



T.C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL KARBONİL KOMPLEKSLERİYLE MODİFİYE
EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROTLARDA
ELEKTROKİMYASAL CO₂ İNDİRGENMESİ**

FURKAN ARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ORDU2024

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

FURKAN ARSLAN

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

METAL KARBONİL KOMPLEKSLERİYLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI KARBON ELEKTROTLARDA ELEKTROKİMYASAL CO₂ İNDİRGENMESİ

Furkan ARSLAN

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 45 SAYFA

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Her yıl atmosfere çok büyük miktarlarda salınan karbondioksit gazı sera etkisi oluşturarak dünyanın aşırı miktarda ısınmasına ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Dolayısıyla karbondioksit miktarının azaltılması çevre açısından büyük önem taşımaktadır. Bu tez kapsamında CO₂'nin elektrokimyasal indirgenmesi için katalizör olarak iki adet koordinasyon bileşiği [Mn(I)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol)] ve [Re(I)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol)] test edilmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları hem homojen hem de heterojen kataliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. İlk etapta sentezi gerçekleştirilen Mn(I) ve Re(I) kompleks moleküllerinin elektrokimyasal davranışı ortamda CO₂ yokken ve CO₂ varlığında çalışılmış ve böylelikle bileşiklerin CO₂ indirgenmesine karşı gösterdikleri katalitik aktivite belirlenmiştir. Tezin daha sonraki kısmında ise ilk olarak Mn(I) ve Re(I) komplekslerinin camsı karbon elektrot (CKE) üzerine immobilizasyonu çalışılmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal immobilizasyon tekniği denenmiş, üzerine Nafion membran kullanılmıştır. Kompleks moleküllerin elektrot yüzeyine kararlı bir şekilde immobilizasyonu gerçekleştirildikten sonra modifiye elektrotlar kullanılarak CO₂ indirgenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen CO₂ indirgenme akımları katalizör veriminin ölçüsü olarak kaydedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbondioksit indirgenmesi, Elektrokataliz, Modifiye elektrot, Mn kompleksi, Re kompleksi

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO₂ ON METAL CARBONYL COMPLEXES MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES

Furkan ARSLAN

ORDU UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF NATURAL SCIENCES

CHEMISTRY

MASTER THESIS, 45 PAGES

SUPERVISOR: Assoc. Prof. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Carbon dioxide gas released into the atmosphere in very large amounts every year causes the greenhouse effect and excessive warming of the world and global warming. Therefore, reducing the amount of carbon dioxide is of great importance for the environment. In this thesis, two coordination compounds, [Mn(I)(CO)₃(2,2'-bipyridyl)(2-mercaptobenzimidazole)] and [Re(I)(CO)₃(2,2'-bipyridyl)(2-mercaptobenzimidazole)] were tested as catalysts for the electrochemical reduction of CO₂. Catalytic activity studies were carried out under both homogeneous and heterogeneous catalysis conditions. In the first stage, the electrochemical behavior of the synthesized Mn(I) and Re(I) complex molecules was studied in the absence of CO₂ and in the presence of CO₂, and thus the catalytic activity of the compounds against CO₂ reduction was determined. In the next part of the thesis, firstly the immobilization of Mn(I) and Re(I) complexes on glassy carbon electrode (CKE) was studied. For this purpose, electrochemical immobilization technique was tried and Nafion membrane was used on it. After the stable immobilization of complex molecules on the electrode surface, CO₂ reduction studies were carried out using modified electrodes and the obtained CO₂ reduction currents were recorded as a measure of catalyst efficiency.

Keywords: Carbon dioxide reduction, Electrocatalysis, Modified electrode, Mn complex, Re complex

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitimim boyunca destek olan ve her türlü beni cesaretlendiren eşim Filiz ARSLAN'a, eğitimin önemini her zaman vurgulayan aileme teşekkür ederim. Yine süreç boyunca bana bilgilerini aktaran ve her türlü kolaylık sağlayan Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ ve Prof. Dr. Elvan ÜSTÜN hocalarıma da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR	IVIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Karbondioksit (CO ₂) Molekülü.....	3
2.2. Elektrokimyasal CO ₂ İndirgenmesinin Sağladığı Yararlar ve Geleceği.....	4
2.3. Ticari Tesisler ve Projeler.....	6
2.4. Üretilen Kimyasalların Ekonomik Yapılabilirliği.....	8
2.5. Sıvı Fazlı Elektrokimyasal CO ₂ İndirgenmesi.....	11
2.6. Seçici Nesil Ürünler.....	12
2.7. Gaz Fazı CO ₂ Elektrolizinde Evrim.....	16
2.8. Homojen Ve Heterojen Kataliz.....	17
2.9. CO ₂ 'in İndirgenmesinde Kullanılan Geçiş Metal Kompleksleri.....	18
2.10. Elektrokimya.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1. Mn(I)(CO) ₃ (2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Sentezi...21	21
3.2. Re(I)(CO) ₃ (2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Sentezi...22	22
3.3. Komplekslerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	22
3.4. Komplekslerin CO ₂ İndirgenmesine Karşı Homojen Kataliz Davranışlarının İncelenmesi.....	23
3.5. Çalışma Elektrotunun Mn(I) ve Re(I) Kompleksleriyle Modifiye Edilmesi.....	23
3.6. Heterojen Kataliz Çalışmaları.....	23
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	222
4.1. Komplekslerin Sentezi Ve Yapısal Karakterizasyonu.....	24
4.2. Komplekslerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	26
4.3. Komplekslerin Elektrokimyasal CO ₂ İndirgenmesine Karşı Homojen Kataliz Davranışlarının İncelenmesi.....	29
4.4. Çalışma Elektrotunun Mn(I) ve Re(I) Kompleksleriyle Modifiye Edilmesi.....	32
4.5. Komplekslerin Elektrokimyasal CO ₂ İndirgenmesine Karşı Heterojen Kataliz Davranışlarının İncelenmesi.....	39
5. SONUÇLAR	40
6. KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 CO ₂ Molekülünün Yapısı	3
Şekil 3.1 CO ₂ İndirgenmesi İçin Katalizör Olarak Kullanılan Mn(I) ve Re(I) Karbonil Bileşiklerinin Kimyasal Yapısı.....	21
Şekil 3.2 Elektrokimyasal Hücre.....	22
Şekil 4.1 Mn(I)(bpy)(CO) ₃ (2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Yapısı.....	24
Şekil 4.2 Re(I)(bpy)(CO) ₃ (2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Yapısı.....	26
Şekil 4.3 3 mM Mn(I)(bpy)(CO) ₃ (2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Dönüşümlü Voltamogramı. Tarama Hızı: 0.1 V s ⁻¹	27
Şekil 4.4 3 mM Re(I)(bpy)(CO) ₃ (2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Dönüşümlü Voltamogramı. Tarama hızı: 0.1 V s ⁻¹	27
Şekil 4.5 Mn(I)(bpy)(CO) ₃ (2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Farklı Tarama Hızlarında (50-300 V s ⁻¹) Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramları..	28
Şekil 4.6 Re(I)(bpy)(CO) ₃ (2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Farklı Tarama Hızlarında (50-300 V s ⁻¹) Kaydedilen dönüşümlü Voltamogramları...	29
Şekil 4.7 CO ₂ İle Doyurulmuş 100 mM TBAPF ₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin Kaplanmamış CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramı. Tarama Hızı: (0.1 Vs ⁻¹)	29
Şekil 4.8 CO ₂ İle Doyurulmuş 100 mM TBAPF ₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin 5 mM Su Eklendikten Sonra Kaplanmamış CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramı. (Tarama hızı: 0.1 Vs ⁻¹).....	30
Şekil 4.9 3 mM Mn(I) Karbonil Kompleksi Ve 100 mM TBAPF ₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin CO ₂ Ve Su Eklenmeden Önce Ve Sonra Kaplanmamış CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramı. (Tarama hızı: 0.1 Vs ⁻¹).....	31
Şekil 4.10 3 mM Re(I) Karbonil Kompleksi ve 100 mM TBAPF ₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin CO ₂ Ve Su Eklenmeden Önce Ve Sonra Kaplanmamış CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramı. (Tarama hızı: 0.1 Vs ⁻¹).....	31
Şekil 4.11 3 mM Mn(I) Karbonil Kompleksi Ve 100 mM TBAPF ₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinden CKE Yüzeyine Mn(I) Kompleksinin İmmobilizasyonu. (30 döngü, tarama hızı: 0.1 Vs ⁻¹).....	32
Şekil 4.12 3 mM Re(I) Karbonil Kompleksi Ve 100 mM TBAPF ₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinden CKE Yüzeyine Mn(I) Kompleksinin İmmobilizasyonu. (30 döngü, tarama hızı: 0.1 Vs ⁻¹).....	33
Şekil 4.13 Kaplanmamış KGE İle Kaydedilen SEM Görüntüsü.....	34
Şekil 4.14 Mn(I) Kompleksiyle Kaplanmış KGE'un a) Nafyonsuz, b) Nafyonlu SEM Görüntüleri.....	35

Şekil 4.15 Mn(I) Kompleksiyle Kaplanmış KGE'un Elemental Haritalama Görüntüleri	36
Şekil 4.16 Re(I) Kompleksiyle Kaplanmış KGE'un a) Nafyonsuz, b) Nafyonlu SEM Görüntüleri.....	37
Şekil 4.17 Re(I) Kompleksiyle Kaplanmış KGE'un Elemental Haritalama Görüntüleri	38
Şekil 4.18 100 mM TBAPF ₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin Mn(I) Karbonil Kompleksiyle Modifiye Edilmiş CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramları. (Tarama hızı: 0.1 Vs ⁻¹).....	39
Şekil 4.19 100 mM TBAPF ₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin Re(I) Karbonil Kompleksiyle Modifiye Edilmiş CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramları. (Tarama hızı: 0.1 Vs ⁻¹).....	40

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

CKE	:	Camsı Karbon Elektrot
F	:	Faraday Sabiti
FE	:	Faradaik Verim
GDE	:	Gaz Difizyon Elektrot
I	:	Akım
KGE	:	Kurşun Kalem Grafit Elektrot
PEC	:	Foto Elektro Katalitik
R	:	Gaz sabiti
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
T	:	Zaman
T	:	Mutlak Sıcaklık
Q	:	Yük

1. GİRİŞ

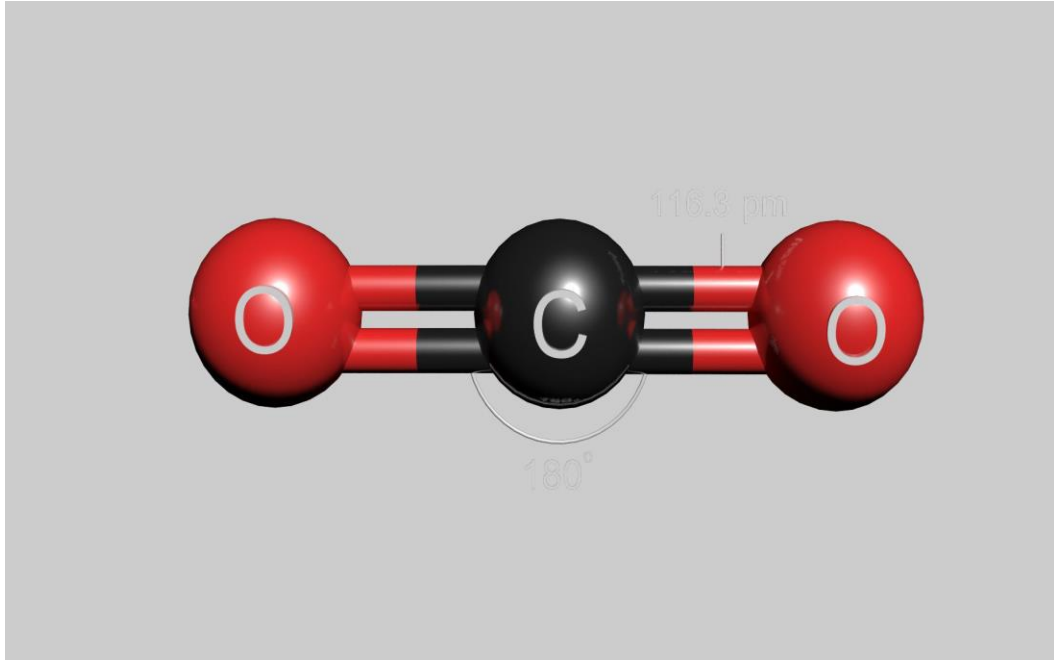
Dünya, üzerine düşen güneş ışınlarından çok, dünyadan yansıyan güneş ışınlarıyla ısınır. Bu yansıyan ışınlar başta karbondioksit, metan ve su buharı olmak üzere atmosferde bulunan gazlar tarafından tutulur, böylece dünya ısınır. Bu olaya sera etkisi denir ve atmosferde sera gazı adı verilen bu gazların miktarının artması Yerküre'de ısınmayı büyük oranda artırır. Dolayısıyla sera gazlarının miktarının kontrol altında olması dünyadaki canlı dengesinin korunması açısından son derece büyük önem arz etmektedir. Binlerce yıldır dünyamızdaki karbon kaynakları kararlı kalırken, günümüzde gerçekleşen insanoğlu aktiviteleri, fosil yakıtların kullanımı ve ormanların yok oluşu atmosfere büyük miktarlarda karbondioksit ve diğer sera gazlarının salınmasına sebep olmaktadır. Her yıl atmosfere çok büyük miktarlarda salınan karbon dioksit gazının miktarının azaltılması çevre açısından büyük önem taşımaktadır. CO₂'nin sürdürülebilir olarak dönüştürülmesi için kullanılacak yöntemler içerisinde elektrokimyasal indirgeme, önemli ve gelecek vaat eden bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. CO₂'nin doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi güvenilir ve temiz bir yaklaşım olmakla beraber büyük aşırı gerilimler nedeniyle kinetik olarak geleneksel yöntemle gerçekleştirilmesi oldukça zor bir süreçtir. Ayrıca elektrot zehirlenmesi ortaya çıkabilir ve genellikle yöntemin seçiciliği düşüktür. Bundan dolayı CO₂ indirgenmesi için etkin bir katalizör kullanılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan iyi tasarlanmış modifiye elektrotlar kullanılarak CO₂ indirgenmesindeki aşırı gerilim yeterli derecede azaltılabilir. Bu çalışmada CO₂'nin elektrokimyasal indirgenmesi için katalizör olarak birisi ilk defa sentezlenmiş olan iki adet koordinasyon bileşiği [Mn(I)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol)] ve [Re(I)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol)] test edilmiştir. Katalitik aktivite çalışmaları hem homojen hem de heterojen kataliz koşullarında gerçekleştirilmiş ve heterojen kataliz için koordinasyon bileşikleri camsı karbon elektrot üzerine immobilize edilmiştir. Proje çalışmaları kapsamında ilk olarak çalışma grubumuz tarafından daha önce sentezlenmiş ancak henüz yayınlanmamış bir adet Re(I) kompleksi ve ilk defa sentezlenmiş bir adet Mn(I) kompleksi kullanılmıştır. İlk etapta sentezi gerçekleştirilen Mn(I) kompleksinin karakterizasyonu spektrometrik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise her bir kompleks molekülün elektrokimyasal davranışı ortamda CO₂ yokken ve CO₂ varlığında çalışılmış ve

böylelikle bileşiklerin CO₂ indirgenmesine karşı gösterdikleri katalitik aktivite belirlenmiştir. Projenin bu kısmına kadar olan kataliz çalışmaları homojen kataliz koşullarında gerçekleştirilmiş olup bu bilgiler ışığında nihai olarak tasarlanması hedeflenen heterojen katalizörler için önemli bilgiler elde edilmiştir. Projenin daha sonraki kısmında ise ilk olarak Mn(I) ve Re(I) komplekslerinin camsı karbon elektrot (CKE) üzerine immobilizasyonu çalışılmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal immobilizasyon tekniği denenmiş, üzerine Nafion membran kullanılmıştır. Kompleks moleküllerin elektrot yüzeyine kararlı bir şekilde immobilizasyonu gerçekleştirildikten sonra modifiye elektrotlar kullanılarak CO₂ indirgenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen CO₂ indirgenme akımları katalizör veriminin ölçüsü olarak kaydedilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Karbondioksit (CO₂) Molekülü:

CO₂ molekülü C ve O ametal atomlarından oluşan polar kovalent bağlı atomlardan oluşan apolar bir moleküldür. Atomlar arasındaki bağ açısı 180°'dir. Renksiz ve kokusuz bir gazdır. Kaynama noktası -78°C'dir. Molekül ağırlığı 44,01 g/mol'dür. CO₂ sıvı halde 1.178 kg/litre yoğunluğa sahiptir. 1 atmosfer basınçta ve 25 derece sıcaklıkta 850 j/kg özgül ısıya sahiptir. 1 atmosfer basınç altında 629 birim genişleme hacmine sahiptir. Kritik sıcaklığı 31 derece, kritik basıncı ise 73,82 bardır. Düşük sıcaklıklarda katıdır ve katı olduğu bu duruma kuru buz denir. Kuru buz ise yanmayan, tat ve kokusu olmayan, toksik etkisi olmayan özelliklere sahiptir. Karbondioksit gaz halindeyse zehirlidir. Özellikle boğucu bir özelliği vardır. Karbondioksitten kaynaklanan ölümler, gazın boğucu etkisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.1 CO₂ Molekülünün Yapısı

CO₂ ana kaynağı hayvan ve insan solunumu sonucu ortaya çıkmasıdır. CO₂ renksiz kokusuz bir gazdır fakat çevre açısından fazla miktarının oldukça zararı vardır. Bunlardan en önemlileri CO₂ gazının sera etkisi yaratmasıdır. Sera etkisi dünyanın

etrafında biriken gazların dünyaya düşen güneş ışınları atmosfere geri yansırken bu güneş ışınlarını tutup dünyanın fazla ısınmasına ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır.

2.2. Elektrokimyasal CO₂ İndirgenmesinin Sağladığı Yararlar ve Geleceği:

Sanayileşme ve teknolojinin gelişmesi günlük yaşamda kolaylık sağlamanın yanı sıra aynı zamanda çevre kirliliğine de yüksek düzeyde sebep olmuştur.

