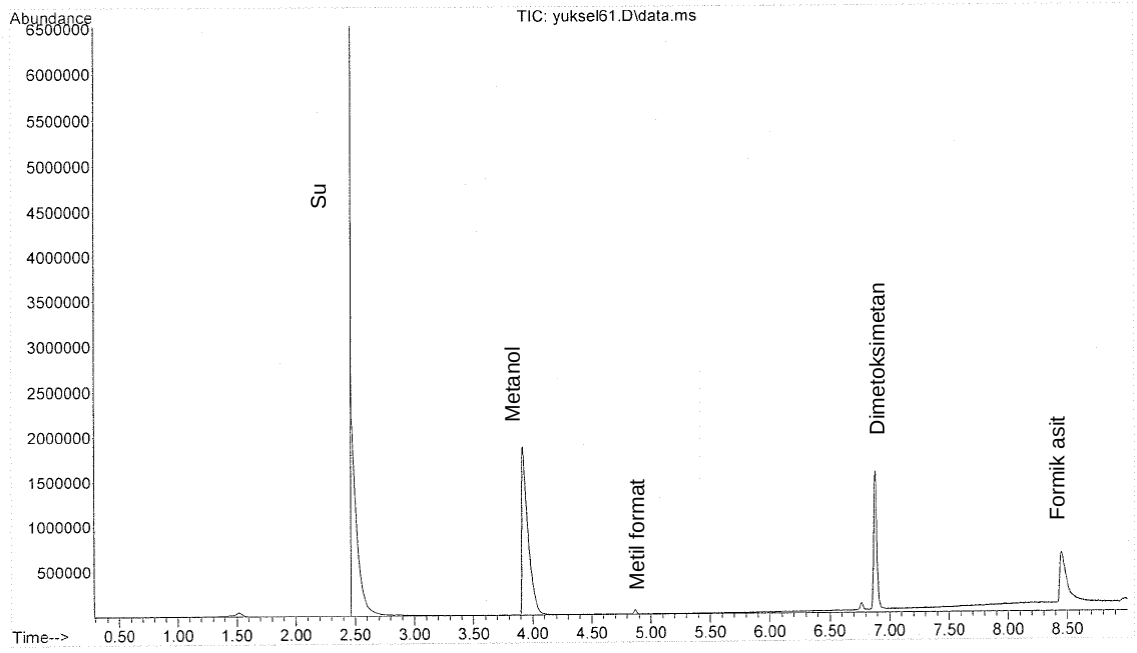
EK 24. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 13,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

sample Name: ex171213_1enj
isc Info :
ial Number: 1



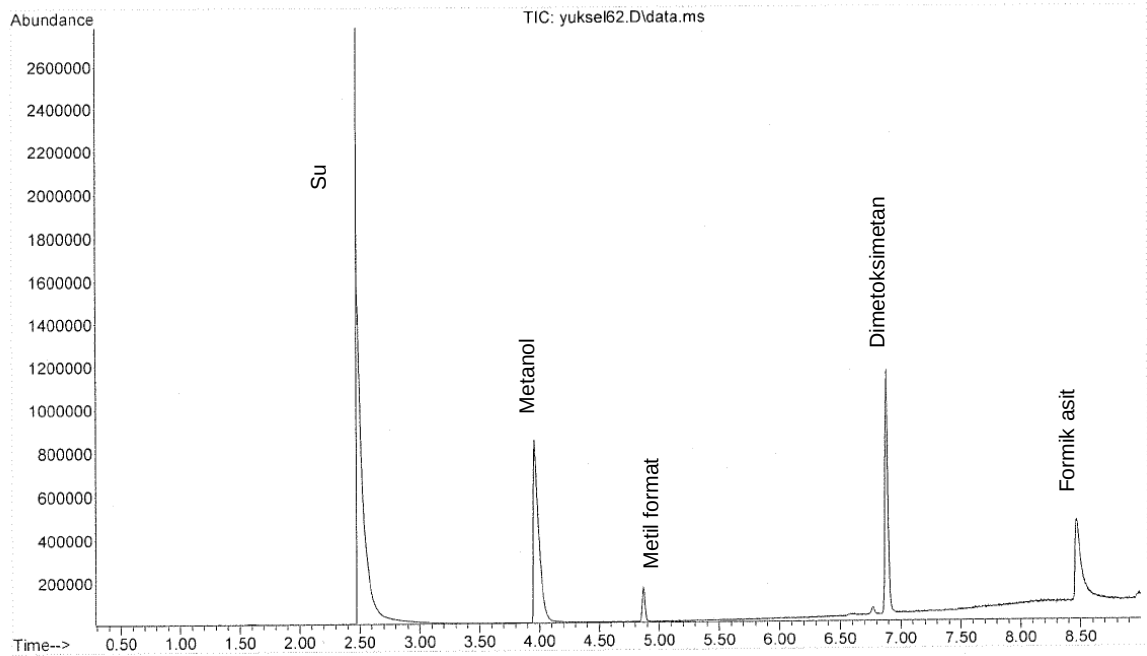
EK 25. Mo Kaplı Grafit Çubuk Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 53,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

