

ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME YÖNTEMİYLE CO₂ GAZINDAN HİDROKARBON ÜRÜNLERİ ÜRETİMİ

Kumru RENDE^{1(*)}, Şeyma KARAHAN¹, Pınar ERGENEKON², Ahmet KARAGÜNDÜZ²

¹TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Gebze/KOCAELİ

² Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze/KOCAELİ

ÖZET

İklim değişikliği uzun yıllardır dünyanın gündeminde yer alan bir konudur. 19. yy'da başlayan sanayileşme ile fosil yakıt kullanımının hızla artması, ormanların tahrip edilmesi gibi insan faaliyetleri neticesinde, CO₂, CH₄, N₂O gibi sera gazları atmosferde birikerek atmosferin kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmekte, uzun vadede ise küresel ölçekte iklim değişikliğine sebep olmaktadır. CO₂, sera gazları içinde %82'lik pay ile en önemli antropojenik sera gazıdır. Günümüzde, atmosferdeki CO₂ seviyesindeki artışın azaltılması veya eski seviyelerine indirilmesi küresel ölçekte hedeflenmektedir. CO₂'in moleküler dönüşümü tekniği ile CO₂ faydalı kimyasallara (metan, metanol, etanol, format vb.) dönüştürüldüğünden bu teknik son yıllarda oldukça önemsenmektedir. Bununla birlikte, CO₂'in elektrokimyasal olarak indirgenmesi yönteminde, çalışmaların, tamamen yenilenebilir kaynaklı elektrik enerjisi ile de yapılabilmesi bu prosesi daha avantajlı kılmaktadır. Bu kapsamda, şimdiye kadar metal elektrotları da kapsayan birçok katalizör tipi araştırılmıştır fakat mevcut durumda katalizörlerin verimlilik ve seçiciliklerinin tatmin edici düzeyde olmadığı ve performansın artırılması için bu alanda daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulduğu yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır. CO₂ kullanım teknolojileri, sera gazlarının değerlendirilmesi ve azaltılması için uygun ve umut vaat eden bir teknik olarak öne çıkmaktadır. Bu kapsamda ülkemizde bu konudaki araştırmaların ve uluslararası işbirliklerinin artırılması, bu teknolojinin geliştirilmesi ve uygulanması emisyon azaltım hedeflerine ulaşabilmek adına oldukça önemlidir. Bu çalışmada, CO₂ gazının katma değerli ürünlere dönüştürülmesiyle ilgili mekanizmalar detaylı olarak açıklanmış, konu ile ilgili literatürden elde edilen çalışmalar derlenmiş ve sonuçları paylaşılmıştır. Ayrıca, CO₂ gazının hidrokarbonlara dönüştürülmesi ile elde edilen çevresel, toplumsal ve ekonomik faydalara dikkat çekilmiş olup bu teknoloji ile iklim değişikliğinin etkilerinin azaltılmasına yapılacak olumlu katkı ifade edilmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Küresel ısınma, CO₂ emisyonları, elektrokimyasal indirgenme, hidrokarbonlar

ABSTRACT

Climate change has been at the top of the world public opinion agenda for many years. Greenhouse gases such as CO₂, CH₄, N₂O accumulated in the atmosphere and changed the chemical and physical properties of the atmosphere by 19th century with the rapid increase of fossil fuel use in industry, destruction of forests etc. and cause climate change on a global scale as

(*) kumru.rende@tubitak.gov.tr

a long term. CO₂ is the most important anthropogenic greenhouse gas with 82% share in all greenhouse gases. Nowadays, reducing the increase in CO₂ level in the atmosphere or lowering it to old levels is aimed at global scale. This technique has been highly regarded in recent years because of the conversion of CO₂ to useful chemicals (methane, methanol, ethanol, formate etc.) by the molecular conversion technique of CO₂. However, in the electrochemical reduction process of CO₂, the work can be carried out with completely renewable electric energy and it makes this process more advantageous among the others. In this context, many types of catalysts, including metal electrodes have been investigated so far, but in the present case, the productivity and selectivity of the catalysts are believed to be not satisfactory and investigations have been conducted that further study in this area is required in order to improve catalytic performance of the process. CO₂ conversion technologies stand out as a suitable and promising technique for the evaluation and reduction of greenhouse gases. In this context, it is very important to develop and implement this technology in this area in Turkey with international cooperation in order to reach the national emission reduction targets. In this study, the mechanisms related to the conversion of CO₂ to value added products are explained in detail, the studies obtained from the related literature are compiled and the results are shared. In addition, attention has been drawn to environmental, social and economic benefits derived from the conversion of CO₂ gas to hydrocarbons, and the contribution of this technology to reducing the effects of climate change is indicated.