Fosil yakıtların yakılması doğada ki CO₂ emisyonları artırmakta ve bunun sonucunda iklim değişikliğine neden olmaktadır (Leung, Caramanna ve Maroto Valer, 2014). Bu sorunu çözmek için fosil yakıt kullanımının azaltılması ve bunların alternatif yenilenebilir enerjilerle dönüştürülmesi gibi CO₂ emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler geliştirildi (IPCC, 2005). Sonuç olarak CO₂ atık bir son ürün değil, katma değerli kimyasalların üretimi için bol ve ucuz bir karbon kaynağı olan CO₂'nin geri dönüştürülmesine yönelik sürekli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı, bir çözüm olarak dikkat çeken CO₂'nin elektrokimyasal dönüşümüdür (Dominguez-Ramos, Singh, Zhang , Hertwich ve Irabien, 2015; Qiao, Liu, Hong ve Zhang, 2014). Elektrokimyasal CO₂ azaltma sürecini yenilenebilir elektrik kaynaklarıyla birleştirmek, potansiyel olarak karbon nötr bir enerji döngüsünü mümkün kılabilir. Maalesef CO₂ termodinamik olarak kararlı bir moleküldür ve CO₂'nin reaksiyon kinetiği ve kütle taşınması yavaştır (Jhong, Ma ve Kenis, 2013; Qiao ve ark.,2014). Bu nedenle CO₂'nin CO₂'ye tek elektron indirgeme reaksiyonuna girmesi için aktive edilmesi için yüksek termodinamik enerji gerektirir (Kumar ve ark.,2016). CO₂'nin diğer ürünlere elektrokimyasal indirgenmesi, elektron ve proton transferlerini içeren çok sayıda adım sırasında oluşan daha karmaşık ara maddelerle ilerlediğinden, buna sıklıkla yüksek aşırı potansiyeller eşlik eder (Jhong ve ark.,2013). Bu da şu anlama gelir: CO₂ azaltımını başlatmak için teorik potansiyelden daha fazla negatif elektrik potansiyelinin uygulanması gerekir (Ganesh, 2016; Simakov, 2017; Zhao, Liu, Quan, Chen ve Yu, 2017). Elektrokimyasal işlemlerde bu tür bir aşırı potansiyel zararlı olabilir çünkü birçok durumda sadece ek elektrik enerjisi gerektirmez, aynı zamanda rekabetçi indirgeme ürünlerinin istenmeyen oluşumunu da teşvik eder (Örn. H₂), hem verimliliği hem de seçiciliği azaltır (Ganesh, 2016). Bu nedenle, aşırı potansiyeli azaltmak, şu anda en önemli görevlerden biri olmayı sürdürüyor.

Bugüne kadar çok sayıda araştırma, aşırı potansiyelleri azaltma, seçiciliği ve dönüşüm verimliliğini artıran katalizörleri keşfetmeye odaklanmış olsa da (Al Rowaili, Jamal, Ba Shammakh ve Rana, 2018; Keerthiga ve Chetty, 2017; Kim ve ark.,2015; Kuhl ve ark.,2014; Lin ve ark.,2015 ; Sreekanth, Nazrulla, Vineesh, Sailaja ve Phani, 2015) konsantrasyonun aşırı potansiyelinin azaltılmasıyla ilişkili olan elektrolit ve hücre konfigürasyonu çok az ilgi görmüştür (Dunwell ve ark.,2017; Endrodi ve ark.,2017; Ganesh, 2016; Jones, Prakash ve Olah, 2014; Lobaccaro ve ark.,2016; Sharma ve Zhou, 2017; Singh, Clark ve Bell, 2015; Singh, Kwon, Lum, Ager ve Bell, 2016). Sonuç olarak, daha yeni çalışmalar aşırı potansiyellerle birlikte konsantrasyon aşırı potansiyellerini de azaltmanın önemini göstermeye başladı. Örneğin Clark, Resasco ve arkadaşları deneysel değişkenleri kontrol etmenin elektrokimyasal CO₂ azaltma performansları üzerindeki etkisini vurguladı. Veri toplama ve raporlama için yöntemler önerdi (Clark ve ark.,2018). Yazarlar çalışmalarında, hücre tasarımının ve CO₂ akış hızının bilinçli olarak belirlenmesi gerektiğine dikkat çekti, çünkü içsel reaksiyon kinetiği önemli ölçüde kütle taşımına bağlıydı. Daha önce yayınlanmış diğer inceleme makaleleri, elektrokimyasal CO₂ azaltımına ilişkin mükemmel bir genel bakış sunmuştur , ancak bunların çoğu esas olarak teknolojik konseptin ve reaksiyon mekanizmalarının kapsamlı ve temel yönlerine odaklanmıştır (Francke, Schille ve Roemelt, 2018; Ganesh, 2016; Jhong ve ark.,2013; Kondratenko ve ark.,2013; Martin ve ark.,2015; Viva, 2013; Al-Rowaili ve ark.,2018; Benson, Kubiak , Sathrum ve Smieja, 2009; ve ark.,2017 ; Sun, Ma, Tao, Fan ve Han, 2017 ; Zhang , Zhao ve Gong, 2017 ; Wang ve Wang, 2017; Zhu, Tackett, Chen ve Jiao, 2018). Bazı literatürler, operasyonel faktörleri etkileyecek ve elektrokimyasal CO₂ azaltımının sürekli, büyük ölçekli bir çalışmasına izin verecek çeşitli CO₂ elektrolizör tasarımları önermektedir (Endrodi ve ark.,2017; Lee, Kwon, Machunda ve Lee, 2009). Ancak, elektrokimyasal CO₂ azaltımının mevcut durumu ve nihai hedefimize ulaşmamızda bize yol gösterecek ekonomik fizibilite ile ilgili sistematik bir anlayışa hâlâ ihtiyaç vardır.

2.3. Ticari Tesisler ve Projeler

Elektrokimyasal CO₂ indirgeme işlemindeki çalışmaların çoğu laboratuvar ölçekli deneylerle sınırlı olmasına rağmen, geçmişte CO₂ elektroliz sistemlerinin temellerini oluşturmak için çok sayıda girişimde bulunuldu ve öncüler bir dereceye

kadar bazı başarılar gösterdi. Bu tür başarının bir örneği, ABD, Avrupa ve Japonya'da pilot ölçekli gösterim aşamalarına ulaşan katı oksit elektrolizör hücresinin (SOEC) kurulmasıdır (Stambouli ve Traversa, 2002). Bu yüksek sıcaklıktaki CO₂ elektrolizörleri, hem enerjik hem de ekonomik açıdan ortam sıcaklığı ve basıncı altında gerçekleştirilenler kadar uygun değildir, ancak oda sıcaklığında sıvı fazlı CO₂ elektrolizör sistemine göre daha kararlı performans parametreleri gösterir (Lim ve arkadaşları 2012, 2014). Yüksek sıcaklık sistemlerinde, SOEC'ten üretilen sentez gazı, Fischer- aracılığıyla kimyasallar veya sıvı yakıtlar üretmek için ayrıca işlenir. Tropsch (FT) sentezi (Zheng, Wang ve ark.,2017). SOEC prosesine yönelik ilk ticari CO₂ elektroliz sistemi, Haldor Topsøe tarafından 2016 yılında devreye alınmış ve eCOs (Elektrolitik Karbon Monoksit Çözeltisi) Tesisi olarak adlandırılmıştır. SOEC sisteminin mevcut kıyaslamaları, %99,5 saflıkta 10–100 Nm³/saat CO gazı dağıtım hızı sergiliyor ve daha fazla saflaştırma için Houston, Teksas, ABD yakınlarındaki La Porte'deki Gas Innovations'a aktarılıyor. Gas Innovations , %99,95'in üzerinde saflıkla 3–5 Nm³/saat kapasitede istikrarlı bir CO üretim hızına ulaştı.

CO₂ elektroliz pilot tesisinin bir başka örneği , iyonik sıvı içeren membranlı elektrot düzeneğini oluşturan ve dört yıllık çalışmanın bir parçası olarak 4.500 saat boyunca 400 mA/cm² akım yoğunluğuyla CO üretimi sağlayan Dioxide Materials tarafından geliştirildi (Dioxide Materials, 2016; Masel vd., 2014). İyonik sıvıların endüstriyel uygulamalarda kullanılması, yüksek maliyeti, yüksek akım yoğunluğu ve uzun vadeli istikrarı nedeniyle bir yük olsa da, bu büyük bir başarıdır ve bu nedenle daha fazla tekno-ekonomik analiz, bazı olumlu görünümeler sunmaktadır. CO₂ azaltma teknolojilerinin nihai hedefi çevre dostu, karbon nötr bir sistem oluşturmaktır. Yüksek sıcaklıktaki CO₂ tesislerinin kurulması kesinlikle bu hedefe yönelik büyük bir ilerlemedir ancak yine de çok fazla enerji tüketen bir süreçtir. Bu nedenle, bu sistemlerin ortam sıcaklığı ve basıncı altında elektrolize yönelik olarak geliştirilmesi hala arzu edilmektedir.

Mantra Energy Alternatives, Mantra Venture Group Ltd.'nin bir yan şirkettir CO₂'nin elektrokimyasal indirgenmesi üzerinde çalışmaktadır . Mart 2014'te Mantra, Kanada'daki endüstriyel inovasyonu destekleyen hükümet araştırma kuruluşunun verdiği hibe kapsamında Lafarge tesisinde günlük 100 kg CO₂ emisyonunu kapsayan bir pilot tesis kurdu. Tesise verilen CO₂, 775 ton başına 1.500 \$ civarında satılan

değerli ürünler olan format tuzlarına elektrokimyasal dönüşüm yapıldı. % 20'lik dönüşüm verimliliği için 8 MWh/tCO₂ elektrik enerjisi gerekiyordu (Kore Karbon Yakalama ve Depolama Birliği, 2015). Mantra'nın tesisi, üretilen formatın doğrudan formik asit yakıt hücreleri aracılığıyla diğer kimyasallara veya elektrik enerjisine dönüştürülmesini kapsar. 2014 yılında Almanya'nın Bavyera kentindeki Ayinger bira fabrikası, şirketin Avrupa'daki ilk tanıtım projesine ev sahipliği yapmayı kabul etti ve Mantra bir Mutabakat Zaptı (MOU) imzaladı. Proje, bira fabrikasından yayılan CO₂'yi değerli kimyasallara ve kimyasal ara maddelere dönüştüren Mantra'nın ERC teknolojisi için bir tanıtım tesisinin uygulanmasını içeriyordu. Bu uygulama, Mantra'nın şu anda Lafarge çimento fabrikasında uyguladığı pilot uygulamayla aynı ölçektir (100 kg-CO₂/gün) , ancak hedef ürün farklıdır (Mantra Venture Group, 2014).

Techwin, Güney Kore Techwin Co., Ltd., 2014-2018 yılları arasında Güney Kore Ticaret, Sanayi ve Enerji Bakanlığı tarafından verilen 'yakalanan CO₂ kullanılarak katma değerli kimyasal ürün için yenilikçi teknolojinin geliştirilmesi' başlıklı projeyi gerçekleştiriyordu (Kore Karbon Yakalama ve Depolama Derneği, 2015). Araştırma kapsamı elektrot ve elektrolitin araştırılmasını, test yatağının inşasını ve değerlendirilmesini ve tesislerin yönetimini içeriyordu. Bu projenin amacı, CO₂ dönüşümü için mevcut elektrot teknolojisinden (amalgam elektrot) yararlanarak formik asit üretmektir. 10 kg-CO₂/gün kapasiteli formik asit üretim tesisi geliştirildi ve 2016 yılında başarılı bir deneme çalışması yapıldı. Techwin ayrıca 2018 yılı sonuna kadar 500 kg-CO₂/gün kapasiteli pilot ölçekli bir tesisi işletmeye çalıştı (Kim, Shin, Hyun, Shin ve Kim, 2018).

Det Norske Veritas, Norveç Det Norske Veritas (DNV), elektrokimyasal CO₂ azaltımını büyütmek amacıyla bir gösteri olarak CO₂'nin Format/Formik asite elektrokimyasal indirgemesine (ECFORM) yönelik yarı pilot boyutunda bir reaktör geliştirdi (Sridhar, Hill, Agarwal, Zhai). , & Hektor, 2011). ECFORM, güneş enerjisiyle çalışan bir römorka monte edilen yenilenebilir enerjiyi ve katot olarak kalay veya özel kalay bazlı elektrotları kullanır. Reaktörün büyüklüğü 600 cm² yüzey alanına sahip olup, yaklaşık 1 kg- CO₂/gün azaltma kapasitesi bulunmaktadır. DNV tarafından emisyon senaryolarının ve kaynaklarının analizinden, bir ton enerji

dönüşümü için yaklaşık 2,5 ila 4 MWh gerektirir. CO₂ enerji maliyeti formik asitin tonu başına 270 ile 578 dolar arasında değişiyor.

Avantium, Hollanda 2016 yılında pratik çözümlerin öncülerinden biri olan Liquid Light Inc. Avantium ile birleştirilen elektrokimyasal CO₂ azaltımı uygulaması, Liquid Light Inc.'in ilerlemeleri arasında, enerjiyi artırarak elektrokimyasal CO₂ azaltımının ticarileştirilmesine olanak tanıyan, uzun süreler boyunca sürekli çalışan uzun ömürlü katalizörlerin geliştirilmesi yer almaktadır (Ganesh, 2016). Liquid Light Inc.'in teknolojileriyle, Avantium, bir elektro-kataliz platformu geliştirmeyi ve sürdürülebilir üretim için CO₂'yi hammadde olarak kullanarak süreci ticarileştirmeyi planlıyor. Amaç elektrokimya kullanılarak CO₂'den yüksek değerli kimyasallarının (oksalik asit) üretimi için entegre bir süreç geliştirmek (CORDIS, 2018). 1,5 kA/m²'de 250 g CO₂/saat kullanarak tesis, elektrokimyasal CO₂ dönüşümüne yönelik TRL5 teknolojisinin geliştirmeye hazırlanıyor.

2.4. Üretilen Kimyasalların Ekonomik Yapılabilirliği

Yukarıda bahsedilen büyük ölçekli yaklaşımlar, elektrokimyasal CO₂ azaltımının sanayileştirilmesinin teknik fizibilitesini gösterirken , çalışmalar mevcut teknolojilerin sunduğu ekonomik fizibiliteye ilişkin olumsuz görünümler büyük ölçekli ekonomik fizibiliteye ilişkin bu tür çalışmalar oldukça kıt olmuştur. Çünkü tekno-ekonomik analiz şunu varsaymaktadır: arz ve talep gibi birçok önemli koşul hakkında piyasadaki ürünler, sermaye maliyeti (CO₂ yakalama ekipmanı, gaz ayırma ünitesi ve CO₂ elektrolizörü için), işletme maliyeti (bakım ve proses işletimi için) veya elektrik fiyatı. Bu nedenle analiz edilmesi zordur. Bununla birlikte, birkaç çalışma şunu göstermiştir: Sıvı fazdaki CO₂ azaltımından katma değerli ürünlerin sentezlenmesine yönelik çeşitli modeller kullanılarak CO₂ elektrolizinin ekonomik fizibilitesi; ticarileştirme için dikkate alınması gereken daha gerçekçi performans değişkenleri (Agarwal, Zhai, Hill ve Sridhar, 2011; Jouny, Luc ve Jiao, 2018; Spurgeon ve Kumar, 2018; Verma, Kim, Jhong, Ma ve Kenis, 2016).

Bu modelin önemli örneklerinden biri Verma tarafından önerilmiştir. Ekonomik sürdürülebilirliği tahmin etmek için brüt kar marjı modelini kullandılar. Satılan malın maliyeti ve gelirler dikkate alındığında elektrokimyasal performansın elde edildiği modelin oluşturulmasını hesaba katmak gerekir. Maksimum potansiyel,

minimum akım yoğunluğu, Faraday verimliliği (FE) ve proses operasyonu için katalizör kararlılığı gibi hedefler elde edildi. Bu modele göre formik asit ve CO üretiminin yakın gelecekte ticarileşecek ve daha da geliştirilecektir. Öte yandan performansa rağmen CH_4 , C_2H_4 , CH_3OH ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gibi diğer ürün oluşumlarının hedef değerlerin oldukça altında kalan bu kimyasalların pazar büyüklüğü HCOOH ve CO_2 'den çok daha büyük olması tahmin edildi (Jouny ve ark.,2018; Lu & Jiao, 2016; Verma ve ark.,2016). Böylece ekonomik olarak ortak üretim uygulanabilir HCOOH , CO , CH_4 , C_2H_4 , CH_3OH gibi diğer ürünler, ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ önerildi. Ek olarak, brüt kar marjı modeli için elektrokimyasalın ekonomik fizibilite ve gelişmiş sistem performansı için hem anot hem de katot katalizörlerinin stabilitesi iyileştirilmelidir. Bu araştırmadan elde edilen faydalı ekonomik içgörülere rağmen, sermayenin daha iyi anlaşılması için yatırım hala gerekiyordu ve daha makul bir analiz için tartışıldı. Son zamanlarda Spurgeon ve Kumar, bu durumu dikkate alan bir çalışma yayınladılar. CO_2 elektroliz sisteminin sermaye maliyeti analizleri (Spurgeon & Kumar, 2018). Burada yazarlar dizel, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve HCOOH gibi sıvı ürünlerin tekno ekonomik analizlerine odaklandılar. Bu kimyasallar yüksek enerji yoğunluğuna, iyi depolanabilirliğe ve taşınabilirliğe sahip olduğundan ve dolayısıyla daha ekonomik karlılığa sahip olduğundan CO_2 'den arındırılmıştır (Spurgeon ve Kumar, 2018). Bu modelde yazarlar, gösterildiği gibi ticarileştirme amacıyla sıvı ürünleri sentezlemek için dört farklı yol seçmişlerdir. Her durumda, CO_2 elektroliz sistemleri aşağıdaki işlem birimlerini içeriyordu: 500 MW kömürlü termik santral olarak CO_2 kaynağı, CO_2 monoetanolamin (MEA), CO_2 elektrolizörü kullanan yakalama ekipmanı (nihai ürünlere bağlı olarak FE'lerde farklı değerlerle) ve CO_2/CO ayırma ekipmanının basınç salınımlı adsorpsiyonu (PSA) . Tekno-ekonomik fizibiliteyi hesaplamak için farklı süreç değerleri parametreler (yani hücre voltajı, akım yoğunluğu ve FE, vb.) kullanıldı. Ayrıca farklı ek proses birimleri nihai ürünlere bağlı olarak kullanıldı (yani bir Fischer-Tropsch birinci yol için reaktör ve üçüncü yol için CO ayırma ekipmanı ile birlikte bir CO elektrolizörü). Duyarlılık analizleri için dört senaryoda üç değer kümesi seçilmiştir: yüksek performans, temel durum ve düşük performanslı süreç parametreleri.