Sample Name: ex120114_1enj
isc Info :
ial Number: 1

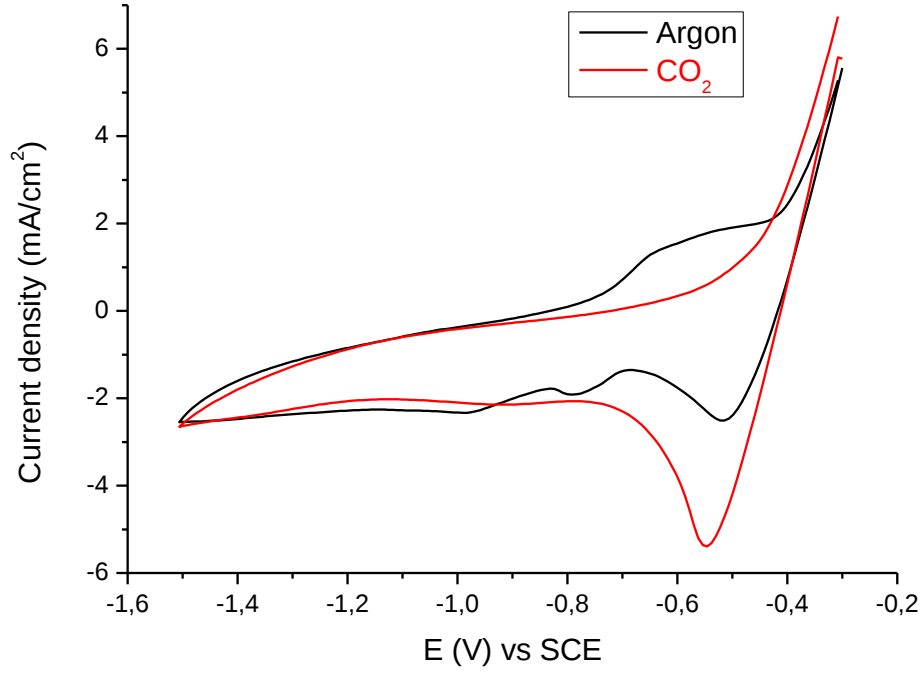


EK 26. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 9,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

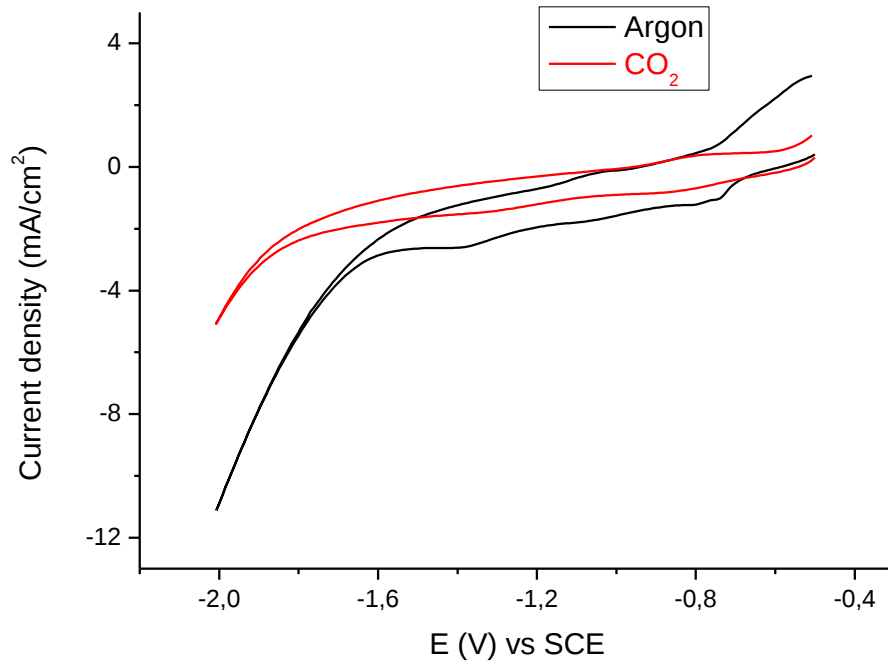
Sample Name: ex130114_1enj
isc Info :
ial Number: 1



EK 27. Mo Kaplı Bakır Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 25,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

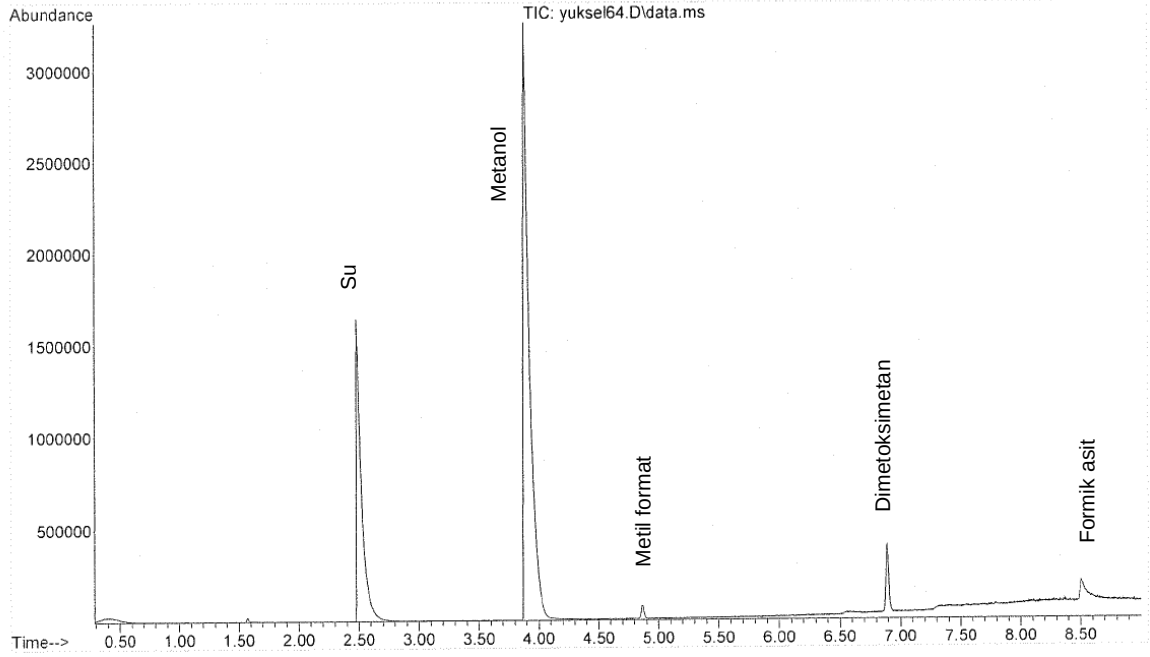


Ek 28. *Pb çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0.3, -1.5) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 CH₃OH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.1 M NaClO₄, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)*