KEYWORDS

Climate change, CO₂ emissions, electrochemical reduction, hydrocarbons

1. GİRİŞ

Atmosfer; azot, oksijen, argon, karbondioksit, su buharı gibi birçok gazın bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Atmosferde H₂O, CO₂, CH₄, N₂O, CFC (kloroflorokarbon) ve troposfer ile stratosferde bulunan ozon (O₃) gazları güneşten yeryüzüne gelen ısıнын bir kısmını tutarak yer yüzeyinin ısınmasını sağlarlar. Bu olaya doğal bir süreç olan sera etkisi adı verilir. Atmosferin bu ısıyı tutmasıyla denizlerin ve okyanusların donması önlenmiş olmakla birlikte canlılar için yaşanabilir bir iklim oluşur. Sera etkisinin artması, günümüzde sıkça sözü edilen küresel iklim değişikliğine sebep olmaktadır. Küresel iklim değişikliği; fosil yakıtların kullanılması, arazi kullanım değişiklikleri, ormansızlaştırma ve sanayi süreçleri gibi insan etkinlikleriyle atmosfere salınan sera gazı birikimlerindeki hızlı artışın doğal sera etkisini kuvvetlendirmesi sonucunda yerkürenin ortalama yüzey sıcaklıklarındaki artışı ve iklimde oluşan değişiklikleri ifade etmektedir (YEGM, 2014).

CO₂ en önemli antropojenik sera gazıdır. Birleşmiş Milletler Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC), küresel CO₂ emisyonlarının uzun vadeli küresel ortalama sıcaklıkların 2-2,4°C’lerde kalabilmesi için 2050 yılına kadar %50-85 oranında azaltılması gerektiği (2000 yılı ile kıyaslandığında) sonucuna varmıştır (IPCC, 2014). 1950’den sonraki dönemde ise Çin, Hindistan gibi hızla büyüyen ülkelerin sanayileşmeye yönelmesiyle, artış daha da hızlanmıştır. Sanayileşmenin yanında ulaşım araçlarının yaygınlaşması, binaların ısıtılması için kullanılan yakıtlar, ormanların tahrip edilmesi gibi etkenler de CO₂ konsantrasyonunun artmasına sebep

olmaktadır (IPCC, 2014). Bu nedenlerden dolayı günümüzde, en önemli antropojenik sera gazı olan CO₂'in azaltılmasına yönelik teknolojilerin geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir.

2. CO₂ KULLANIM TEKNOLOJİLERİ

Toplumsal ilerlemesi ile birlikte, enerji tüketimi de hızla artmaktadır ve bu tüketimin 2050 yılına kadar iki katından fazlasına çıkması beklenmektedir (Kumar ve diğ., 2016; McCollum ve diğ., 2014). Yenilebilir, karbon-nötr enerji kaynaklarının artırılması için yapılan ciddi çalışmalara rağmen yakın gelecekte halen fosil yakıtların lider enerji kaynağı olarak kalacağı tahmin edilmektedir. Fosil yakıtların yanmasıyla elde edilen enerji, aynı zamanda önemli miktarda CO₂ emisyonu ve diğer kirlenici gaz emisyonlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Her yıl yaklaşık 35-40 Gton küresel CO₂ emisyonu oluşmaktadır. Gelişmekte olan ülkeler sanayileştikçe bu emisyonların artması beklenmektedir (Kumar ve diğ., 2016).