İlk yol, FT süreci (FT dizel) yoluyla dizeli sentezlemek için CO_2 'nin elektrokimyasal olarak CO'ya dönüştürülmesiydi. İkinci ve üçüncü yollar, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

sentezi için tek adımlı ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ve iki adımlı ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) elektroliz yollarıydı. Son yol ise, HCOOH ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$) üretmek için CO_2 elektroliziydi. Spurgeon ve Kumar modeline göre, CO_2 'nin CO 'ya elektrolizi ile birleştirilmiş FT dizel üretimi ticarileştirme için en iyi yoldu (Spurgeon ve Kumar, 2018). Öte yandan model, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ üretiminin ticarileşebilmesi için elektrokimyasal performansın önemli ölçüde iyileştirilmesini gerektiriyordu. Ayrıca, prosesin mevcut teknoloji seviyesiyle karlı olmamasına rağmen, HCOOH 'nin toplu kimyasal olarak umut verici bir yakıt olabileceğini de analiz ettiler. Spurgeon ve Kumar'ın çalışması, araştırmanın mevcut seviyesinde hiçbir elektrokimyasal CO_2 azaltma yolunun ekonomik fizibiliteyi karşılayamayacağını öne sürdü. Özellikle Spurgeon ve Kumar, hesapladıkları modellerinde ekonomik uygulanabilirliği kısıtlayan temel faktör olan elektrolizör maliyetini azaltmak için yüksek akım yoğunluğunun ve FE' nin elde edilmesinin şart olduğunu belirtmişlerdir. Analizlerinde temel durumda akım yoğunluğunu 140 mA/cm^2 olarak belirlemişler ve akım yoğunluğunun iyileştirilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Yukarıdaki tekno-ekonomik analizler, sıvı fazlı CO_2 elektroliz teknolojileri ile elektrokatalitik CO_2 azaltımının ürünleri için olumsuz bir görünüm bildirmiş olsa da, dikkat edilmesi gereken birkaç önemli nokta vardı:

- 1.) 2 elektronlu basit C1 kimyasallarının elektrolizi HCOOH ve CO gibi, eğer akım yoğunlukları belirli bir seviyeye (200 mA/cm^2 'nin üzerinde) ulaşabilirse karlı olabilir. Bu nedenle HCOOH ve CO üretimi yakın gelecekte ticarileştirilebilir.
- 2.) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (C2) gibi daha fazla sayıda elektron gerektiren ürünler, yüksek dereceli alkoller ($> \text{C}_3$) ve dizel (C10) C1 ürünlerine göre önemli ölçüde daha büyük pazar potansiyeline sahiptir. Bu nedenle üretim sıvı ürünlerin ($> \text{C}_2$) önemli bir proses olması halinde karlı olabileceği parametreler optimize edilebilir. Ayrıca yüksek elektronlu ürünlerin ekonomik açıdan uygun üretimi için yüksek FE'ler ve düşük aşırı potansiyeller gereklidir.

2.5. Sıvı Fazlı Elektrokimyasal CO_2 İndirgenmesi

Mevcut sıvı fazlı elektrokimyasal CO_2 indirgenme teknolojilerine dayalı olarak, önemli alanlarda elektrokimyasal performans parametreleri ile temel atılımların olması gerektiği görülmektedir. Hori ve arkadaşları tarafından 1980'lerden bu yana çeşitli metaller kullanılarak sulu çözeltilerde elektrokimyasal CO_2

indirgenmesine yönelik öncü çalışmalardan sonra (Hori, Kikuchi, Murata, & Suzuki, 1986; Hori, Murata, Takahashi ve Suzuki, 1988; Hori, Takahashi, Koga ve Hoshi, 2003; Hori, Takahashi, Yoshinami ve Murata, 1997), çok sayıda çalışma yapıldı. Ancak mevcut teknoloji CO₂'nin su bazlı elektrolitlerdeki düşük çözünürlüğü nedeniyle sınırlı kaldı. Sudaki elektrokimyasal CO₂ indirgenmesindeki en büyük sorunlardan biri ortam basıncı ve sıcaklığı altında CO₂ çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Sulu çözeltilerde çözülebilen serbest CO₂ miktarı, 1 bar ve 25°C'de doygun hale getirildiğinde yalnızca yaklaşık 30 mM ile sınırlıdır (Martin ve ark.,2015). Bu soruna basit bir çözüm, sistemdeki CO₂ basıncını artırarak konsantrasyonunu arttırmaktır (Zhong, Fujii, Nakano ve Jin, 2015). Ancak operasyonel koşullar (yani basınç, sıcaklık vb.) birbirine bağlıdır ve birini sabit tutarken diğerini kontrol etmek genellikle çok zordur (Endrodi ve ark.,2017, Gattrell ve ark.,2006). Örneğin, sıcaklık arttıkça CO₂ çözünürlüğü azalırken difüzyon ve elektrolitteki reaksiyon hızları sıcaklıkla orantılı olarak artar (Lobaccaro ve ark.,2016). Bu sorunu aşmanın başka bir yolu da, CO₂'nin çözünürlüğünü artırması beklenen organik çözücüler (yani metanol, asetonitril vb.) elektrolit olarak kullanmaktır (Jones ve ark., 2014). Örneğin, CO₂'nin çözünürlüğü metanolde ortam koşullarında suya göre beş kat daha yüksektir (Zhang, Zhao ve Gong, 2017). Ayrıca iyonik sıvıların, CO₂'nin katalizörler üzerinde adsorpsiyonunu destekleyen ve C=O bağlarının kırılması için enerji bariyerini azaltan CO₂ ile koordine olduğu bilinmektedir (Lim ve ark., 2018; Martin ve ark.,2015; Zhang, Zhao ve Gong, 2017). Bununla birlikte, organik çözücülerin ve iyonik sıvıların benimsenmesinin önündeki en büyük engel bunların maliyeti ve stabilitesidir (Jones ve ark.,2014; Lu ve Jiao, 2016). Bu nedenle elektrolit olarak su bazlı çözeltilerin kullanılması, iyi proton ve elektron transfer kinetiğine sahip, ucuz, bol miktarda bulunan ve çevre açısından zararsız bir çözücü olduğundan daha makul bir seçimdir (Lin ve ark.,2015). Bu derlemede CO₂'nin sıvı faz elektrolizi su bazlı elektrolitlerle sınırlıdır. CO₂'nin sıvı fazda elektrolitik indirgenmesi, gaz fazı elektrolizindeki son gelişmelere kadar geçen on yıllar boyunca araştırılmıştır. Sıvı faz elektrolizinin doğasında olan sorunları çözmek için çok çaba sarf edildi ve bazıları önemli gelişmeler gösterdi.

2.6. Seçici Nesil Ürünler

Elektrokimyasal proseslerde en önemli ölçütlerden biri Faradaik verimdir (FE). Genel performansın ölçüsü olan akım yoğunluğunun (j) dışında, FE'ler belirli bir

sistemin belirli bir ürüne yönelik seçiciliğini tanımlar. Elektrokimyasal CO₂ indirgenmesinde FE özellikle önem kazanmaktadır. Çünkü süreçte aynı anda oluşma eğiliminde olan 5 farklı ürün sınıfı vardır: karbon monoksit, organik asitler (formik asit ve asetik asit), metan, alkoller (metanol, etanol ve n- propanol) ve C₂ ürünleri (etilen ve etan). Bu nedenle, elektrokimyasal CO₂ indirgenmesi alanındaki çalışmalar öncelikle seçilen bir ürüne yönelik FE'yi ve akım yoğunluğunu (genel performansı) artırmaya odaklanmıştır. Beş ürün sınıfının tümü endüstriyel açıdan önemlidir ve benzersiz özelliklere sahiptir. Örneğin karbon monoksit büyük bir öneme sahiptir çünkü hidrojenle birleştirildiğinde termal katalitik bir süreç olan FT reaksiyonu yoluyla sıvı yakıt üretimi için önemli bir hammaddedir (Zhu ve ark.,2014). Böylece CO'nun H₂ ile karışımı (sentetik gaz olarak adlandırılır) şu şekilde ifade edilebilir; herhangi bir ayırma işlemine tabi tutulmadan doğrudan başlangıç malzemesi olarak kullanılır (Ganesh, 2016). Altın (Kim, Resasco, Yu, Asiri ve Yang, 2014; Ma, Hansen, ve ark.,2017), bakır (Huang ve ark.,2017; Jeong, Yeo ve Kwon, 2018; Rasul ve ark.,) dahil olmak üzere çeşitli malzemeler ., 2015) ve metal-organik kompleks (Al-Rowaili ve ark.,2018; Kornienko ve ark.,2015; Shen ve ark.,2015), CO₂'nin elektrokimyasal olarak CO'ya indirgenmesinde katalizör olarak kullanılır. Çoklu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, CO üretmek için CO₂'nin sıvı faz elektrolizinin ortalama %47,9 FE ile ortalama 0,76 V aşırı potansiyelle sahip olduğunu gösterdi. Sıvı faz reaksiyonunun maksimum FECO'su , Pd nano tabakaları ile elde edildi ve FE'nin %97'sini CO'ya işaret etti (Zhu, Zhang, Yang, Hu, ve ark.,2018). İncelenen katalizör malzemeleri arasında Au elektrotlar, sıvı fazlı elektrokimyasal CO₂ azaltımında ortalama %63,5'lik FE ile en düşük ortalama aşırı potansiyeli (0,68 V) gösterdi. Organik asitler de elektrokimyasal CO₂ indirgemesi yoluyla üretilebilen çeşitler arasında ilginç bir üründür. Formik asit oldukça talep gören bir kimyasaldır (yani H₂ depolaması için) (Zheng, De Luna, ve ark.,2017). Farmasötik ürünlerde, kağıt üretiminde ve giysi terbiyesinde kimyasal hammadde olarak kullanılır (Daiyan, Lu, Ng ve Amal) , 2017; Zheng, De Luna ve ark.,2017). Ayrıca uygun oksidasyon kinetiği ve hafif geçiş eğilimleri nedeniyle, elektrik üretmek amacıyla doğrudan sıvı yakıt hücrelerinde yakıt kaynağı olarak kullanılır (Rees ve Compton, 2011). Seçici bir format üretimi için, CO₂ radikal ara ürününün elektrot yüzeyinde zayıf bağlanması gerekir ve bu, hız belirleyici adım olarak kabul edilir (Hahn ve ark.,2015). Formik asitin formu duruma göre farklı

olabilir. Nötr ve yüksek pH'da anyonik formda (HCOO^- , format) ve $\text{pH} < 3$ 'te olabilir (Daiyan ve ark.,2017). Formatın Sn üzerinde üretildiği belirlenmiştir (Chen ve Kanan, 2012; Wu, Risalvato ve Zhou, 2012; Yadav ve Purkait, 2016; Zhang, Kang ve Meyer, 2014), Cu (Guo vd., 2017; Kim ve ark.,2014; Li ve Kanan, 2012), karbon (Hong ve ark.,2017; Sekar ve ark.,2017; Wang, Chen, Hou, Ma ve Tan, 2016; Zhang, Kang, Ubnoske, ve ark.) al., 2014) ve diğer metaller (Chai ve Guo, 2016; He, Tang, Wang ve Bian, 2018; Kortlever, Balemans, Kwon ve Koper, 2015; Kwon ve Lee, 2010; Lee ve Kanan, 2015; Wang ve ark.,2016; Zhang, Kang, Ubnoske ve ark.,2014) (Şekil 5b). Sıvı fazdaki elektro-kimyasal CO_2 'nin formata indirgenmesi, ortalama %40,5 FE ile 0,91 V'luk ortalama aşırı potansiyel gösterdi. Kullanılan katalizör malzemeleri arasında karbon bazlı elektrotlar en düşük aşırı potansiyeli (0,79 V) ve en yüksek FE'yi (%57,7) göstermiştir. Sn elektrotları ayrıca düşük maliyetleri, toksik olmayan özellikleri ve format üretimi için yüksek aktiviteleri nedeniyle yaygın olarak uygulanmaktadır (Daiyan ve ark.,2017). Sn, 0,95 V'luk ortalama aşırı potansiyeli ve %50,4'lük FE'yi gösterdi. Şu ana kadar en yüksek FE (%100) CO_2 'nin sıvı faz elektrolizinde -0,8 V'de (RHE'ye kıyasla) oksit türevli Pb elektrodu kullanılarak elde edildi (Lee ve Kanan, 2015). Ancak yüksek toksisitesi, kurşunun elektrokimyasal CO_2 indirgenmesinde katalizör olarak kullanımını sınırlamaktadır (Lee ve Kanan, 2015). Her ne kadar paladyum (Pd) başlangıçta - 0,25 V'ta (RHE'ye kıyasla) format için neredeyse %100 FE (%99) gösterse de, FE uzun vadeli bir testte önemli ölçüde düştü (test edilen sıcaklıkta 3 saatlik çalışmada >%85 azalma) aktiviteyi engelleyen Pd elektrot yüzeyinde adsorbe edilen CO nedeniyle potansiyeller) (Min ve Kanan, 2015). Ayrıca asetik asit, etanol ve propanol ile birlikte yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle de arzu edilen kimyasallardır (Daiyan ve ark.,2017; Genovese, Ampelli, Perathoner ve Centi, 2017). Şimdiye kadar yalnızca karbon bazlı elektrotlar, su elektroliti kullanılarak elektrokimyasal CO_2 azaltımında asetik asit üretimi için FE'nin %50'den yüksek olduğunu gösterdi. Nitrojen katkılı elmas, - 0,55 V'ta (RHE'ye karşı) %72 FE ile asetat üretimi gösterdi ve - 1,0 V'de (RHE'ye kıyasla) %77,6'luk maksimum FE'ye ulaştı (Liu, Chen, Quan ve Yu, 2015). Ayrıca Genovese ve ark. Fe (Fe/NC) ile nitrojen katkılı karbonun %60 FE'li asetat ürettiğini, Fe (Fe/OC) ile oksijen katkılı karbonun ise yalnızca %2,5 FE'li format ürettiğini belirtti (Genovese ve ark.,2018). Her ne kadar Cu nanoribbon dizisi (Ke ve ark.,2017) %18,6'luk FE ile asetat üretimi

gösterse de, metalleri kullanan çalışmaların çoğu, yan ürün olarak asetik asit üretti (Clark, Hahn, Jaramillo ve Bell, 2017; Kibria ve ark., 2017). , 2018; Kim, Kley, Li ve Yang, 2017; Zhang, Huang ve ark.,2018). Elektrokimyasal CO₂ azaltımı yoluyla üretilen çok önemli bir diğer kimyasal da metandır. Metan potansiyel olarak özellikle önemlidir yakıtların yerine kullanılır (araçta benzin veya sıvı petrol gazı). Ayrıca, sentez gazı (CO/H₂) üretmek amacıyla buhar reformasyon proseslerinde veya doğrudan ısı ve elektrik üretimi için kullanılır (Kondratenko ve ark.,2013). Ancak CO₂'nin CH₄'e elektrokimyasal dönüşümü sekiz elektron gerektirdiğinden metan üretimi yüksek enerji girdisi gerektirir. Ayrıca metan, enerji girdisine kıyasla en düşük piyasa fiyatına sahipken, küresel üretimi elektrokimyasal CO₂ azaltımından elde edilen ürünler arasında en yüksek olanıdır (Jouny ve ark.,2018). Metan üretimine yönelik kinetik bariyer de CH₃OH üretimine yönelik olandan çok daha yüksektir (Sun ve ark.,2017). Örneğin Cu elektrotta CH₄ üretimi için en yüksek aktivasyon enerjisi 0,45 eV ve CH₃OH için 0,39 eV olarak hesaplanmıştır (Hussain, Jonsson ve Sk ulason, 2018). CH₄ genellikle bakır elektrotlar kullanılarak üretilir ve önceki deneyler gözle görülür derecede yüksek aşırı potansiyel ve düşük FE gösterdi (Şekil 5c). Sıvı fazda CO₂'nin CH₄'e elektrokimyasal olarak indirgenmesi, %19,1'lik FE ile ortalama 1,40 V aşırı potansiyel sergiledi (Şekil 7a). Cu elektrot kategorileri arasında, yüzeyi işlenmiş Cu ağ (elektro-parlatılmış veya plazma ile işlenmiş), 1,42 V'lik en düşük aşırı potansiyel ile ortalama en yüksek FE'yi (%30,4) elde etti. Şekil 5c'de gösterildiği gibi, en iyi performansa sahip elektrot bile 1 V'den daha düşük aşırı potansiyellere ulaşamamıştır. Şimdiye kadar, karbon kağıdı üzerindeki darbeli elektro-birikimli Cu parçacıkları, sıvı fazlı elektrokimyasal CO₂ azaltımında 2,0 V'luk aşırı potansiyel ile en yüksek FECH₄'ü (%79) göstermiştir (Qiu ve ark. , 2017). En yüksek CH₄, CO₂'nin sıvı faz elektrolizinde nano ölçekli Cu elektrot (9,3 mA/cm²) (Manthiram, Beberwyck ve Alivisatos, 2014) ile elde edildi . CO₂'nin elektrokimyasal indirgenmesinden oluşan dördüncü sınıf ürünler alkollerdir. CO₂'nin elektrokimyasal indirgenmesi, metanol (MeOH, CH₃OH), etanol (EtOH, CH₃CH₂OH) ve n-propanol (n-PrOH, CH₃CH₂CH₂OH) gibi belirli alkol türlerini üretebilir. Alkoller, hidrojenen daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları ve dolayısıyla yakıt olarak kullanılabilirlikleri nedeniyle en umut verici yenilenebilir karbon bazlı yakıtlar olarak bilinmektedir (Daiyan vd., 2017). Alkol yakıtlarının bir örneği, elektrik enerjisi

üretebilen doğrudan metanol yakıt hücresinde (DMFC) bulunabilir. Metanol gibi alkoller aynı zamanda kimyasal ürünlerin (yani silikonlar, plastikler ve farmasötik ürünler) büyük ölçekli üretimi için hammadde olarak da sağlanmaktadır (Kondratenko ve ark.,2013). Şimdiye kadar yalnızca Cu bazlı elektrotların sıvı fazda elektrokimyasal CO₂ indirgemesinde alkol ürettiği rapor edildi . Seçilen literatürden yapılan hesaplamalar, alkol üretimi için ortalama FE'nin %20,0 olduğunu ve sıvı fazlı elektrokimyasal CO₂ indirgemesi için 1,05 V aşırı potansiyel olduğunu gösterdi; burada FEalkol , MeOH, EtOH ve PrOH için toplam FE'lerden hesaplandı. Çeşitli bakır elektrot türleri arasında kompozitler şunları gösterdi: %29,6 ile en yüksek ortalama FE, en düşük ortalama aşırı potansiyel ise Sıvı faz reaksiyonunda 0,85 V. Elde edilen oksitle maksimum %71,2'lik FE alkollerinde elde edildi. CO₂'nin sıvı faz elektrolizinde Cu/karbon katalizörleri (MeOH: %43,2 ve EtOH %28 (Zhao, Liu ve ark.,2017). Bu çok büyük bir ilerleme çünkü CO₂'yi alkollere indirmek için gereken elektronlar metaninkine yakındır üretimi (altı ila onsekiz elektron) ve dolayısıyla istenmeyen ürünler gibi metan neredeyse her zaman oluşur. Bu nedenle metanol ve etanol CO₂ elektrolizinden elde edilen üretime sıklıkla aşağıdaki oluşumlar eşlik eder: metan veya diğer C₂ kimyasalları (etilen ve/veya etan) (Ren ve ark.,2015). Cu bazlı katalizörlerle üretilen beşinci sınıf ürünler C₂ hidrokarbonlardır (etilen ve etan). C₂ ürünleri önemli değerlere sahiptir. Yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle kimya endüstrisi. Ortalama FE C₂ kimyasallarının üretimi %24,6 ve ortalama aşırı potansiyel C₂ kimyasallarının üretimi için sıvı fazlı elektro-kimyasal CO₂ indirgenmesi için 1,37 V idi. Farklı Cu elektrot tipleri arasında Cu nanopartiküller, 1,23 V'luk en düşük ortalama aşırı potansiyel ile %21,2'lik en yüksek ortalama FE'yi gösterdi. Etilen üretimi için maksimum %61 FE'ye şu şekilde ulaşıldı: - 0,915 V'de O₂ plazma ile işlenmiş Cu folyo kullanılarak (RHE'ye kıyasla) (Mistry ve ark.,2016). Etan üretimi için, oksit türevli kristalli Cu nano parçacıkları -1,0 V'de (RHE'ye kıyasla) %30,1'lik FE'ye ulaştı (Chen, Wan ve Yeo, 2015). Hem etilen hem de etanol, on iki elektronlu indirgeme işlemiyle aynı ara maddelerden üretildiğinden, birlikte oluştular bakır elektrotlar üzerinde (Kortlever, Shen, Schouten, Calle-Vallejo ve Koper, 2015). Metan ve alkol üretimine benzer şekilde C₂ için seçicilik kimyasalların sanayileşme için dikkate alınmayacak kadar düşük olduğu belirlendi. Etilen seçiciliğinin

iyileştirilmesinde yüzey işleminin etkili bir yol olduğu gösterilmiştir (Kwon, Lum, Clark, Ager ve Bell, 2016; Song) ve ark.,2018; Tang ve ark.,2012).