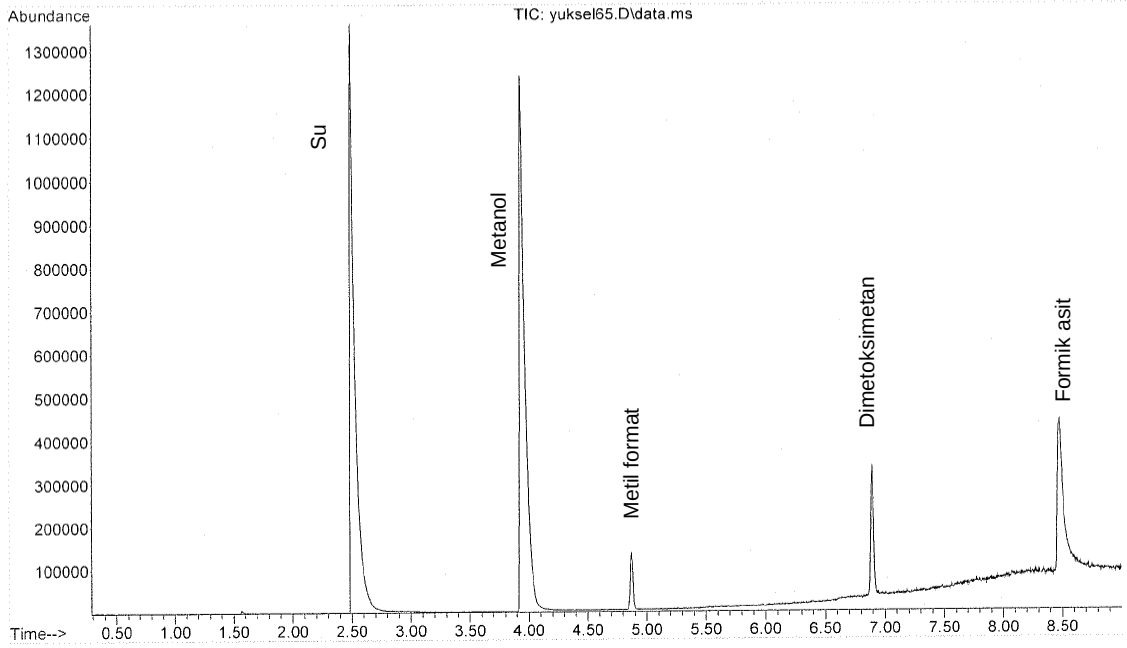
Ek 29. *Pb çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki metanol (—) ve metanol içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0.5, -2.0) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 CH₃OH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.1 M NaClO₄, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)*

ample Name: ex260114_1enj
isc Info :
ial Number: 1

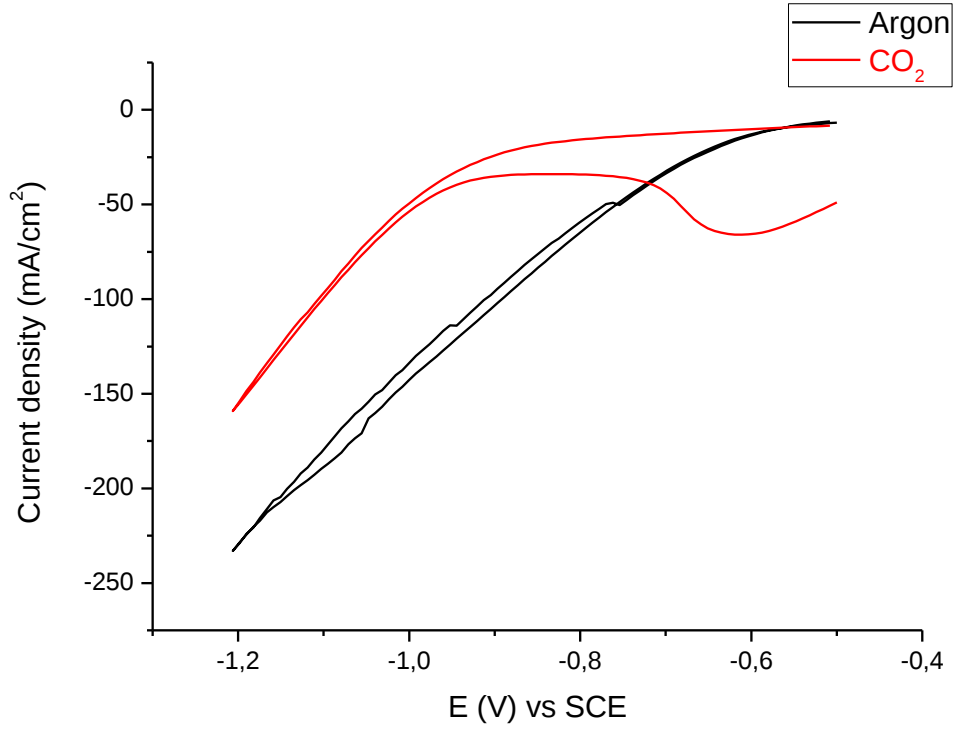


EK 30. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 12,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