Karbon-nötr alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi için önemli çabalar sürerken, aynı zamanda atmosferdeki CO₂ seviyesinin sabit kalması için şimdiye kadar oluşmuş CO₂ emisyonlarının depolanması veya faydalı bir ürüne dönüştürülmesi için yeni çözümler üretilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda uygulanabilecek yaklaşımlardan biri, CO₂'in belli noktalarda tutulması ile ekonomik değeri olan ürünlere dönüştürülmesidir. CO₂; kimyasal, fotokimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik proseslerle indirgenerek çeşitli ürünler üretilmektedir. CO₂'ten homojen veya heterojen kataliz, foto-indirgenme veya elektro-indirgenme prosesleri ile formik asit, metanol, CO, etilen gibi potansiyel ürünler üretilmektedir (Jhong ve diğ., 2013). CO₂ dönüşüm ürünleri, sentetik yakıt olarak kullanılabilir gibi kimya, ilaç ve polimer sanayinde de hammadde veya yardımcı hammadde olarak kullanılabilir. Ancak, şimdiye kadar küresel insan kaynaklı CO₂'in yaklaşık %1'i yukarıda bahsedilen ürünlere dönüştürülebilmektedir. Kalan kısım ise, karbon kaynaklarını ticari ürünlere dönüştürecek ekonomik teknolojilerin henüz geliştirilememesi ve bu yönde bir talebin olmaması nedeniyle halen atmosfere salınmaktadır. Bu kapsamda CO₂'in yakıt veya katma değerli herhangi bir ürüne dönüştürülmesi, CO₂ kullanımı için ideal bir yol olarak ön plana çıkmakta olup bu alanda büyük ilerlemeler kaydedilmiştir (Hu ve diğ., 2013). 2000 yılında CO₂'in elektrokimyasal olarak indirgenmesine yönelik toplam 50 yayın mevcut iken, 2015 yılında konu ile ilgili yayın sayısı neredeyse 400'e ulaşmıştır (Kumar ve diğ., 2016). Buna rağmen birçok araştırmacının konu ile ilgili katalizörlerin halen yeterli olmadığına dair ortak görüşleri mevcuttur. Ülkemizde ise, bu önemli konu ile ilgili çalışan araştırmacı ve yapılan yayın sayısı oldukça azdır.

2.1. CO₂ indirgeme reaksiyonunun kinetiği ve termodinamiği

Organik moleküllerin yanması sonucu oluşan ve son karbon ürünü olan CO₂, kinetik ve termodinamik açıdan oldukça kararlı bir moleküldür. Bu nedenle, CO₂ dönüşüm reaksiyonları endotermiktir ve yüksek reaksiyon verimlerine ulaşmak için etkili katalizörler gerekmektedir. Aynı zamanda, indirgenme prosesi için gerekli olan yüksek aktivasyon enerjisi, dönüşümü kinetik olarak zorlaştırmaktadır (Kumar ve diğ., 2016). Özellikle, CO₂'in tek elektron indirgenmesi ile CO₂'e dönüşümü (CO₂RR) çok yüksek termodinamik potansiyel gerektirmektedir ($E^0 = -1,90 \text{ V}_{\text{SHE}}$, pH=7) (Chen ve diğ., 2012b; Kumar ve diğ., 2016). Buna rağmen elektrokimyasal CO₂RR prosesinde, çoklu proton-bağlı elektron transfer basamakları oluşmakta ve düşük potansiyellerde çeşitli hidrokarbonları üretmek termodinamik olarak

mümkün olmaktadır. CO₂RR prosesi ile, kullanılan katalizöre ve elektrolite bağlı olarak çeşitli C₁ ve C₂ ürünleri (CO, CH₄, C₂H₄ vb.) üretilmektedir. Bu proses ile oluşabilecek farklı ürünler için yarı reaksiyonlara ait termodinamik redoks potansiyelleri Tablo 1’de verilmektedir. Bu yarı reaksiyon potansiyelleri yalnızca, reaksiyonun oluşumu için gerekli olan minimum termodinamik potansiyeli yansıtmaktadır. Potansiyel, elektrolit ortamına bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte, reaksiyon kinetiğini, aktivasyon enerjisini, reaksiyon hızını ve mekanik yolu sadece termodinamik potansiyeller ile tahmin etmek mümkün değildir (Kumar ve diğ., 2016).

Tablo 1. Standart koşullarda sulu çözeltilerde birçok CO₂ indirgenme yarı reaksiyonuna ait elektrot potansiyelleri (Kumar ve diğ., 2016)