2.7. Gaz Fazı CO₂ Elektrolizinde Evrim

Bazı önemli ilerlemelere ve kapsamlı araştırma çabalarına rağmen, sıvı fazdaki elektrokimyasal CO₂ azaltımı henüz sanayileşebilecek seviyeye ulaşmadı. Spurgeon ve Kumar tarafından gerçekleştirilen tekno-ekonomik analiz elektrokimyasal CO₂ azaltma sisteminin akım yoğunluğunu gerektirir. Temel seviyede en az 140 mA/cm², daha gerçekçi seviyede ise 200 mA/cm² olmalıdır (Spurgeon ve Kumar, 2018). Bu belki de sıvı faz elektrokimyasında çözünürlük ve kütle transferinin yapısal sınırlamasından kaynaklanmaktadır ve son zamanlarda bu sınırlamaların üstesinden gelmeye odaklanan çalışmalar ortaya çıkmıştır. CO₂'nin olduğu yerde gaz difüzyon elektrotlarının (GDE'ler) kullanılması GDE'nin katalitik katmanı üzerinden saf CO₂ gazının akıtılmasıyla azaltımın sağlanması son zamanlarda alternatif olarak benimsenen yaklaşımlardan biridir. CO₂'nin gaz fazı elektrolizinde, CO₂ gazı katolitte çözünmeden doğrudan katot üzerine verilir. Centi'nin grubu özellikle fotoelektrokatalitik (PEC) sistemlerde öncü çalışmalar yapmış ve sıvı faz reaksiyonundaki sınırlamaların GDE'ler kullanılarak ortadan kaldırılabilceğini göstermiştir (Ampelli, Genovese, Errahali, vd., 2015; Centi ve Perathoner, 2009; Centi, Perathoner, Wine ve Gangeri, 2007; Genovese, Ampelli, Perathoner ve Centi, 2013). Gaz fazlı elektroliz hücresinin ana özelliği, gaz difüzyon katmanının katalitik katmanla entegre olduğu katot tipidir. CO₂'nin gaz fazı elektrolizi, sıvı fazdaki CO₂ indirgeme reaksiyonlarının kıyaslamalarıyla karşılaştırıldığında bile bazı etkileyici sonuçlar göstermiştir. Gaz fazı CO₂ elektrolizinin ortalama toplamı (83,8) mA/cm²), ortalama olarak sıvı faz reaksiyonundan yaklaşık 7 kat daha büyüktür ve 28,2 mA/cm² ile 28,2 mA/cm² arasında değişmektedir (186,35 mA/cm²). CO₂'nin gaz fazı elektrolizinden elde edilen ürünlerin ortalama FE'si %20,7 ile %52,7 aralığına ulaştı; bu, %19,5 ile %47,9 aralığı gösteren sıvı faz reaksiyonundan biraz daha yüksektir. Benzer şekilde, sıvı faz reaksiyonları için 1,01 V-1,58 V aşırı potansiyel aralığı gözlenirken, gaz fazı reaksiyonları için 0,76 V-1,47 V aşırı potansiyel aralığı gözlemlendi. İlginç bir şekilde, gaz fazı elektrolizi için indirgeme işlemi için gereken elektron sayısına bağlı olarak herhangi bir aşırı potansiyel eğilimi gözlemlenemezken, sıvı faz

elektrolizi, daha fazla elektron gerektiren indirgeme işlemi için daha yüksek aşırı potansiyeller sergiledi.

2.8. Homojen Ve Heterojen Kataliz

On yıllar boyunca CO₂'nin elektoredüksiyonu için hem homojen hem de heterojen metal kompleksi bazlı katalizörler geliştirildi. Homojen katalizde metal kompleksi, elektrot ile CO₂ arasında bir redoks mekiği görevi görür. Çoğu durumda, elektrottan elektronları kabul ederek katalizörün daha yüksek oranda indirgenmiş durumunu sağlarlar. İndirgemenin ardından, katalizör çözeltideki CO₂'ye elektron verir ve dolaylı bir elektroliz olan genel reaksiyonla başlangıç durumuna geri döner. Katalizör yapıları iyi tanımlanmıştır ve katalizörler genellikle katalizörün redoks potansiyellerini ayarlayan ortamlarda ligandlar tarafından stabilize edilen tek atomlu geçiş metali kompleksleridir. Tipik Ir ve Ru metal kompleksleri için bulunan kararlı koordinasyon ortamlarında, katalizör tasarımında optimizasyondan sonra genellikle yüksek bir katalitik seçicilik vardır. Bununla birlikte, büyük ölçekli sentezlerde, katalizörün geri kazanılması için damıtma, filtrasyon veya kristalizasyondan kaynaklanan önemli enerji talepleri ile katalitik döngülerin sonunda katalizör geri kazanımının zorluğundan büyük bir dezavantaj ortaya çıkar. Katalizör immobilizasyonu, yüzey veya elektrokimyasal reaksiyonlarda, homojen kataliz ve seçicilik avantajlarını, katalizörleri geri dönüştürme yeteneği ile birleştirir. Ana hedef olarak CO₂'nin indirgenmesiyle "kimyasal olarak değiştirilmiş elektrotlar" hazırlamak için çeşitli yöntemler (polimerizasyon, kovalent olmayan yüzey bağlama ve yüzey kimyasal bağlama) geliştirilmiştir. Yüzey bağlama aynı zamanda elektrottan yüzeydeki metal kompleks katalizörlere elektron transferini de kolaylaştırabilir. Yüksek yüzey alanlı heterojen katalizörlerin kullanımı, elektrokimyasal CO₂ azaltımını gerçekleştirmenin çekici bir yoludur. Geleneksel elektrotlarla karşılaştırıldığında, nanoyapılı katalizörlerin kullanımı, kataliz için mevcut reaktif bölgelerin oldukça büyük bir kısmı ile büyük ölçüde geliştirilmiş reaktif yüzeyler sağlayabilir. CO₂ azaltımı için nanoyapılı metal, bimetal ve karbon katalizörlerin tümü katalizör olarak araştırılmıştır. Bir dizi çalışmanın sonuçları, desteklenen nanokatalizör yapılarının morfolojileri ve bileşimlerinin kontrolünün yüksek reaktivite ve seçiciliğe yol açabileceğini göstermiştir. Çözeltideki reaktivitelerin araştırılmasına yönelik rutin prosedürlerin artık yüzey bazlı katalizörler için erişilebilir olmamasında

mekanik bir komplikasyon vardır. Mükün olduğunda, hem çözeltilinin hem de yüzeye bağı katalizörlerin değerlendirilmesi, oranların maksimuma çıkarılması için genel katalitik reaktivitenin anlaşılması açısından gerekli olabilir.

2.9. CO₂'in İndirgenmesinde Kullanılan Geçiş Metal Kompleksleri

Son zamanlarda bölgede CO₂ azaltımı için katalitik hidrojenasyona alternatif bir strateji olarak artan çalışmalar görüldü. Birçok çalışma elektrot materyalindeki CO₂ molekülüne doğrudan elektron transferine odaklanırken, çözeltideki moleküler geçiş metali kompleksleri elektron transferi için katalizör görevi görme olanağı sunmaktadır. Karbon monoksit, format ve metanol gibi C1 bileşikleri genellikle ana ürünler olarak hedeflenir, ancak metal merkezinin koordinasyon alanı içerisinde daha ayrıntılı dönüşümler de mümkündür. 1970'lerden bu yana, birçok bilimsel atılım ve gelişme, katalitik olarak aktif geçiş metali katalizörlerinin, CO₂'yi termokimyasal yollarla daha değerli kimyasallara dönüştürebildiğini kanıtladı. Bununla birlikte, uygun metal katalizörlerin elektronları elektrot malzemesinden CO₂'ye aktardığı, protonların veya diğer uygun elektrofillerin ise yük dengesini telafi ettiği düşünülebilir. Bu tür elektrokatalitik işlemler, su elektrolizi yoluyla elektrokimyasal hidrojen üretiminin ekstra adımını ortadan kaldırarak alternatif indirgeme yöntemleri sağlar. Ayrıca, genellikle CO₂ hidrojenasyonu için gerekli olan yüksek sıcaklık ve basınçları ortadan kaldırarak daha ılıman koşullarda çalışma potansiyeli de sunarlar. Dahası ve belki de en ilgi çekici olanı elektron transferi ve bağ oluşumunun ayrılmasıyla CO₂ aktivasyonunun moleküler mekanizmalarındaki farklı temel adımlar, sentetik olarak yararlı dönüşümler tasarlamak için yeni yollar açabilir. Geçiş metali katalizörleri kullanıldığında, reaksiyon için gereken kritik potansiyel genellikle artık CO₂ indirgemesinin başlangıç potansiyeli (aşırı potansiyeli de içeren Eonset) tarafından değil, katalizörün indirgeme potansiyeli tarafından verilmektedir. Yeterince güçlü bir indirgeyici oluşturmak ve tatmin edici bir dönüşüm sağlamak için, gerekli potansiyel için en küçük negatif sınır, CO₂ indirgemesinin termodinamik potansiyeli olan Ethermo tarafından belirlenir. En sık hedeflenen iki karbondioksit indirgeme ürünü olan karbon monoksit ve format için, CO₂'nin CO'ya indirgeme kanalları [0,106 V ve standart hidrojen elektrotu, SHE, Denk. (1)] veya HCO₂H [pH > pKa olduğunda 0,250 V'ye karşı SHE , Denk. (2)] termodinamik olarak her ikisine de tipik olarak uygulanan potansiyel altında erişilebilirdir.

2.10. Elektrokimya

Kimyanın bir alt disiplini olan Elektrokimya grafit, yarı iletken veya metal gibi elektronik bir iletken ile iyonik bir iletken arasında gerçekleşen tepkimeleri inceler. Elektriksel enerjinin kimyasal enerjiye veya kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü inceler. İletkenlik 2 türdür. Bunlardan ilki metalik iletkenlik olup metallerde bulunan değerlik elektronlarının serbestçe hareketi sonucu meydana gelirken, elektriksel iletkenlikte ise elektrik yükünün madde içerisinde bir noktadan başka bir noktaya taşınması olayıdır. Elektroliz ise elektrik enerjisi kullanılarak meydana gelen kimyasal değişimlerdir. Elektroliz için Faraday tarafından Faraday kanunu geliştirilmiş ve bu kanuna göre elektrotta değişikliğe uğrayan maddenin ağırlığı elektrottan geçen elektrik miktarı ile maddenin eşdeğer gram ağırlığı ile orantılıdır.

Faraday Kanunu;

$$Q = I \times t$$

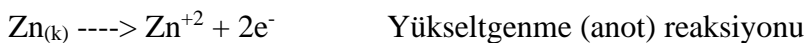
$$Q = \text{Yük miktarı}$$

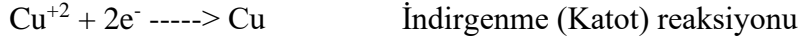
$$I = \text{Akım}$$

$$t = \text{Zaman (sn)}$$

şeklinde ifade edilir.

Elektrokimyasal hücreler redoks reaksiyonundan yararlanılarak elektrik akımının oluştuğu veya elektrik akımı ile redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği düzeneklerdir. Bu sınıflandırmaya göre elektrokimyasal hücreler galvanik ve elektrolitik olarak 2'ye ayrılır. Kimyasal reaksiyonlarla elektrik akımı oluşturulan hücrelere galvanik hücre veya pil denir. İki yarı hücreden oluşan galvanik hücrede, hücrelerden birinde yükseltgenme olurken diğerinde indirgenme olur. İki yarı hücre arasındaki elektron akışı elektrotları birleştiren bir dış tel ile sağlanır. Elementin elektron vererek değerliğinin yükselmesi olayına yükseltgenme, elektron alarak değerliğin azalması olayına ise indirgenme denir. Yükseltgenmenin olduğu elektrota anot, indirgenmenin olduğu elektrota ise katot denir. Anot (-), Katot (+) ile gösterilir.





Elektrokimyasal hücrelerde yarı hücrelerin potansiyeli Nernst eşitliği ile hesaplanır.

Nernst eşitliği;

$$E = E^0 - (RT/nF) \cdot \ln K$$

şeklindedir.

R= Gaz sabiti

T= Mutlak sıcaklık

n= alınan verilen elektron sayısı

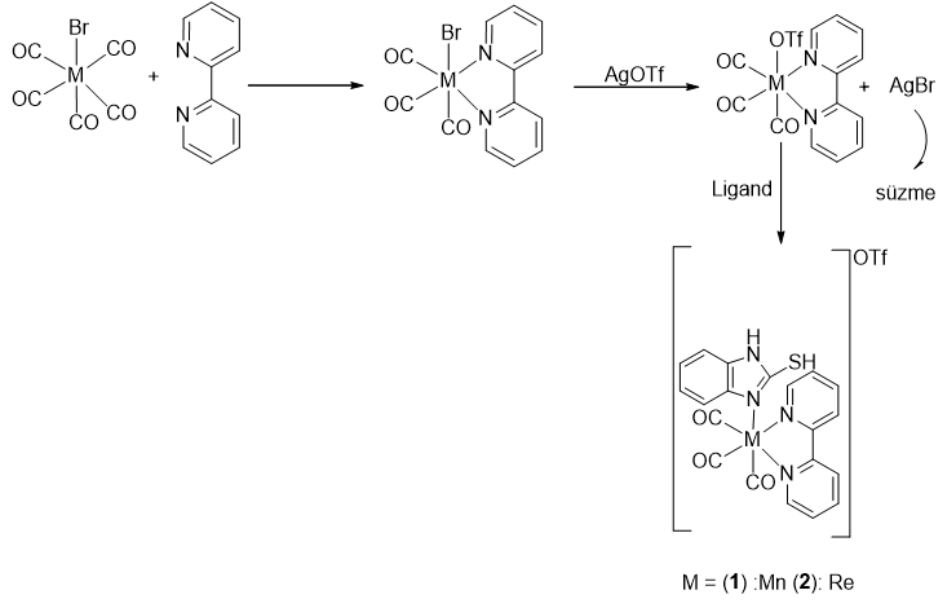
F= Faraday sabiti

Nernst eşitliği kısaca $E = E^0 - (0,0591/n) \cdot \log K$ şeklinde düzenlenir.

Hücresinin toplam potansiyeli; $E_{\text{hücre}} = E_{\text{anot}} - E_{\text{katot}}$ şeklinde hesaplanır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Elektrokimyasal CO₂ indirgenmesi için katalizör olarak iki adet metal karbonil bileşiği kullanılmıştır. Bu bileşiklerin isimleri ve molekül yapıları Şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1 CO₂ İndirgenmesi İçin Katalizör Olarak Kullanılan Mn(I) Ve Re(I) Karbonil Bileşiklerinin Kimyasal Yapısı

Tez kapsamında gerçekleştirilen bütün sentez işlemleri Şilenk Tekniği kullanılarak inert atmosfer altında yapılmıştır ve bütün organik çözücüler uygun şekilde kurutularak kullanılmıştır. Tez süresince yürütülen deneysel aşamalar ile bu aşamalarda kullanılan yöntemler ise aşağıda verilmiştir. Bütün başlangıç ve ürün kompleksleri FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir.

3.1. Mn(I)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Sentezi

Havası boşaltılmış şilenke Mn(CO)₅Br (10 mmol) ve 2,2-bipiridin (10.1 mmol) dietileter içinde 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra elde edilen Mn(CO)₅Br(bpy) süzülerek ayrılır. Temiz, kuru ve havası boşaltılmış boş bir şilenke alınan Mn(CO)₅Br(bpy) ye aseton içinde ilave edilen AgOTf bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan çöken AgBr süzülerek ayrılır. Karışıma ligand ilave edilir ve aseton içinde 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ürün elde edilir. Ürün

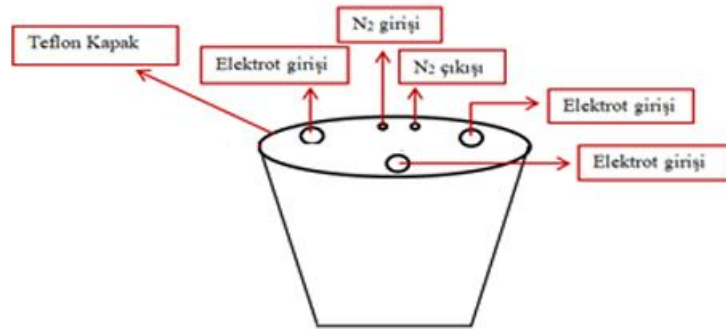
bazen katı OTf tuzu halinde elde edilirken bazen de iyon değiştirilerek PF₆ tuzu halinde elde edilir.