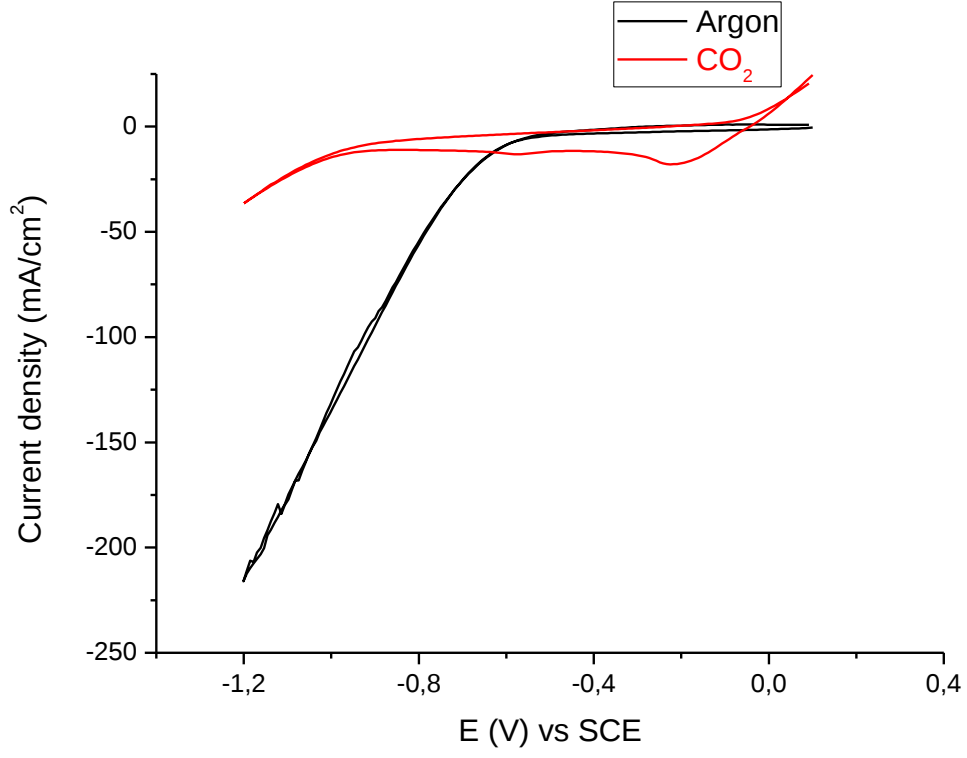
ample Name: ex270114_1enj
isc Info :
ial Number: 1



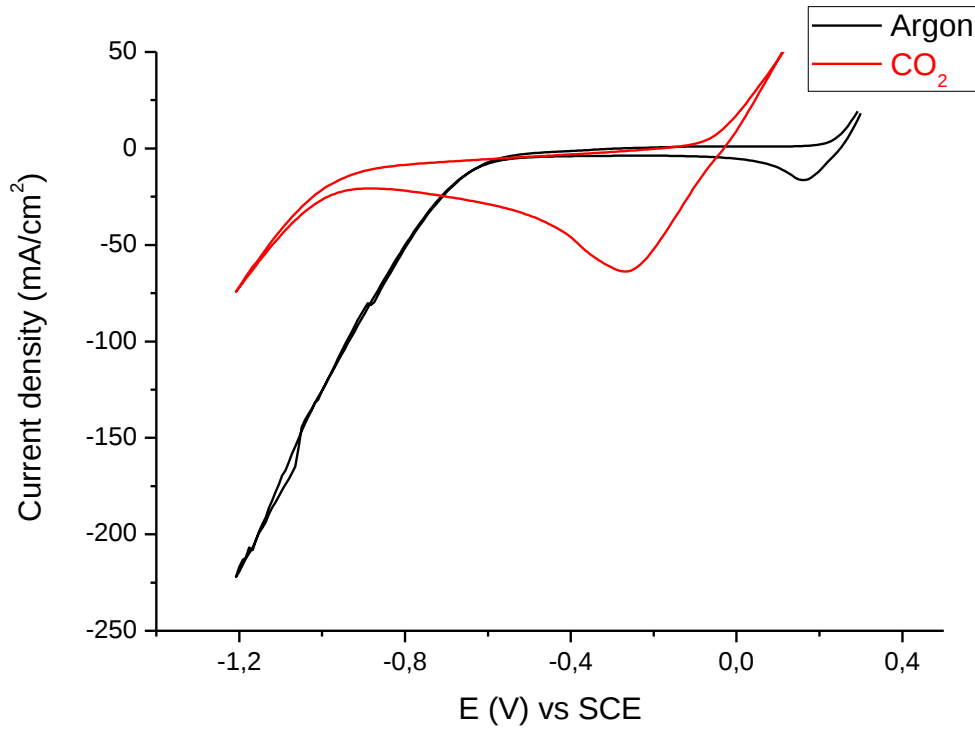
EK 31. Pb Elektrot – Metanol deneyinde yaklaşık 34,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).



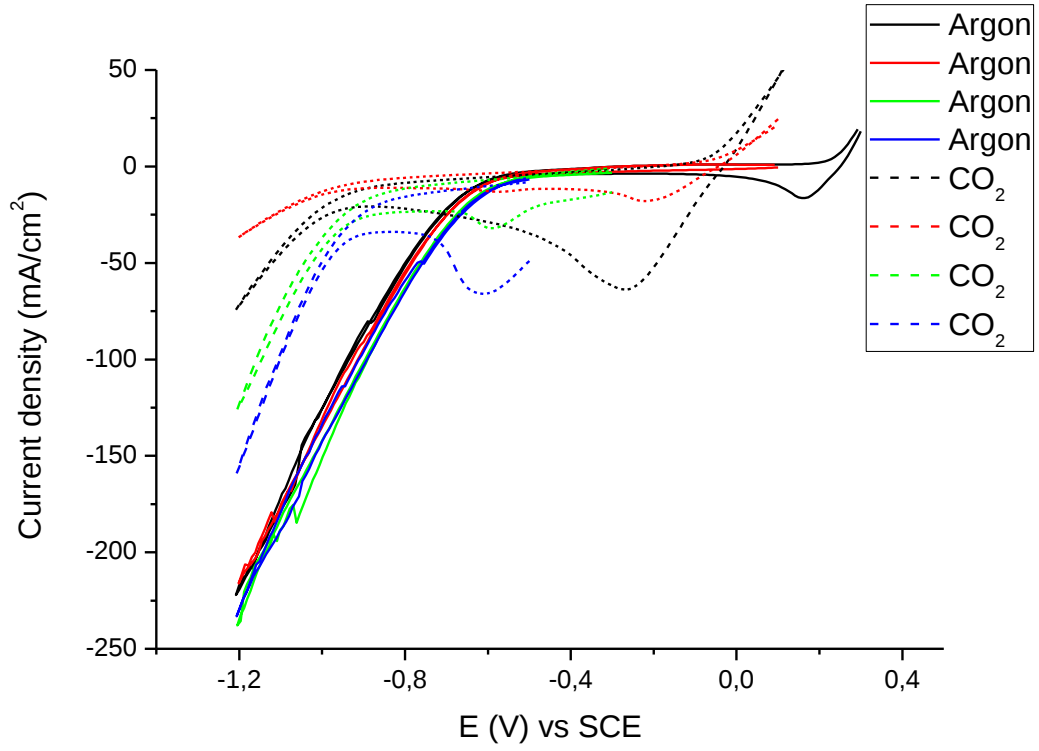
Ek 32. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki formik asit (—) ve formik asit içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0.5, -1.2) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 HCOOH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.2 M KCOOH, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)