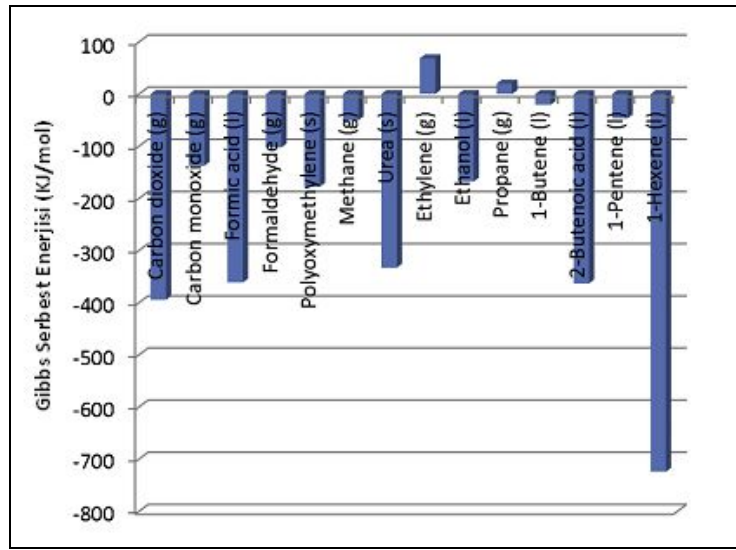
Elektrokimyasal Termodinamik Yarı Reaksiyonlar	Standart Koşullarda Elektrot Potansiyelleri (V, Standart Hidrojen Elektrot, SHE)
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,210
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 4\text{OH}^-$	-0,627
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}(\text{l})$	-0,250
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-$	-1,078
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,106
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0,934
$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{OH}^-$	-0,898
$\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,016
$\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 6\text{OH}^-$	-0,812
$\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,169
$\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 8\text{OH}^-$	-0,659
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2(\text{aq})$	-0,500
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$	-0,590
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,064
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + 12\text{OH}^-(\text{l})$	-0,764
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,084
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 12\text{OH}^-$	-0,744

Genellikle CO₂ indirgenmesi, karşılaştırılabilir bir termodinamik potansiyelde (0 V_{SHE}) ve katodik bir yarı reaksiyon olan Hidrojen Oluşum Reaksiyonu (HER, Hydrogen Evolution Reaction) reaksiyonu ile eş zamanlı olarak oluşmaktadır. Bu yan reaksiyon beraberinde, etkin ve seçiciliği yüksek elektrokimyasal indirgenme için önemli bir zorluk getirmektedir. Bu nedenle, CO₂’in indirgenmesi için kullanılacak ideal elektrokatalizörler; aktivasyon bariyerini en aza indirilmeli, düşük negatif potansiyellerde yüksek reaksiyon oranları ile CO₂ indirgenme seçiciliğini artıracak şekilde reaksiyonları yönlendirmelidir (Kumar ve diğ., 2016). Şekil 1’de, CO₂ ve CO₂’ten üretilen ürünlerin Gibbs serbest enerjileri gösterilmektedir (Lide, 2006). CO₂ molekülleri oldukça yüksek stabiliteye sahip lineer ve simetrik (O=C=O) bir yapıdadır. Spesifik

bir reaksiyon için ürünler ve girenler arasındaki Gibbs serbest enerjisi farkı aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

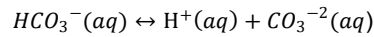
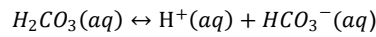
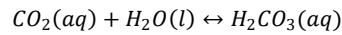
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Formülde;
 ΔH entalpideki değişimini,
 ΔS entropideki değişimi,
T ise sıcaklık farkını ifade etmektedir (Hu ve diğ., 2013).



Şekil 1. CO₂ ve ilgili ürünlerin Gibbs serbest enerjileri

CO₂'in sulu çözeltiler içerisinde elektrokimyasal olarak indirgenmesi için temel anyonu HCO₃⁻ olan bikarbonat çözeltileri kullanılabilir. Bununla birlikte bu reaksiyonlarda CO₂ gazı da karbon kaynağı olarak kullanılabilir. CO₂ suda çözünerek H₂CO₃ oluşturmakta, H₂CO₃ de daha sonra aşağıdaki reaksiyonlarda olduğu gibi HCO₃⁻ ve CO₃⁻²'a dönüşmektedir (Zhong ve diğ., 2016).



Bu durumda sulu çözelti içerisinde 4 farklı karbonat türü bulunmaktadır: çözülmüş CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ ve CO₃⁻². CO₂'in indirgenme mekanizmasına yönelik çalışmaların yönteminin belirlenebilmesi ve indirgenme veriminin artırılabilmesi için çözelti içerisindeki gerçek elektroaktif türler net olarak bilinmelidir. Mevcut durumda ise gerçek elektroaktif türler ile ilgili çok az çalışma mevcuttur (Zhong ve diğ., 2016).