3.2. Re(I)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Sentezi

Re(bpy)(CO)₃Br ün tetrahidrofuran (THF) içinde hazırlanan çözeltisine gümüş triflorometansülfonat (AgOTf) ilave edilerek 6 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Oluşan AgBr selitten süzülerek ayrıldıktan sonra 1.2 mmol ligand ilave edilerek çözelti geri soğutucu altında 18 saat kaynatılır. Zamanın sonunda vakum altında çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sıcak hekzan ve eterle yıkanır.

3.3. Komplekslerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Tez kapsamında kullanılan komplekslerin elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 3 elektrotlu sistemde çalışılmış olup çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (CKE), karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmış ve tüm potansiyeller Ag/AgCl referans elektrotuna karşı verilmiştir. Bu aşamada çözücü olarak asetonitril kullanılmış ve çözelti ortamına destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) eklenmiştir. Her deneyden önce çözülden saf azot gazı geçirilmek suretiyle ortamda çözünmüş olan oksijen uzaklaştırılmıştır. Deneylerde kullanılan elektrokimya hücresinin şematik gösterimi Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Elektrokimyasal Hücre

3.4. Komplekslerin CO₂ İndirgenmesine Karşı Homojen Kataliz Davranışlarının İncelenmesi

Tez deneylerinde kullanılmış olan komplekslerin homojen kataliz davranışlarının incelenmesi için öncelikle CO₂ ile doyurulmuş 100 mM TBAPF₆

içeren asetonitril çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı (CV) CKE ile kaydedilmiştir. Bu aşamada CO₂ indirgenmesine dair herhangi bir pik gözlenmesi beklenmemektedir. Bu CV, çözeltilere ayrı ayrı Mn(I) ve Re(I) kompleksleri eklenerek aynı koşullarda tekrar alınan CV'lerle karşılaştırılmış, böylelikle hem kullanılan komplekslerin katalitik aktivite gösterip göstermediği incelenmiş, hem de katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

3.5. Çalışma Elektrotunun Mn(I) ve Re(I) Kompleksleriyle Modifiye Edilmesi

Çalışma elektrotu olarak kullanılan camsı karbon elektrotun (CKE) modifikasyonu için elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla Mn(I) ve Re(I) karbonil bileşikleri içeren asetonitril çözeltilerinde CKE ile çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiş, böylelikle her bir döngüde elektrot yüzeyine kompleks molekülünün kaplanması sağlanmıştır.

3.6. Heterojen Kataliz Çalışmaları

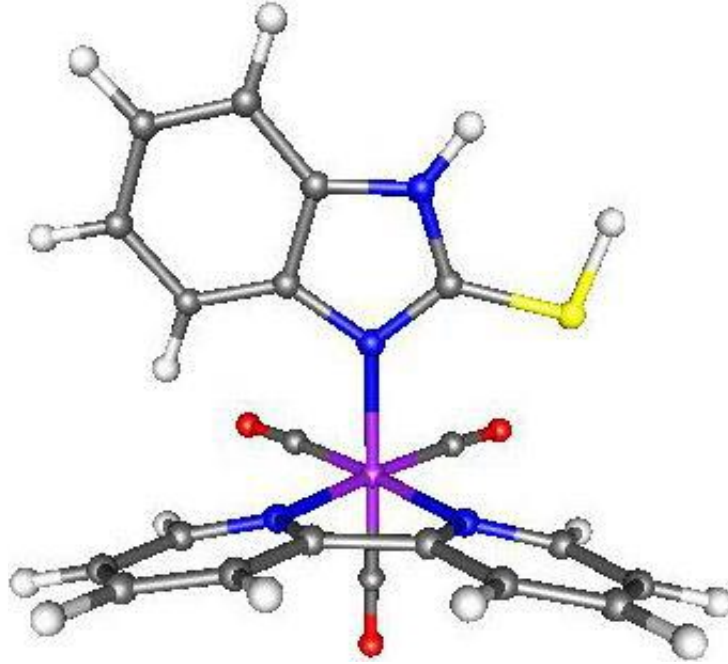
Bir önceki aşamada elde edilen modifiye elektrotların CO₂'nin indirgenmesine karşı katalitik aktivitesinin saptanması için CO₂ ile doyurulmuş 100 mM TBAPF₆ içeren asetonitril çözeltisinin CVleri modifiye elektrotlar kullanılarak kaydedilmiştir. Bu aşamada CO₂ içeren ve içermeyen boş çözelti CVleri karşılaştırıldığında, heterojen kataliz koşullarında CO₂ indirgenmesinin ne derece başarılı olduğu saptanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Komplekslerin Sentezi Ve Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1. Mn(I) karbonil bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

Mn(I)(bpy)(CO)₃ (2,2'-bipiridil) (2-merkaptobenzimidazol) kompleksinin sentezi için inert atmosfer altında havası boşaltılmış şilenkte Mn(CO)₅Br ve 2,2'-bipiridin dietileter içinde 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra elde edilen Mn(CO)₅Br(bpy) süzülerek ayrıldı. Temiz, kuru ve havası boşaltılmış boş bir şilenke alınan Mn(CO)₅Br(bpy)'ye aseton içinde ilave edilen gümüş triflorometansülfonat (AgOTf) 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çöken AgBr süzülerek ayrıldı. Karışıma ligand ilave edilip aseton içinde karıştırıldıktan sonra ürün elde edildi. Sentezlenen Mn kompleksinin karakterizasyonu ¹H ve ¹³C NMR spektrumları ve ATR yöntemi ile alınan IR spektrumu ve ayrıca kütle spektrumu kaydedilerek yapılmıştır. Kompleksin yapısı ve karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir:



Şekil 4.1 Mn(I)(bpy)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Yapısı

¹H NMR (400 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm) = 13.40 (s, 1H, NHCSHN), 8.69 (s, 1H, NHCSHN), 9.26 (m, 2H, NHC₆H₄N), 8.40 (d, J=2.8, 2H, NHC₆H₄N), 8.10 (s, 1H, NC₁₀H₈N), 7.81 (d, J=6.8, 2H, NC₁₀H₈N), 7.30 (m, 5H, NC₁₀H₈N).

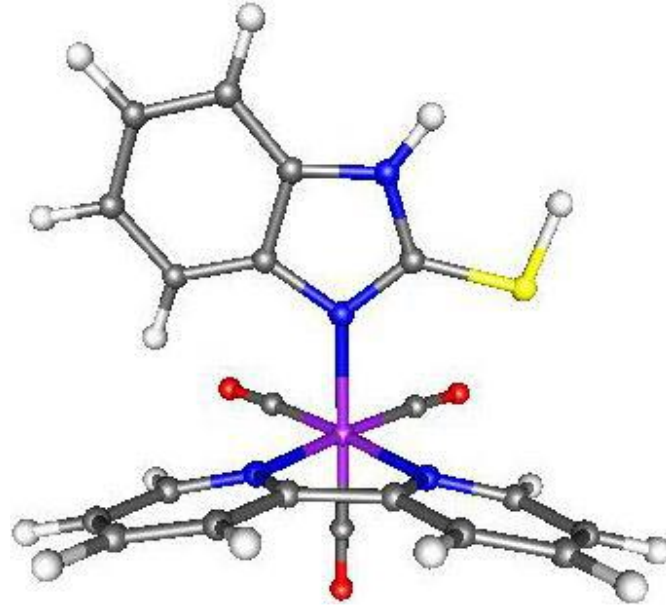
^{13}C NMR (300 MHz, DMSO-D₆) δ (ppm) = 107.67 (NCSHN), 152.86, 151.94, 151.37, 151.09, 138.17, 136.17 (NC₆H₄N), 125.18, 124.78, 121.96, 121.16, 120.71, 119.80, 109.20 (N₂C₁₀H₈).

IR (cm⁻¹, ATR): 1454.3, 1568.3 (s, C-H), 1608.6 (s, C-N), 2021.4, 1936.5, 1914.4 (s, CO).

Kütle Analizi: m/z değeri, 448.4 (P-OTf)⁺.

4.1.2. Re(I) karbonil bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

Re(I)karbonil bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu ise aşağıdaki gibidir. Re(I)(bpy)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) kompleksinin sentezi için inert atmosfer altında Re(bpy)(CO)₃Br'nin tetrahidrofuran (THF) içinde hazırlanan çözeltisine AgOTf ilave edilerek 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan AgBr selitten süzülerek ayrıldıktan sonra 1.2 mmol ligand ilave edilerek çözelti geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda vakum altında çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı madde sıcak hekzan ve eterle yıkandı. Sentezlenen Re kompleksinin karakterizasyonu ¹H ve ¹³C NMR spektrumları ve ATR yöntemi ile alınan IR spektrumu ve ayrıca kütle spektrumu kaydedilerek yapılmıştır. Molekülün yapısı ve karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.2 Re(I)(bpy)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Yapısı

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.41 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 8.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 8.39 (dd, $J = 15.2, 7.2$ Hz, 2H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.80 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.70 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, NCHN), 7.57 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, $\text{NC}_{10}\text{H}_8\text{N}$), 7.47 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $\text{NC}_{10}\text{H}_8\text{N}$), 7.38 (s, 2H, $\text{NC}_{10}\text{H}_8\text{N}$), 7.04 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, $\text{NC}_{10}\text{H}_8\text{N}$), 5.43 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

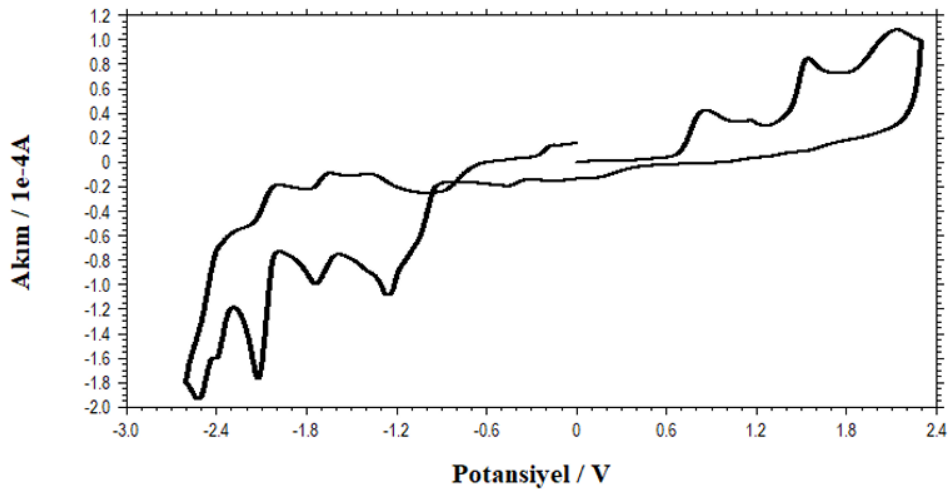
^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 196.19, 192.78 (CO), 155.63 (NCHN), 154.91 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{CN}$), 146.43, 141.71, 141.19, 140.56, 139.77, 134.78 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 132.77, 129.43, 129.17, 128.63, 128.36, 128.20 ($\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$), 127.50, 127.20, 127.12, 125.44, 125.33, 124.90, 118.09, 113.09 ($\text{NC}_{10}\text{H}_8\text{N}$), 48.22 ($\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$).

IR (cm^{-1} , ATR): 1442.75, 1519.91 (s, C-H), 1604.77 (s, C-N), 2029.11, 1905.67 (s, CO).

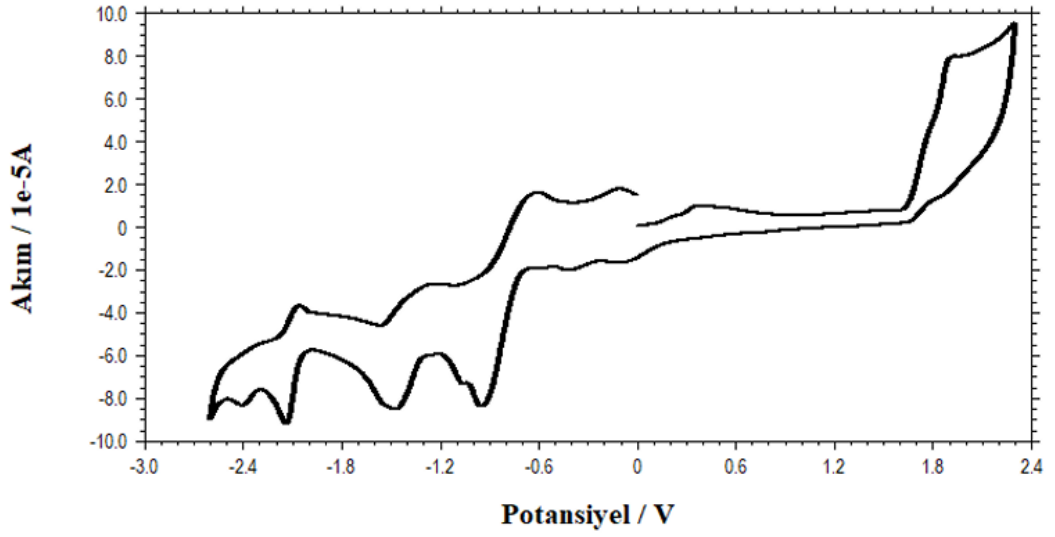
Kütle Analizi: m/z değeri, 663.1 (P-PF_6) $^+$.

4.2. Komplekslerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları için dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 3 mM Mn(I) veya Re(I) kompleksi ve destek elektrolit olarak 0.1 M tetra-n-bütülamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF_6) içeren asetonitril çözeltisi hazırlanmış ve her bir deney öncesinde çözümden yüksek saflıkta azot gazı geçirilerek çözünmüş oksijen gazının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Her iki kompleksin de çalışması karanlık ortamda yapılmıştır. Mn(I) ve Re(I) komplekslerine ait dönüşümlü voltamogramlar sırasıyla Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'te verilmiştir.



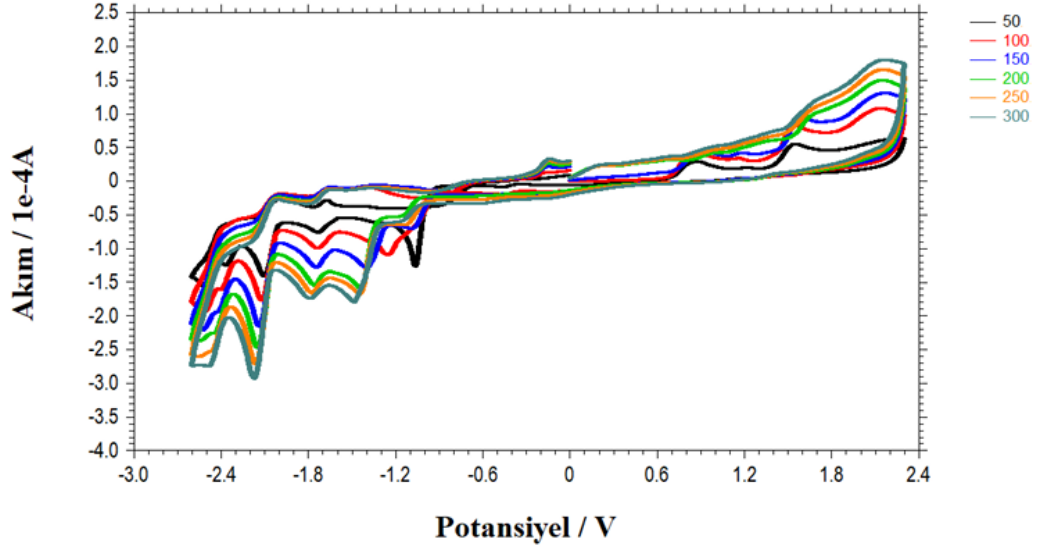
Şekil 4.3 3 mM $\text{Mn(I)(bpy)(CO)3(2,2'}$ -bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Dönüşümlü Voltamogramı. Tarama Hızı: 0.1 V s^{-1}



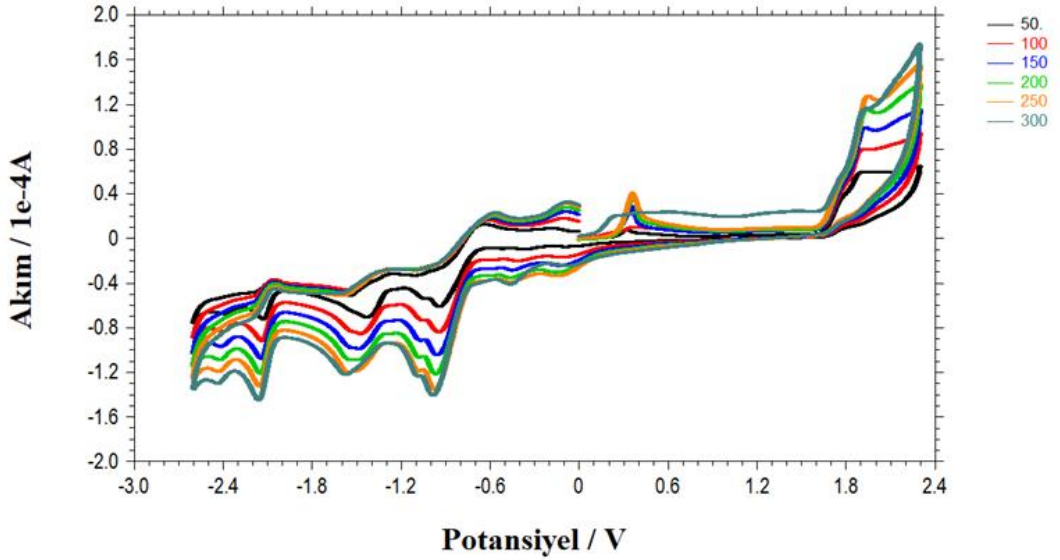
Şekil 4.4 3 mM $\text{Re(I)(bpy)(CO)}_3(2,2'\text{-bipiridil})(2\text{-merkaptobenzimidazol})$ Kompleksinin Dönüşümlü Voltamogramı. Tarama Hızı: 0.1 V s^{-1}

Voltamogramlar incelendiğinde, her bir molekül için beklendiği üzere pozitif bölgede metal merkezlerine ait anodik pikler gözlenmekte iken, negatif bölgede ise ligand bazlı karmaşık yükseltgenme-indirgenme pikleri gözlenmektedir. Daha sonra elektrot yüzeyi bu komplekslerle modifiye edildiğinde, kaydedilen bu voltamogramlar ışığında immobilizasyonun gerçekleşip gerçekleşmediğinin kontrolünün yapılması mümkün olacaktır.