Ek 33. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki formik asit (—) ve formik asit içindeki doymuş CO_2 (—) çözeltisinin (0.1, -1.2) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 HCOOH , %10 H_2O , destek elektrolit: 0.2 M KCOOH , referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

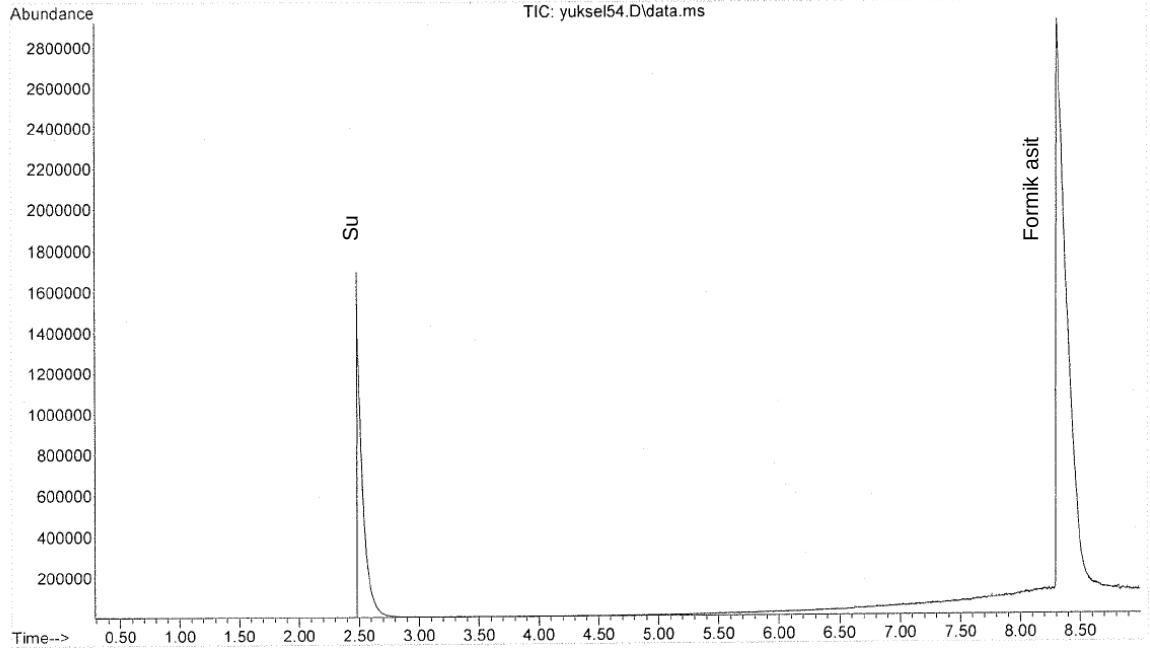


Ek 34. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki formik asit (—) ve formik asit içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (0.3, -1.2) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 HCOOH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.2 M KCOOH, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)



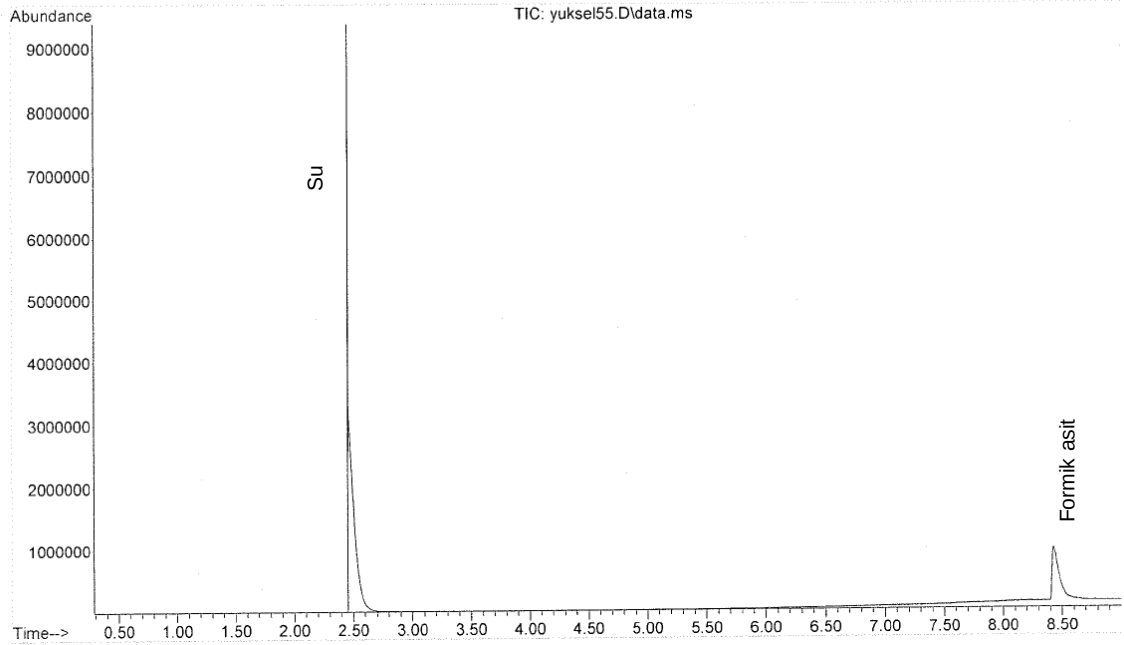
Ek 35. Cu çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki formik asit (sürekli çizgiler) ve formik asit içindeki doymuş CO₂ (kesikli çizgiler) çözeltisinin (0.3, -1.2) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramlar (%90 HCOOH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.2 M KCOOH, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)