2.2. CO₂'in indirgenmesi için kullanılan katalizörler

1980'lerin başlarından itibaren, bu alandaki ön araştırmalar, metal katalizörlerin katalitik aktivitelerinin incelenmesi yönünde olmuştur. Dolayısıyla, CO₂RR elektrokatalizi için çoğunlukla polikristalin formda tek elementli metal elektrotlarla çalışılmıştır (Qiao ve diğ., 2014; Kumar ve diğ., 2016). CO₂'in elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile elde edilen ürünlerin dağılımı; katot olarak kullanılan maddenin ve elektrolitin fiziksel özellikleri ve formları ile çalışma koşulları (basınç, sıcaklık vb.) gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Özellikle, katot yüzeyinin elektronik özellikleri reaksiyon kinetiğini belirlemekte ve ürün seçiciliğini etkilemektedir. CO₂RR için kullanılan saf metal katalizörler birkaç farklı sınıfta incelenebilir. CO; genellikle Pt, Ni, Fe, Al, Ga ve Ti gibi metaller üzerinde üretilmektedir. Hg, In, Pb veya Sn elektrotları CO₂'nin katodik indirgenmesi için kullanılan elektrotlardır ve sulu ortamda tespit edilen temel ürün yalnızca formik asit olmaktadır. Bu metal yüzeylerdeki indirgenme reaksiyonu karbon oksijen bağ kırılımı olmayan farklı bir mekanizma izlemektedir. Cr, Mo ve W ise, düşük indirgenme oranı ve seçiciliklerinden dolayı zayıf katalizörler olarak bilinmektedir. Cu, farklı bir katalizör sınıfındadır ve CO₂'i hidrokarbon ve alkol ürünlerine (CH₄, CH₃OH, C₂H₄ vb.) yüksek verimle indirgeyen önemli bir metal katalizördür (Kumar ve diğ., 2016).

Buna ilaveten, CO₂RR prosesi için bazı metal oksitlerle de çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, Frese ve arkadaşları (1991), bir çalışmalarında metanol üretimi için standart Cu elektrot ve oksitlenmiş Cu katalizörlerini karşılaştırmışlardır (Frese, 1991; Kumar ve diğ., 2016). Deney sonuçları, katalizörle gerçekleştirilen reaksiyonlarda voltajdan bağımsız olarak metanol oluşum oranlarının ve Faraday verimlerinin Cu elektrota göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ancak deneyde, detaylı ürün analizi, okside edilmiş katalizörlerin stabilitesi, ayrıntılı morfoloji gibi bazı önemli konular ele alınmamıştır. Katalizör yüzeyinde C₁ ürünlerinin oluşumunda, reaktant adsorpsiyonu, ara ürün oluşumu, katalizör yüzeyinde bağlanma vb. birkaç reaksiyon adımından oluşan, nispeten basit bir proses izlenmektedir. Buna karşılık, daha yüksek karbon ürünleri olan C₂ ürünlerinin oluşum mekanizması, hem elektrokimyasal hem de kimyasal adımlar içeren ve hala önemli teorik çalışmaların konusu olan daha kompleks bir mekanizmadır (Kumar ve diğ., 2016).