Komplekslerin elektrokimyasal karakterizasyonu için ayrıca tarama hızının etkisi araştırılmış ve $50\text{-}300 \text{ mVs}^{-1}$ hız aralığında komplekslerin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.). Tarama hızı arttıkça gözlenen pik artışları ve negative ve pozitif yönde hafif artan pik potansiyelleri göz önüne alındığında, gözlenen elektrot proseslerinin difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.5 Mn(I)(bpy)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Farklı Tarama Hızlarında (50-300 V s⁻¹) Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramları

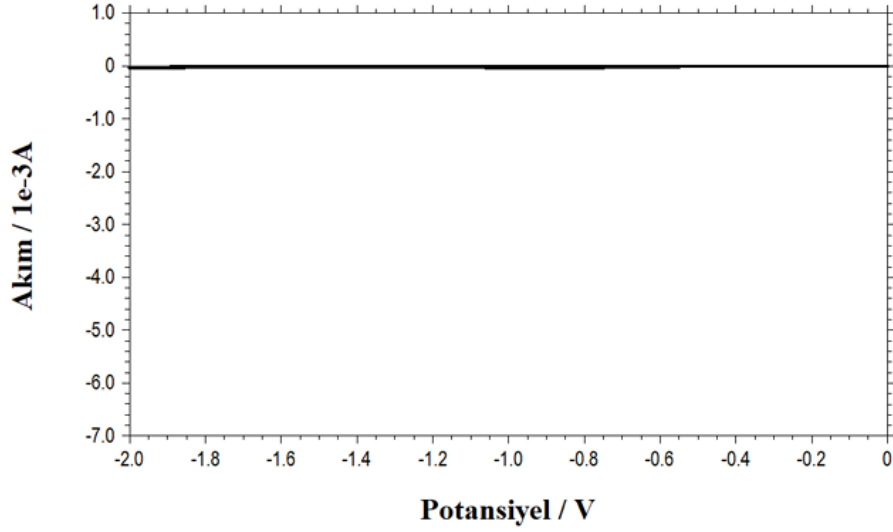


Şekil 4.6 Re(I)(bpy)(CO)₃(2,2'-bipiridil)(2-merkaptobenzimidazol) Kompleksinin Farklı Tarama Hızlarında (50-300 V s⁻¹) Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramları

4.3. Komplekslerin Elektrokimyasal CO₂ İndirgenmesine Karşı Homojen Kataliz Davranışlarının İncelenmesi

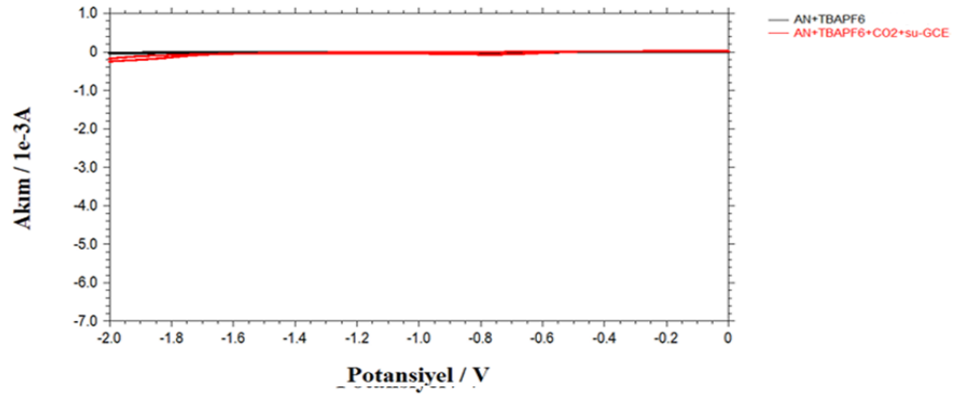
Tez kapsamında elektrokimyasal CO₂ indirgenmesi için katalizör olarak kullanılan Mn(I) ve Re(I) karbonil komplekslerinin homojen kataliz davranışlarının incelenmesi için öncelikle CO₂ ile doyurulmuş 100 mM TBAPF₆ içeren asetonitril

çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı kaplanmamış CKE ile kaydedilmiştir (Şekil 4.7).



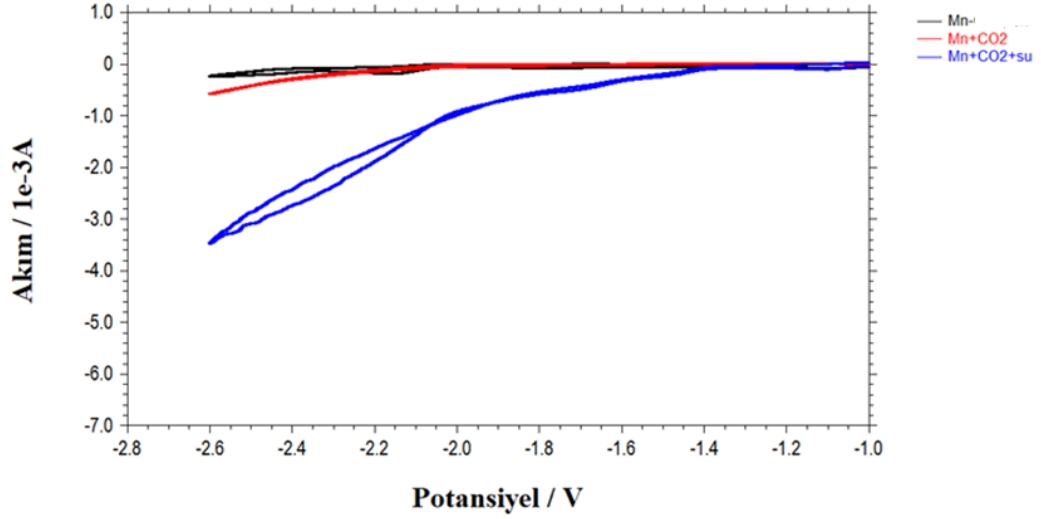
Şekil 4.7 CO₂ ile Doyurulmuş 100 mM TBAPF₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin Kaplanmamış CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramı Tarama Hızı: 0.1 Vs⁻¹

Bu aşamada CO₂ indirgenmesine dair beklendiği gibi herhangi bir pik gözlenmemiştir. Elektrokimyasal CO₂ indirgenmesi için CO₂ içeren çözeltilere bir miktar H₂O veya metanol gibi bir Lewis asiti eklendiğinde akımda artış gözlemlendiği bilinmektedir. CO₂ içeren boş çözeltilere 5 mM H₂O eklendiğinde beklendiği gibi akımda bir miktar artış gözlemlense de kaplanmamış CKE'nin CO₂ indirgenmesi için yüksek katalitik aktivite göstermediği anlaşılmaktadır (Şekil 4.8).

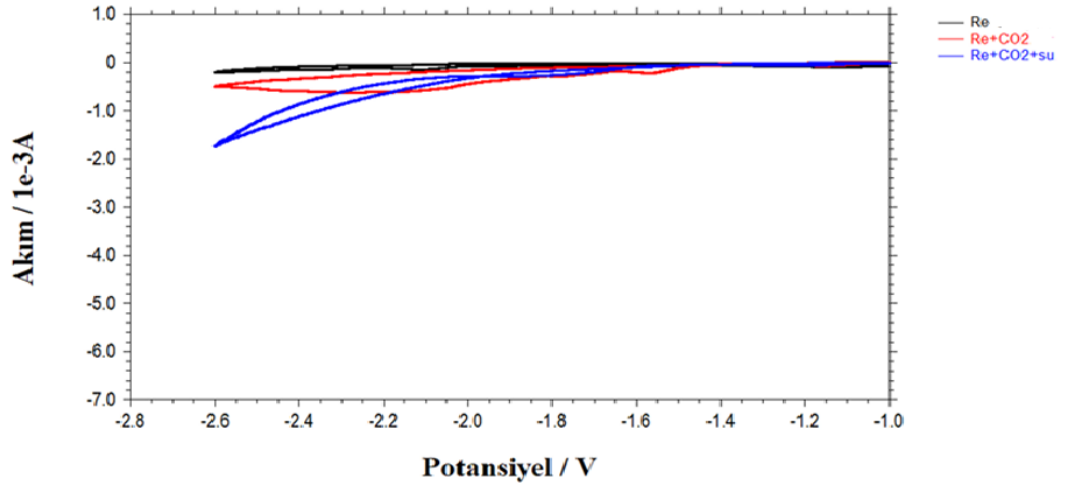


Şekil 4.8 CO₂ İle Doyurulmuş 100 mM TBAPF₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin 5mM Su Eklendikten Sonra Kaplanmamış CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramı Tarama Hızı: 0.1 Vs⁻¹

CO₂ ile doyurulmuş çözeltiliye ayrı ayrı Mn(I) ve Re(I) kompleksleri eklenerek aynı koşullarda tekrar alınan dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde hem Mn(I) hem de Re(I) karbonil komplekslerinin homojen kataliz koşullarında CO₂ indirgenmesi için yüksek katalitik aktivite gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.9., Şekil 4.10).



Şekil 4.9 3mM Mn(I) Karbonil Kompleksi Ve 100 mM TBAPF₆ İçeren Asetonitril Çözeltilisinin CO₂ Ve Su Eklenmeden Önce Ve Sonra Kaplanmamış CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramı (Tarama hızı: 0.1 Vs⁻¹)

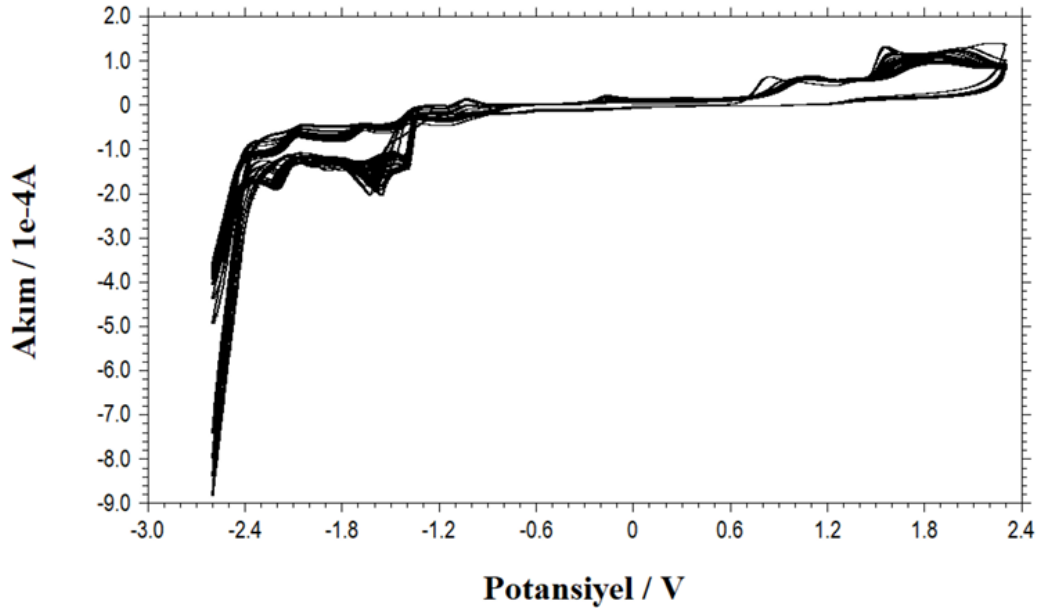


Şekil 4.10 3 mM Re(I) Karbonil Kompleksi Ve 100 mM TBAPF₆ İçeren Asetonitril Çözeltilisinin CO₂ Ve Su Eklenmeden Önce Ve Sonra Kaplanmamış CKE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramı Tarama hızı: 0.1 Vs⁻¹

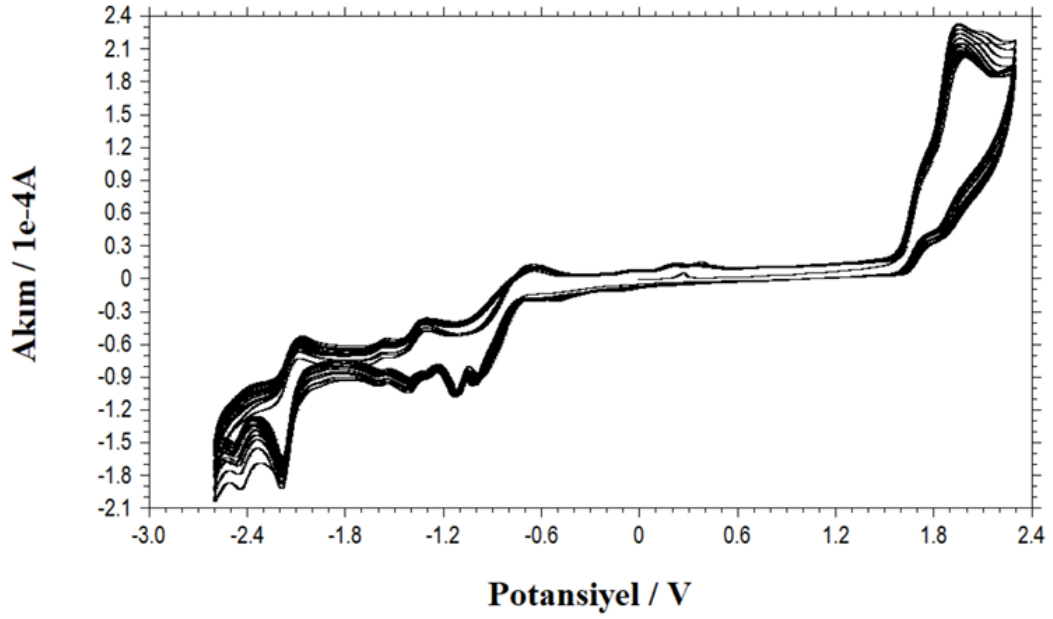
Ayrıca aynı koşullarda alınan son iki voltammogram karşılaştırıldığında, Mn ve Re komplekslerinin aynı ligandlarla koordine edildiği göz önüne alınırsa, homojen kataliz koşullarında, Mn(I)'in Re(I)'e oranla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.4. Çalışma Elektrotunun Mn(I) ve Re(I) Kompleksleriyle Modifiye Edilmesi

CKE'un Mn(I) ve Re(I) kompleksleriyle modifiye edilmesi için elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla ayrı ayrı Mn(I) ve Re(I) karbonil bileşikleri içeren asetonitril çözeltilerinde CKE ile çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiş, böylelikle her bir döngüde elektrot yüzeyine kompleks molekülünün kaplanması sağlanmıştır. Bu aşamadan sonra elektrot yüzeyine immobilize edilen kompleks moleküllerin yüzeyde kararlı bir şekilde tutunmasını sağlamak için ise kompleks kaplı elektrotlar 20 dakika boyunca nafyon çözeltisinde bekletilmiş ve sonrasında oda koşullarında 20 dakika kurutulduktan sonra heterojen kataliz çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de CKE'un sırasıyla Mn(I) ve Re(I) kompleksleriyle modifiye edilmesi için kaydedilen çok döngülü voltamogramlar gösterilmektedir.

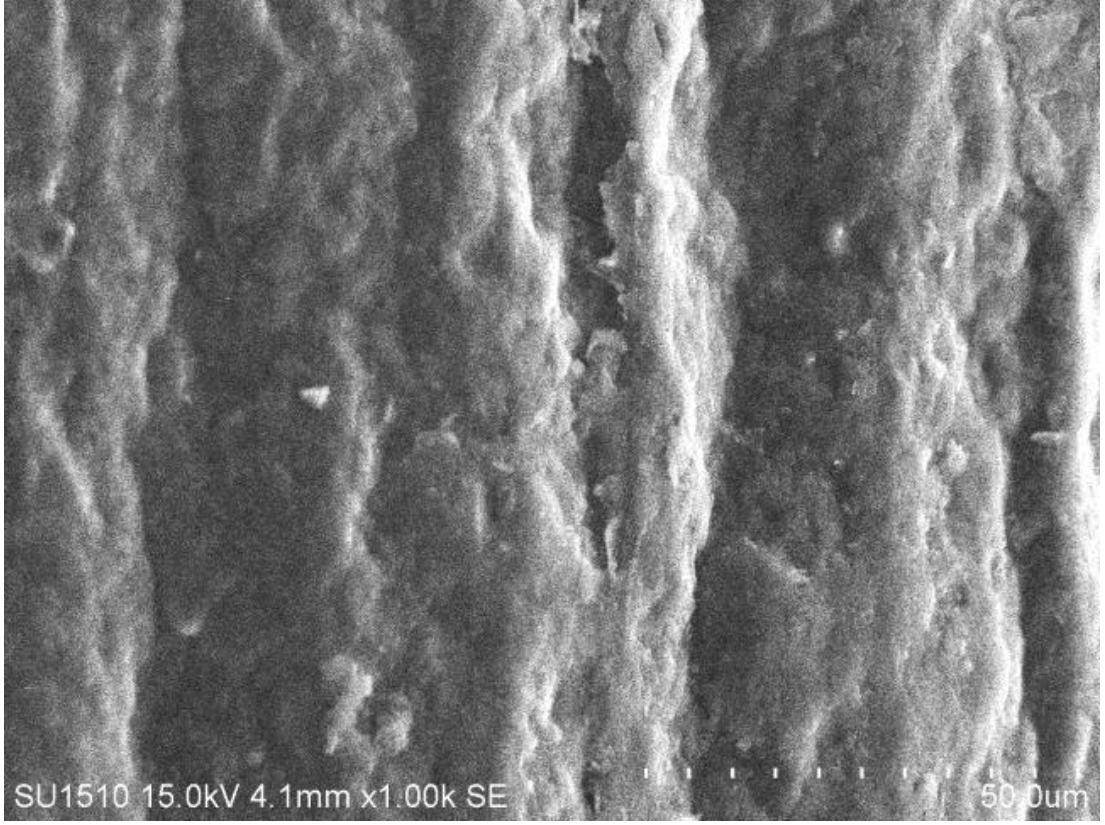


Şekil 4.11 3 mM Mn(I) Karbonil Kompleksi Ve 100 mM TBAPF₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinden CKE Yüzeyine Mn(I) Kompleksinin İmmobilizasyonu 30 Döngü, Tarama Hızı: 0.1 Vs⁻¹