Sample Name: ex300612_1enj
isc Info :
ial Number: 1

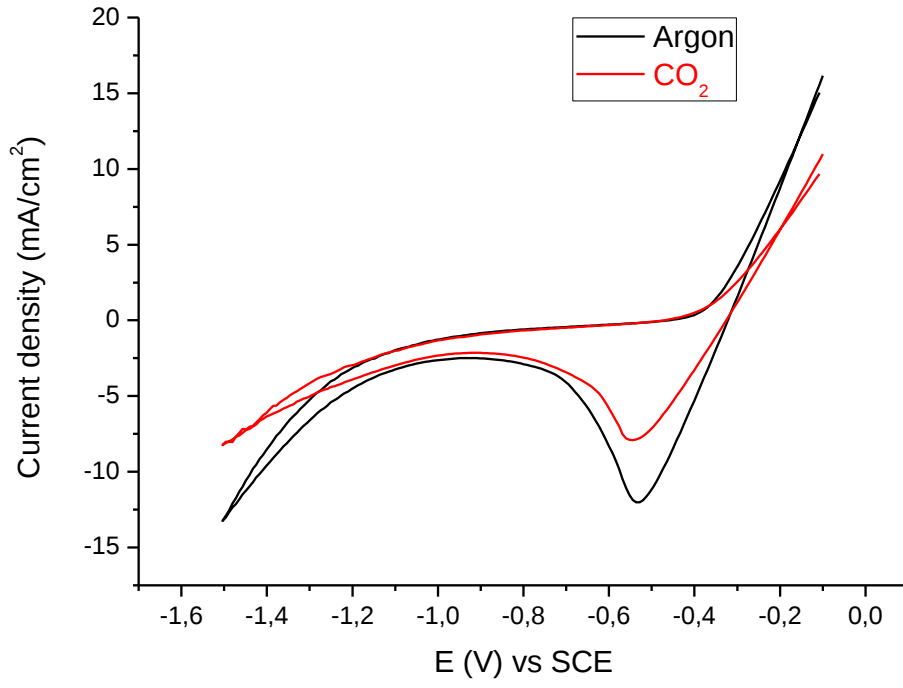


EK 36. Cu Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 26,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

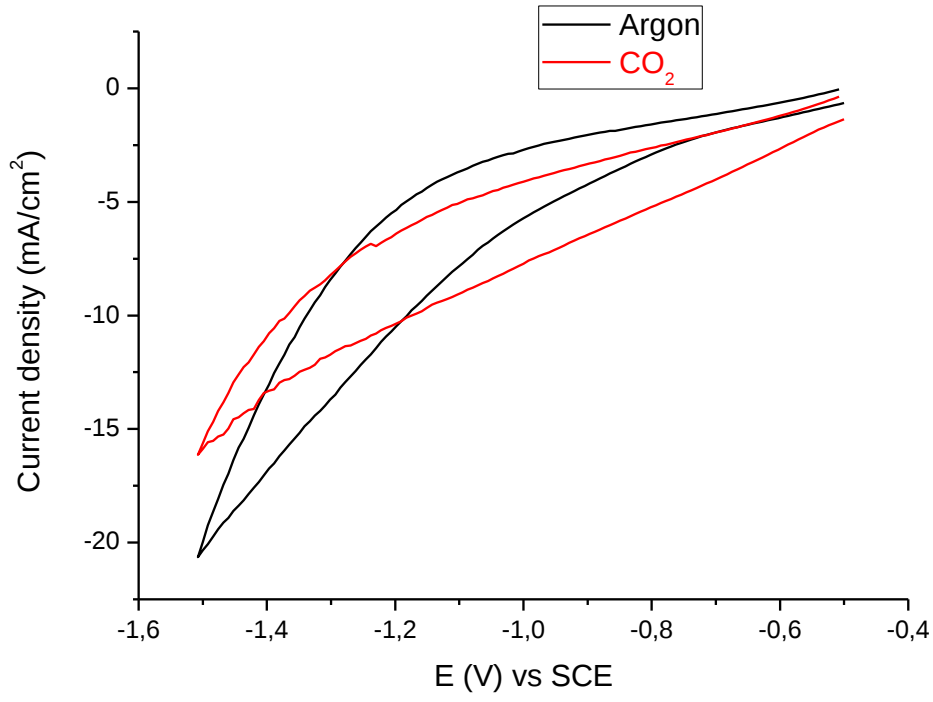
Sample Name: ex080712_1enj
isc Info :
ial Number: 1



EK 37. Cu Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 52,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

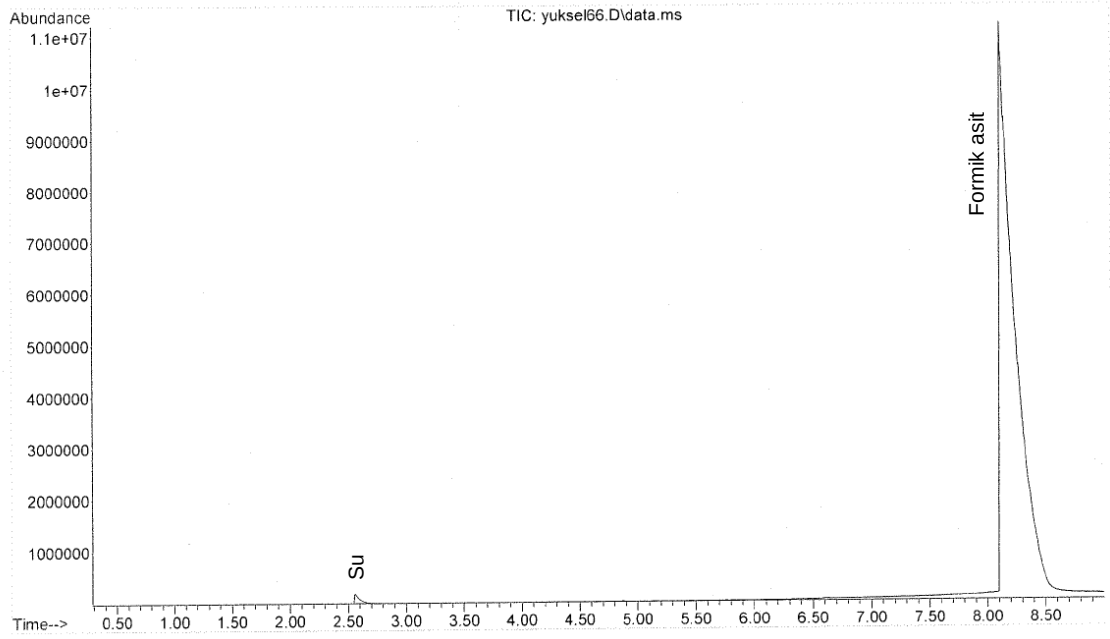


Ek 38. *Pb çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki formik asit (—) ve formik asit içindeki doymuş CO_2 (—) çözeltisinin (-0.1, -1.5) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 HCOOH , %10 H_2O , destek elektrolit: 0.2 M KCOOH , referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)*



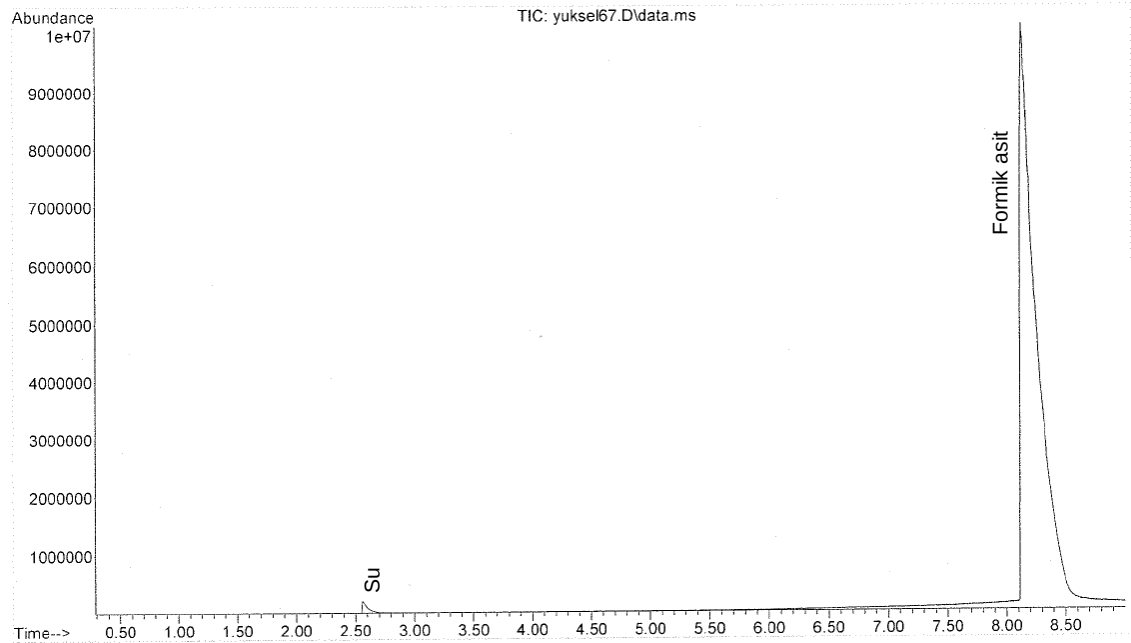
Ek 39. *Pb çalışma elektrodu üzerinde argon atmosferindeki formik asit (—) ve formik asit içindeki doymuş CO₂ (—) çözeltisinin (-0.5, -1.5) V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (%90 HCOOH, %10 H₂O, destek elektrolit: 0.2 M KCOOH, referans elektrot: SCE) (v: 100 mV/s)*

Sample Name: ex090214_1enj
isc Info :
ial Number: 1



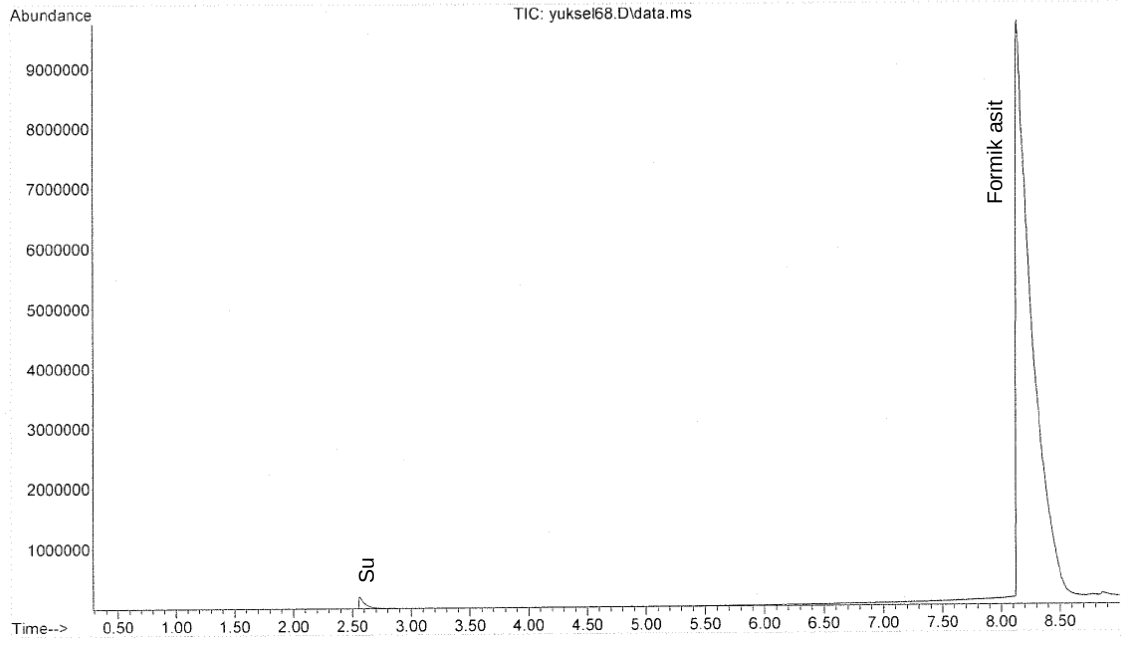
EK 40. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 10,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