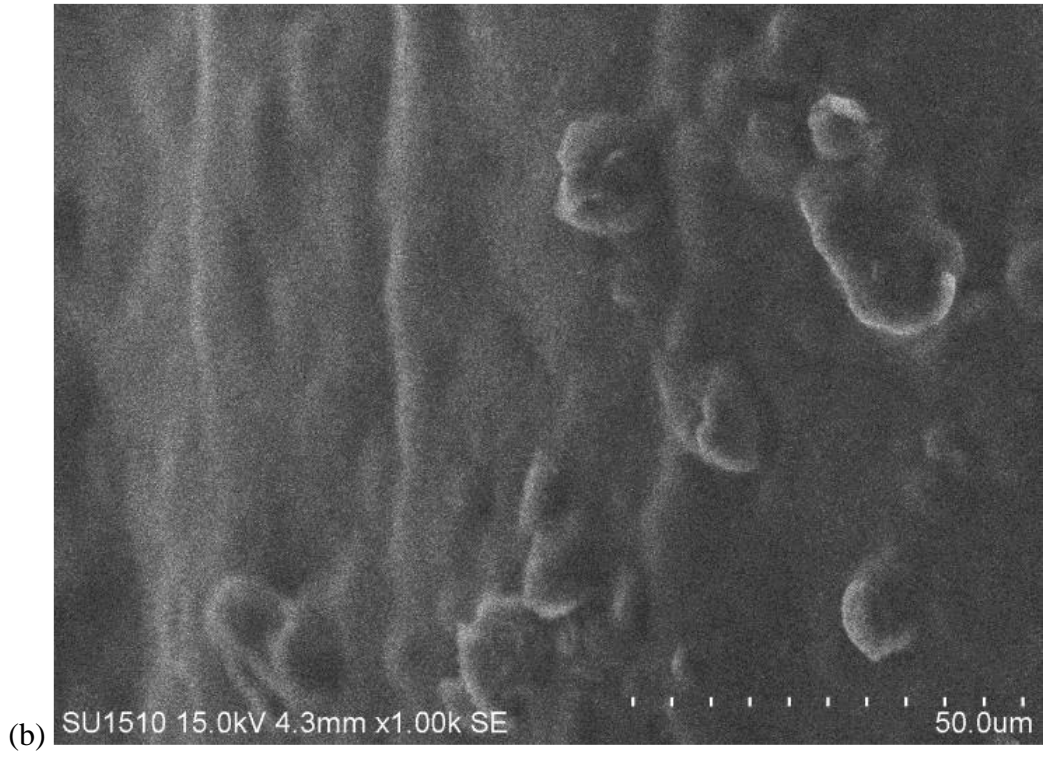
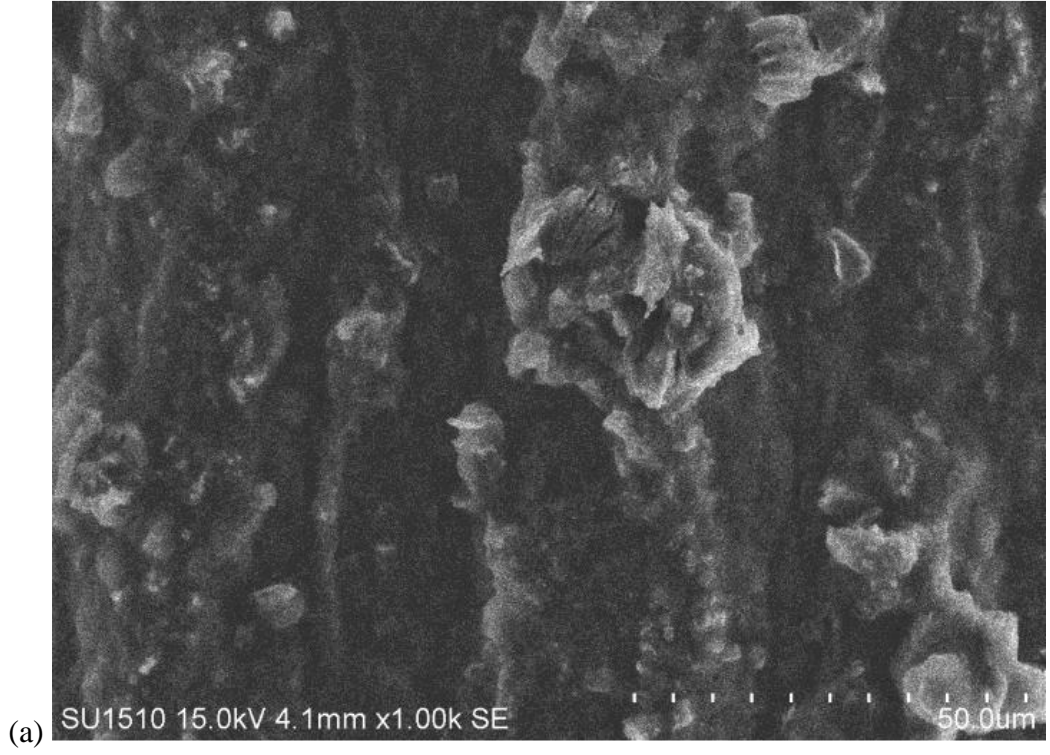
Şekil 4.12 3 mM Re(I) Karbonil Kompleksi Ve 100 mM TBAPF₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinden CKE Yüzeyine Mn(I) Kompleksinin İmmobilizasyonu 30 Döngü, Tarama Hızı: 0.1 Vs⁻¹

Elektrot yüzeyi Mn(I) ve Re(I) kompleksleri ile modifiye edildikten sonra komplekslerin yüzeyde başarılı bir şekilde tutunduğunu kontrol etmek amacıyla kaplamalara ait SEM görüntüleri kaydedilmiş ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX) ve elemental haritalama ile de yüzeyde Mn ve Re atomlarının hangi oranlarda bulunduğu ve düzgün dağılım gösterip göstermediği kontrol edilmiştir. Bu amaçla kaplamalar kalem grafit elektrot (KGE) üzerine yapılmış olup kaplanmamış KGE ile kaydedilen SEM görüntüsü Şekil 4.13'te verilmiştir.

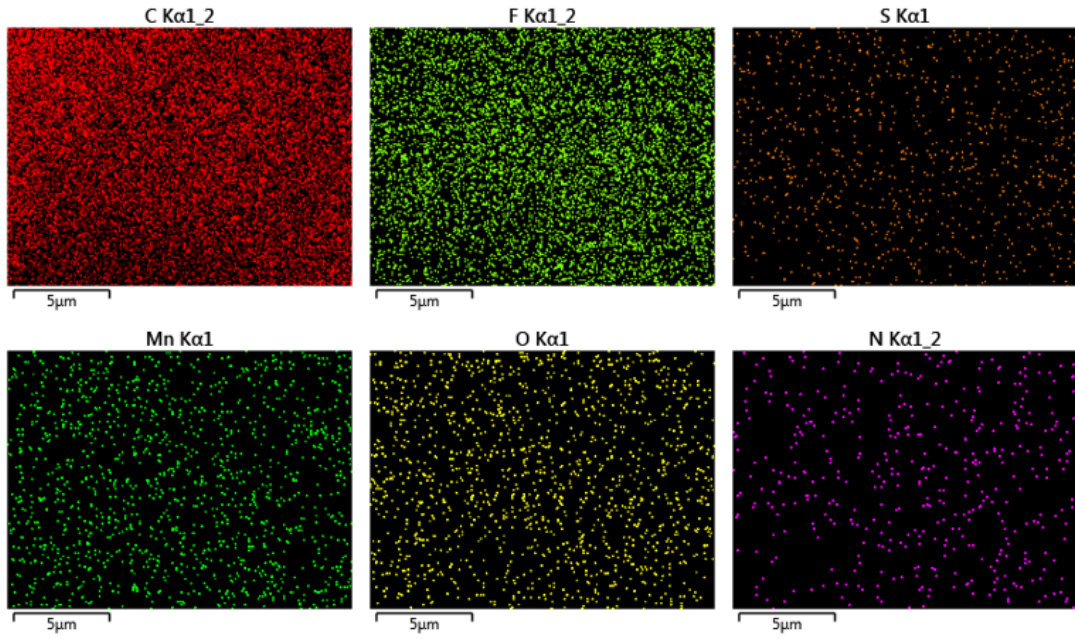
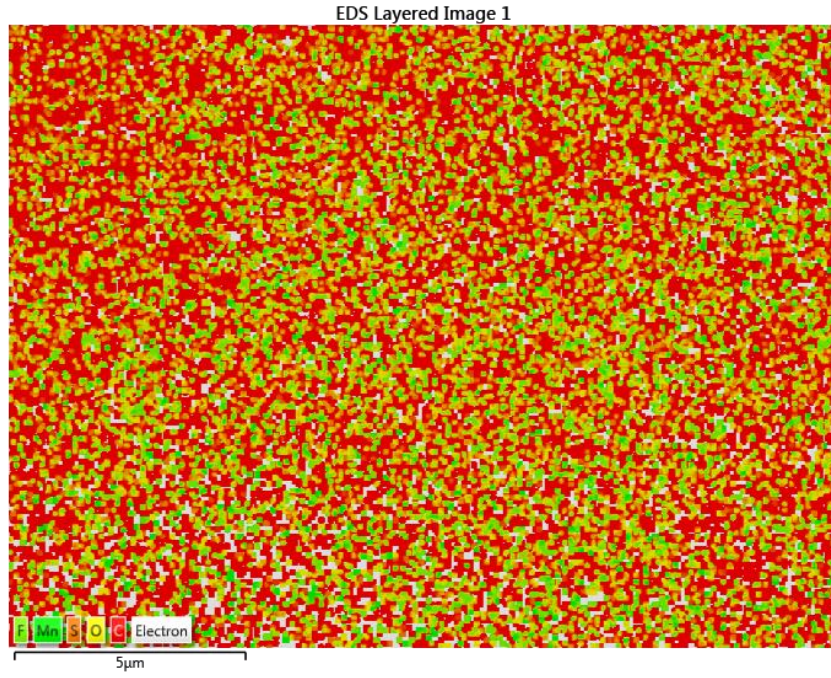


Şekil 4.13 Kaplanmamış KGE İle Kaydedilen SEM Görüntüsü

Mn(I) kompleksi ile kaplanan KGE ile kaydedilen SEM görüntüleri ve kaydedilen elemental haritalama sonuçları sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te görülmektedir.

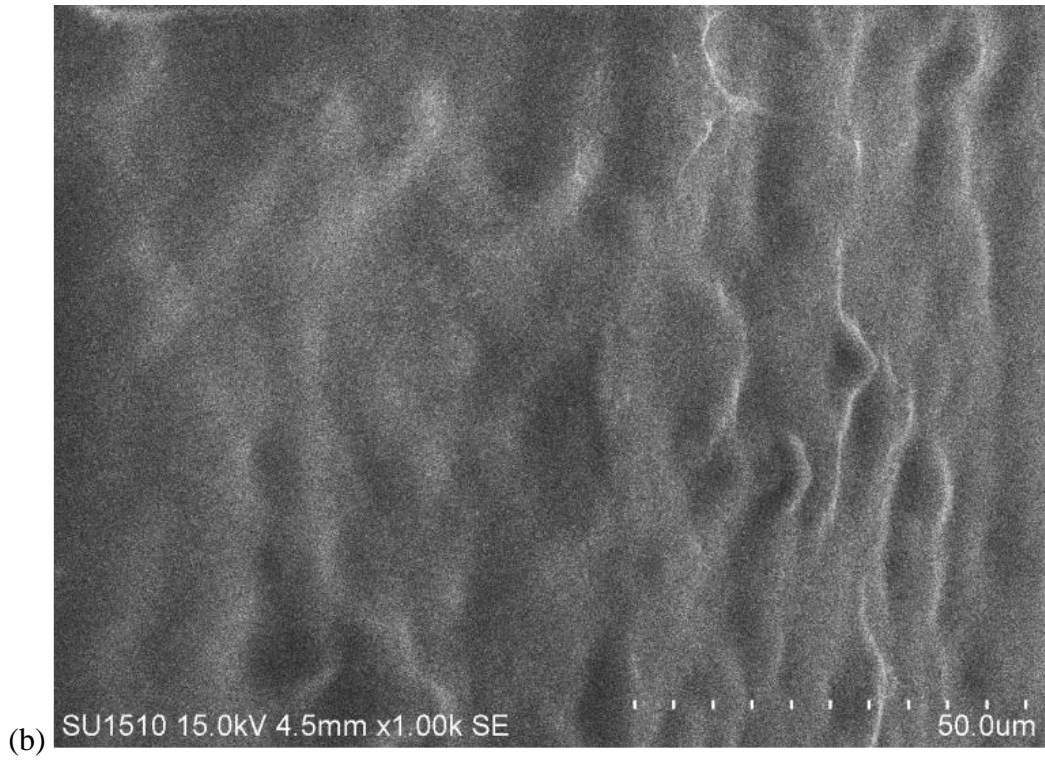
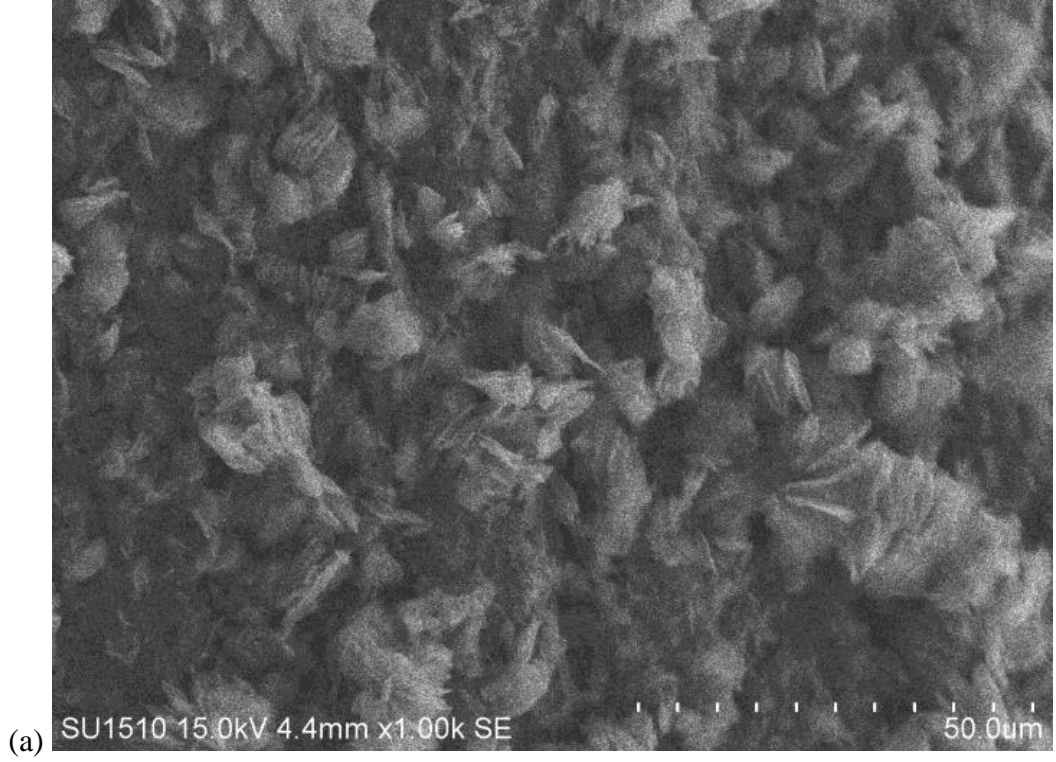


Şekil 4.14 Mn(I) Kompleksiyle Kaplanmış KGE'un a) Nafyonsuz, b) Nafyonlu SEM Görüntüleri

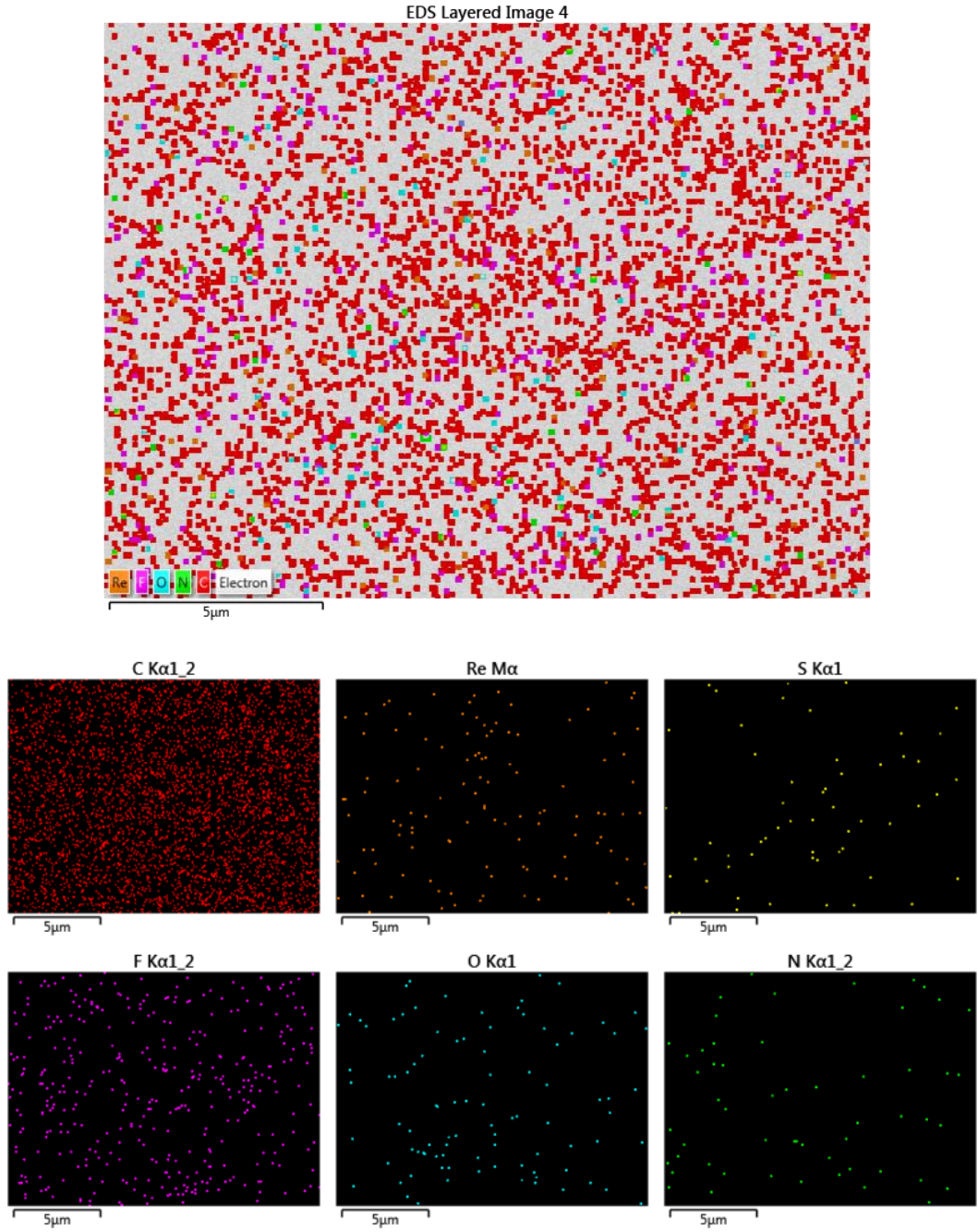


Şekil 4.15 Mn(I) Kompleksiyle Kaplanmış KGE'un Elemental Haritalama Görüntüleri

Aynı şekilde Re(I) ile kaplanmış KGE ile kaydedilen SEM ve elemental haritalama görüntüleri de Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'te görülmektedir.



Şekil 4.16 Re(I) Kompleksiyle Kaplanmış KGE'un a) Nafyonsuz, b) Nafyonlu SEM Görüntüleri

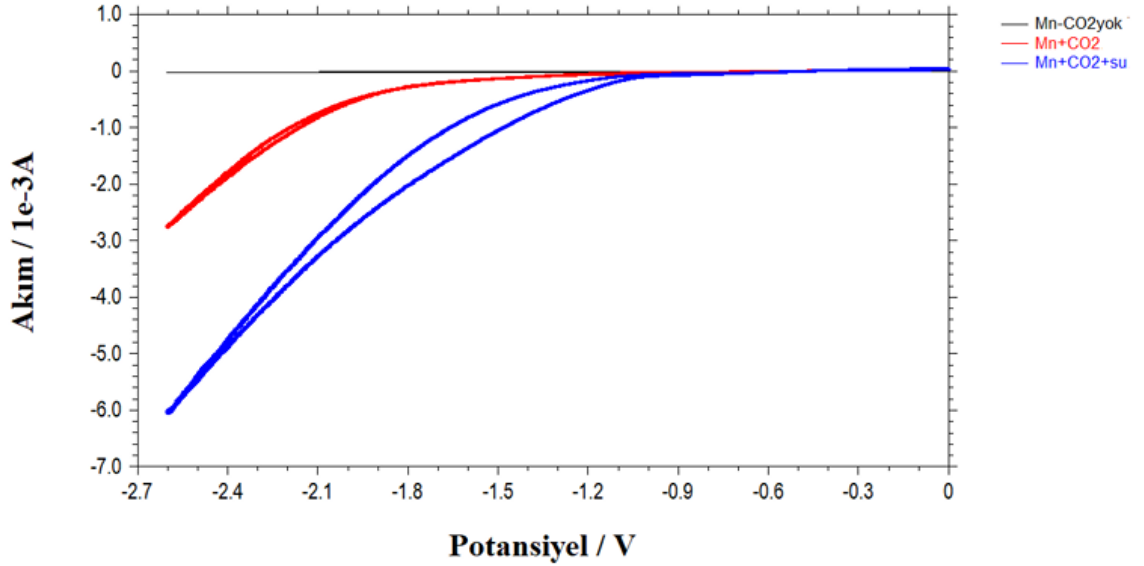


Şekil 4.17 Re(I) Kompleksiyle Kaplanmış KGE'un Elemental Haritalama Görüntüleri

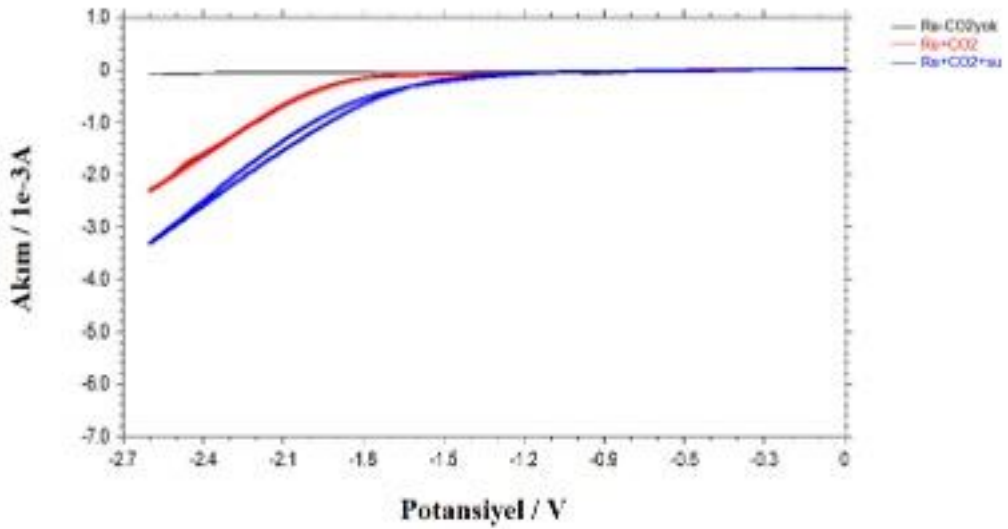
Her iki kompleks molekül ile yapılan kaplamalara ait SEM ve elemental haritalama görüntüleri incelendiğinde, komplekslerin elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplandığı ve yüzeyde düzgün dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.5. Komplekslerin Elektrokimyasal CO₂ İndirgenmesine Karşı Heterojen Kataliz Davranışlarının İncelenmesi

Bir önceki aşamada elde edilen modifiye elektrotların CO₂'nin indirgenmesine karşı katalitik aktivitesinin saptanması için CO₂ ile doyurulmuş 100 mM TBAPF₆ içeren asetonitril çözeltisinin CV'leri modifiye elektrotlar kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da sırasıyla Mn(I) ve Re(I) karbonil kompleksleriyle modifiye edilmiş CE ile kaydedilen CO₂ indirgenmesine ait CV'ler verilmiştir.



Şekil 4.18 100 mM TBAPF₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin Mn(I) Karbonil Kompleksiyle Modifiye Edilmiş CE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramları Tarama Hızı: 0.1 Vs⁻¹



Şekil 4.19 100mM TBAPF₆ İçeren Asetonitril Çözeltisinin Re(I) Karbonil Kompleksiyle Modifiye Edilmiş CE İle Kaydedilen Dönüşümlü Voltamogramları Tarama Hızı: 0.1 Vs⁻¹

Voltamogramlardan açıkça görüldüğü üzere CO₂ içeren ve içermeyen boş çözelti CV'leri karşılaştırıldığında, heterojen kataliz koşullarında CO₂ indirgenmesinin her iki kompleks için de başarılı olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, homojen kataliz çalışmalarında olduğu üzere, heterojen kataliz koşullarında da, Mn(I)'in Re(I)'e oranla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR

- Tamamlanan yüksek lisans tezi kapsamında Mn(I) ve Re(I) karbonil kompleksleri başarı ile sentezlenerek karakterize edilmiştir.
- Homojen kataliz koşullarında elde edilen Mn(I) ve Re(I) karbonil komplekslerinin CO₂ indirgenmesine karşı yüksek katalitik aktivite gösterdiği elde edilen veriler ile ortaya konmuştur.
- Heterojen kataliz çalışmaları için CKE Mn(I) ve Re(I) kompleksleriyle modifiye edilmiş ve elde edilen elektrotlar SEM ve elemental haritalama yöntemleri ile karakterize edilmiştir.
- Homojen kataliz koşullarında olduğu gibi heterojen kataliz koşullarında da elde edilen Mn(I) ve Re(I) karbonil komplekslerinin CO₂ indirgenmesine karşı yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür.
- Hem homojen kataliz hem de heterojen kataliz koşullarında Mn(I)'in Re(I)'e oranla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir.
- CO₂ indirgenmesi oldukça güncel bir konu olup hem çevre hem de enerji açısından büyük önem taşımaktadır. Bu açıdan ele alındığında, yürütülen yüksek lisans tezi ile bu alanda önemli sonuçlar elde edilmiş olup literature kazandırılması planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Agarwal, A. S., Zhai, Y., Hill, D., & Sridhar, N. (2011). The electrochemical reduction of carbon dioxide to formate/formic acid: Engineering and economic feasibility. *ChemSusChem*, 4(9), 1301–1310. doi:10.1002/cssc.201100220
- Albo, J., & Irabien, A. (2016). Cu₂O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO₂ to methanol. *Journal of Catalysis*, 343, 232–239. doi:10.1016/j.jcat.2015.11.014
- Albo, J., Beobide, G., Castaño, P., & Irabien, A. (2017). Methanol electrosynthesis from CO₂ at Cu₂O/ZnO prompted by pyridine-based aqueous solutions. *Journal of CO₂ Utilization*, 18, 164.
- Al-Rowaili, F. N., Jamal, A., Ba Shammakh, M. S., & Rana, A. (2018). A review on
- Ampelli, C., Genovese, C., Errahali, M., Gatti, G., Marchese, L., Perathoner, S., & Centi, G. (2015). CO₂ capture and reduction to liquid fuels in a novel electrochemical setup by using metal-doped conjugated microporous polymers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(7), 701–713. doi:10.1007/s10800-015-0847-7
- Ampelli, C., Genovese, C., Marepally, B. C., Papanikolaou, G., Perathoner, S., & Centi, G. (2015). Electrocatalytic conversion of CO₂ to produce solar fuels in electrolyte or electrolyte-less configurations of PEC cells. *Faraday Discussions*, 183, 125–145. doi:10.1039/c5fd00069f
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
- Bashir, S., Hossain, S. S., Rahman, S. U., Ahmed, S., Amir, A.-A., & Hossain, M. M. (2016). Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on SnO₂/MWCNT in aqueous electrolyte solution. *Journal of CO₂ Utilization*, 16, 346–353.
- Baturina, O. A., Lu, Q., Padilla, M. A., Xin, L., Li, W., Serov, A., ... Collins, G. E. (2014). CO₂ electroreduction to hydrocarbons on carbon-supported Cu nanoparticles. *ACS Catalysis*, 4(10), 3682–3695. doi:10.1021/cs500537y
- Benson, E. E., Kubiak, C. P., Sathrum, A. J., & Smieja, J. M. (2009). Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 89–99. doi:10.1039/B804323J
- Bitar, Z., Fecant, A., Trela-Baudot, E., Chardon-Noblat, S., & Pasquier, D. (2016). Electrocatalytic reduction of carbon dioxide on indium coated gas diffusion electrodes— Comparison with indium foil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 189, 172–180. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.041
- Bourrez, M., Molton, F., Chardon-Noblat, S., & Deronzier, A. (2011). [Mn(bipyridyl)(CO)₃Br]: an abundant metal carbonyl complex as efficient electrocatalyst for CO₂ reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(42), 9903–9906.
- Cao, Z., Kim, D., Hong, D., Yu, Y., Xu, J., Lin, S., ... Chang, C. J. (2016). A molecular surface functionalization approach to tuning nanoparticle electrocatalysts for

- carbon dioxide reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 138(26), 8120–8125. doi:10.1021/jacs.6b02878
- Centi, G., & Perathoner, S. (2009). Catalysis: Role and challenges for a sustainable energy. *Topics in Catalysis*, 52(8), 948–961. doi:10.1007/s11244-009-9245-x
- Centi, G., Perathoner, S., Wine, G., & Gangeri, M. (2007). Electrocatalytic conversion of CO₂ to long carbon-chain hydrocarbons. *Green Chemistry*, 9(6), 671–678. doi:10.1039/b615275a
- Chai, G. L., & Guo, Z. X. (2016). Highly effective sites and selectivity of nitrogen doped graphene/CNT catalysts for CO₂ electrochemical reduction. *Chemical Science*, 7(2), 1268–1275. doi:10.1039/C5SC03695J
- Chen, C. S., Wan, J. H., & Yeo, B. S. (2015). Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethane using nanostructured Cu₂O-derived copper catalyst and palladium(II) chloride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(48), 2687526882. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09144
- Chen, Y., & Kanan, M. W. (2012). Tin oxide dependence of the CO₂ reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 1986–1989. doi:10.1021/ja2108799
- Chi, D., Yang, H., Du, Y., Lv, T., Sui, G., Wang, H., & Lu, J. (2014). Morphology controlled CuO nanoparticles for electroreduction of CO₂ to ethanol. *RSC Advances*, 4(70), 37329–37332. doi:10.1039/C4RA05415F
- Clark, E. L., Hahn, C., Jaramillo, T. F., & Bell, A. T. (2017). Electrochemical CO₂ reduction over compressively strained CuAg surface alloys with enhanced multi-carbon oxygenate selectivity. *Journal of the American Chemical Society*, 139(44), 15848–15857. doi:10.1021/jacs.7b08607
- Clark, E. L., Resasco, J., Landers, A., Lin, J., Chung, L.-T., Walton, A., ... Bell, A. T. (2018). Data acquisition protocols and reporting standards for studies of the electrochemical reduction of carbon dioxide. *ACS Catalysis*, 8(7), 6560–6570. doi:10.1021/acscatal.8b01340
- CORDIS. (2018). Oxalic acid from CO₂ using electrochemistry at demonstration scale. Retrieved from https://cordis.europa.eu/project/rcn/211278_en.html
- Daiyan, R., Lu, X., Ng, Y. H., & Amal, R. (2017). Liquid hydrocarbon production from CO₂: Recent development in metal-based electrocatalysis. *ChemSusChem*, 10(22), 4342–4358. doi:10.1002/cssc.201701631
- E. Üstün, M. Çol Ayvaz, M. Sönmez Çelebi, G. Aşci, S. Demir, and I. Özdemir, “Structure, CO releasing property, electrochemistry, DFT calculation, and antioxidant activity of benzimidazole derivative substituted [Mn(CO)₃(bpy)L]PF₆ type novel manganese complexes,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 450, pp. 182–189, 2016.
- recent advances for electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol using metal–organic framework (MOF) and non-MOF catalysts: Challenges and future prospects. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 15895–15914. doi:10.1021/acssuschemeng.8b03843

- Zhang, X., Huang, B., Sun, C., Lu, W., Tian, Z. Q., Shen, P. K., ... Macfarlane, D. R. (2018). Hierarchically ordered nanochannel array membrane reactor with three-dimensional electrocatalytic interfaces for electrohydrogenation of CO₂ to alcohol. *ACS Energy Letters*, 3(11), 2649–2655. doi:10.1021/acseenergylett.8b01521
- Zhang, X., Lei, T., Liu, Y., & Qiao, J. (2017). Enhancing CO₂ electrolysis to formate on facilely synthesized Bi catalysts at low overpotential. *Applied Catalysis B: Environmental*, 218, 46–50. doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.032
- Zhao, G., Huang, X., Wang, X., & Wang, X. (2017). Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: A critical review. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(41), 21625–21649. doi:10.1039/C7TA07290B
- Zhao, K., Liu, Y., Quan, X., Chen, S., & Yu, H. (2017). CO₂ Electroreduction at low overpotential on oxide-derived Cu/Carbons fabricated from metal organic framework. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(6), 5302–5311. doi:10.1021/acsaami.6b15402
- Zhao, Y., Liang, J., Wang, C., Ma, J., & Wallace, G. G. (2018). Tunable and efficient tin modified nitrogen-doped carbon nanofibers for electrochemical reduction of aqueous carbon dioxide. *Advanced Energy Materials*, 8(10), 1702524. doi:10.1002/aenm.201702524
- Zhao, Y., Wang, C., & Wallace, G. G. (2016). Tin nanoparticles decorated copper oxide nanowires for selective electrochemical reduction of aqueous CO₂ to CO. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(27), 10710–10718. doi:10.1039/C6TA04155H
- Zheng, X., De Luna, P., Garcia de Arquer, F. P., Zhang, B., Becknell, N., Ross, M. B., Sargent, E. H. (2017). Sulfur-modulated tin sites enable highly selective electrochemical reduction of CO₂ to formate. *Joule*, 1(4), 794–805. doi:10.1016/j.joule.2017.09.014
- Zheng, Y., Wang, J., Yu, B., Zhang, W., Chen, J., Qiao, J., & Zhang, J. (2017). A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology. *Chemical Society Reviews*, 46(5), 1427–1463. doi:10.1039/C6CS00403B
- Zhong, H., Fujii, K., Nakano, Y., & Jin, F. (2015). Effect of CO₂ bubbling into aqueous solutions used for electrochemical reduction of CO₂ for energy conversion and storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(1), 55–61. doi:10.1021/jp509043h
- Zhu, W., Tackett, B. M., Chen, J. G., & Jiao, F. (2018). Bimetallic Electrocatalysts for CO₂ Reduction. *Topics in Current Chemistry*, 376(6), 41.
- Zhu, W., Zhang, L., Yang, P., Chang, X., Dong, H., Li, A., ... Gong, J. (2018). Morphological and compositional design of Pd–Cu bimetallic nanocatalysts with controllable product selectivity toward CO₂ electroreduction. *Small*, 14(7), 1703314. doi:10.1002/sml.201703314

- Zhu, W., Zhang, L., Yang, P., Hu, C., Dong, H., Zhao, Z.-J., ... Gong, J. (2018). Formation of enriched vacancies for enhanced CO₂ electrocatalytic reduction over AuCu alloys. *ACS Energy Letters*, 3(9), 2144–2149. doi:10.1021/acseenergylett.8b01286
- Zhu, W., Zhang, L., Yang, P., Hu, C., Luo, Z., Chang, X., ... Gong, J. (2018). Low-coordinated edge sites on ultrathin palladium nanosheets boost carbon dioxide electroreduction performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(36), 11544–11548. doi:10.1002/anie.201806432
- Zhu, W., Zhang, Y. J., Zhang, H., Lv, H., Li, Q., Michalsky, R., ... Sun, S. (2014). Active and selective conversion of CO₂ to CO on ultrathin Au nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 136(46), 16132–16135. doi:10.1021/ja5095099
- Zou, X., Liu, M., Wu, J., Ajayan, P. M., Li, J., Liu, B., & Yakobson, B. I. (2017). How nitrogen-doped graphene quantum dots catalyze electroreduction of CO₂ to hydrocarbons and oxygenates. *ACS Catalysis*, 7(9), 6245–6250. doi:10.1021/acscatal.7b01839