Sample Name: ex100214_1enj
isc Info :
ial Number: 1

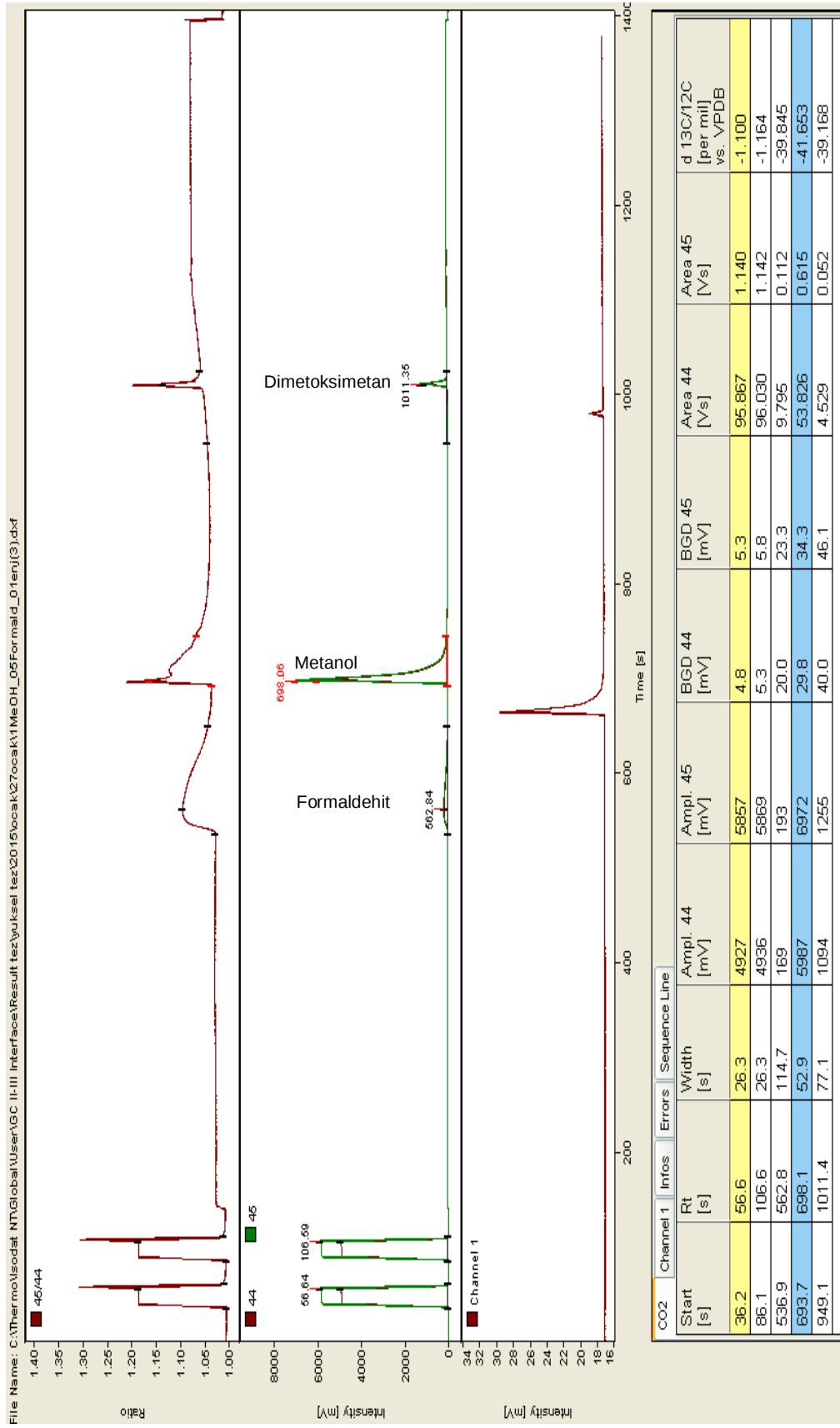


EK 41. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 19,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).

Sample Name: ex110214_1enj
isc Info :
ial Number: 1



EK 42. Pb Elektrot – Formik asit deneyinde yaklaşık 27,000 C yük saydıktan sonra alınan örneğin GCMS kromatogramı (Su piki dahil).



Ek 43. 1 mL metanol ve 0.5 mL formaldehit karışımına ait IRMS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Yüksel MERT
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Evli
E-posta : yuksel.mert@taek.gov.tr
Adres : TAEK - SANAEM Saray Mah. Atom Cad. No:27
06983 Kazan/ANKARA

Eğitim

Lise : Ankara Kurtuluş Lisesi
Lisans : Hacettepe Üni. Kimya Böl.
Yüksek Lisans : Hacettepe Üni. Kimya Böl. Organik Kimya ABD
Doktora : Hacettepe Üni. Kimya Böl. Analitik Kimya ABD

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (ÜDS: 70)

İş Deneyimi

1997 – 2000 : Araştırma Görevlisi (Hacettepe Üni. Kimya Böl.)
2000 – : Kimyager (Türkiye Atom Enerjisi Kurumu)

Deneyim Alanları

IRMS, GC, GC-MS, HPLC ve LC-MS analiz sistemleri

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar