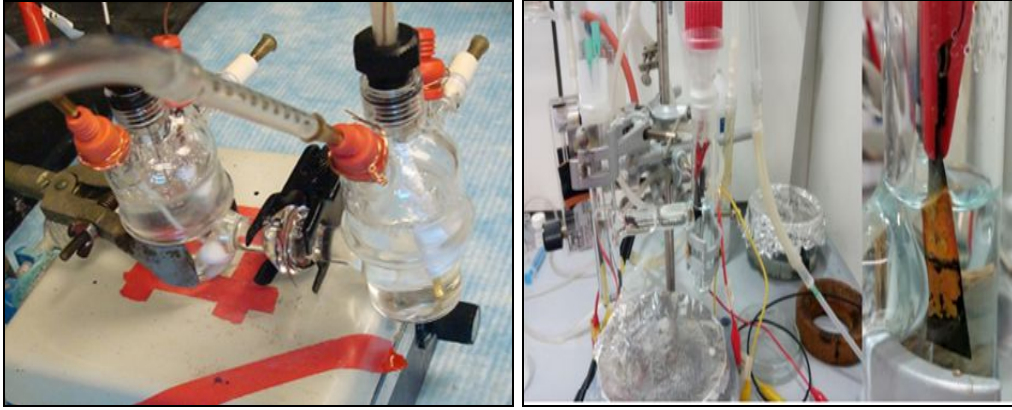
Reaksiyon mekanizmalarını ve kinetiğini anlayabilmek için metal katalizörlerle ilgili (Pd, Pt, Ag, Au vb.) önemli araştırmalar devam etmektedir. Günümüzde yapılan araştırmalar, elektrokimyasal CO₂ indirgenme prosesinin verimliliğini arttırmak amacıyla yeni aktif katalitik yapıların araştırılmasına odaklanmıştır. Geometri, morfoloji ve katalizör boyutu CO₂'in indirgenmesi sırasında ürün seçiciliği ve aktivite üzerinde önemli etkilere neden olabilmektedir. Bu kapsamda son yıllarda; nanomalzemeler (nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller vb.), nanoporoz filmler, hibrit metaller, oksit türevi metaller, heteroatomik karbon esaslı filmler, grafen, grafen oksit, fitalosiyenin veya porfirinle modifiye edilmiş katalizörler vb. yeni katalizör türleri geliştirilmektedir (Kumar ve diğ., 2016).

2.3. CO₂'ten formaldehit, format/formik asit, etanol vb. hidrokarbonların üretimi

CO₂'in elektrokimyasal olarak indirgenmesi, enerjinin depolanması ve sentetik yakıtların üretilebilmesi açısından bir potansiyel teşkil ettiğinden, son yıllarda çok dikkat çeken bir konu olmuş ve elektrokimya içerisinde yerini almıştır (Gattrell ve diğ., 2007; Kortlever ve diğ., 2015). Ancak şu anda, CO₂'in elektrokimyasal olarak indirgenmesi uygulamalarını inhibe eden ana

faktör yüksek potansiyeller ve düşük ürün seçiciliğidir (Hori ve diğ., 1994; Kortlever ve diğ., 2015). Bu nedenle, mevcut araştırmalarda CO₂'i verimli ve seçici şekilde faydalı ürünlere indirgeyecek katalizörlerin geliştirilmesi çok önemlidir ve zorlayıcı bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu faydalı ürünlerden bir tanesi, hem çeşitli kimyasal ürünlerin geliştirilmesinde bir yapı taşı olarak kullanılan hem de direkt formik asit yakıt hücrelerinde (Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC) kullanılan formik asittir (Chaplin ve diğ., 2003; Kortlever ve diğ., 2015).

Son zamanlarda bazı çalışmalarda çeşitli hidrokarbonların üretimi için gerekli olan potansiyeller, geliştirilen bazı katalizörlerle düşürülmüştür fakat halen istenilen düzeye gelinememiştir (Kortlever ve diğ., 2015). Bu alandaki çalışmalarda birçok hücre tipi kullanılmaktadır ve çalışmalar halihazırda aktif olarak devam etmektedir. Şekil 2'de bu proste en çok kullanılan hücre tiplerinden olan H-tipi hücre örnekleri verilmektedir.



Şekil 2. H-tipi hücre sistemi örnekleri

2.4. Literatür çalışmaları

Metaller arasında Sn, CO₂ indirgenmesi için üzerinde çok çalışılmış bir metaldir. Sn elektrot, HER için çok yüksek bir potansiyele sahiptir ve bu durum CO₂ indirgenmesi için etkili bir rol oynamaktadır. Cui ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2016), SnO_x'in indirgenmedeki rolünü anlamak için yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) hesaplamaları yapılmıştır. Çalışmada su molekülleri de incelenmiş ve reaksiyon içinde aktif rol aldıkları görülmüştür. Bununla birlikte karboksil dekompozisyonu sonucu CO ve H₂O oluştuğu görülmüştür. Sonuç olarak çalışmada, saf Sn ile karşılaştırıldığında elektrot üzerindeki SnO_x monotabakasının, CO₂'in indirgenmesini teşvik ettiği, yüzey hidroksillerini oluşturarak daha etkili bir indirgenme sağlanmasına yardımcı olduğu anlaşılmıştır. Çalışma sonunda en önemli indirgenme ürününün formik asit olduğu görülmüştür (Cui ve diğ., 2016). Sn elektrotlarda CO₂ indirgenmesinde aktif bölgenin, metalik kalay yüzeyi olduğu düşünülmektedir (Nayral ve diğ., 2000; Cui ve diğ., 2016).

Birçok grup, kalay oksit bazlı elektrotlar üzerinde de araştırmalar yapmıştır. Kanan'ın grubu, temiz Sn yüzeyi ile kompozit SnO_x/Sn ince-film katalizör üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesini karşılaştırmıştır. Çalışmalar, mevcut şartlarda Sn elektrotta yalnızca HER reaksiyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Diğer taraftan SnO_x/Sn katalizörlerde ise format ve CO

temel ürünler olarak oluşmuştur. Bu sonuçlar, kalay oksitin, yüksek aktiviteyle CO₂ indirgenmesi için uygun olduğunu göstermektedir (Chen ve diğ., 2012a; Cui ve diğ., 2016).

Choi ve arkadaşlarının (2016) yapmış olduğu çalışmada, CO₂'in elektrokimyasal olarak yeni elektro katalizörler olarak geliştirilen Sn-Pb alaşımları kullanılarak formata (HCOO⁻) indirgenmesi üzerinde durulmuştur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinde, Sn ve Pb gibi saf metal elektrotlarla kıyaslandığında alaşım elektrotlar için yük transfer direncinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. CV analizleri, CO₂ atmosferi altında Sn-Pb alaşımlarının saf metal oksitlere göre daha yüksek indirgenme akımı gösterdiğini doğrulamaktadır. Alaşım elektrotlarda HCOO⁻ üretimi için Faraday verimi (FE) ve kısmi akım yoğunluğu (Partial Current Density, PCD), H-tipi bir hücrede -2.0 V_{Ag/AgCl}'da incelenmiştir. Sonuçlar, saf Sn ve Pb elektrotlarla kıyaslandığında, FE ve PCD için sırasıyla %16 ve %25 daha yüksektir. Sn_{56.3}Pb_{43.7} kompozisyonuna sahip alaşım elektrot ile %79,8 ile en yüksek Faraday verimi ve 45,7 mA/cm² ile en yüksek kısmi akım yoğunluğuna ulaşılmıştır (Choi ve diğ., 2016).

Köleli ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada CO₂; Sn ve Pb granülleri kullanılarak bölünmemiş sabit bir reaktörde indirgenmiştir. Çalışmanın amacı; elektrot yüzey alanını genişleterek nispeten küçük olan hücre hacmini büyütüp CO₂'i yüksek Faraday verimlerinde indirgeyerek organik ürünler oluşturmaktadır. Bu çalışmada, sabit yataklı bir reaktörde sulu KHCO₃ ve K₂CO₃ çözeltileri içerisinde CO₂'in Pb ve Sn elektrotlar üzerinde elektrokimyasal olarak indirgenmesi çalışılmıştır. Her iki elektrot için de çalışılan potansiyel aralığında baskın ürün olarak formik asit tespit edilmiştir. Formik asit üretimi için bikarbonat çözeltisi içerisinde tespit edilmiş olan en yüksek akım verimliliği 30 dk sonrasında -1,5 V_{SCE}'da Pb için %95 olarak tespit edilmiştir. Akım yoğunlukları CO₂'in indirgenmesi esnasında yaklaşık 4,4 mA/cm²'ye kadar yükselmiştir (Köleli ve diğ., 2003).

Kortlever ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CO₂'ten düşük potansiyellerde formik asit üretmek amacıyla paladyum bazlı bir katalizör sistemi kullanılmıştır. Çalışmada, platin üzerine elektrodpozite edilmiş paladyumun iyi bir formik asit oksidasyon katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Bulk paladyum ile kıyaslandığında, bu sistemin CO₂'in formik asite indirgenmesi için gerekli başlangıç potansiyeli düşmüştür. Çalışmada iki farklı yol izlenmiştir. İlkinde formik asit bikarbonatın indirgenmesi ile üretilmiş, diğerinde ise, direkt olarak CO₂ gazı kullanılarak, CO₂'in daha düşük negatif potansiyellerle indirgenmesi sonucu üretilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, bu katalizör üzerinde tersinir formik asit oksidasyonu olabildiği gösterilmiştir. Bu katalizör sistemi ile CO₂, pH 6,7'de -0,05 V_{RHE}'da indirgenmiştir (Kortlever ve diğ., 2015).

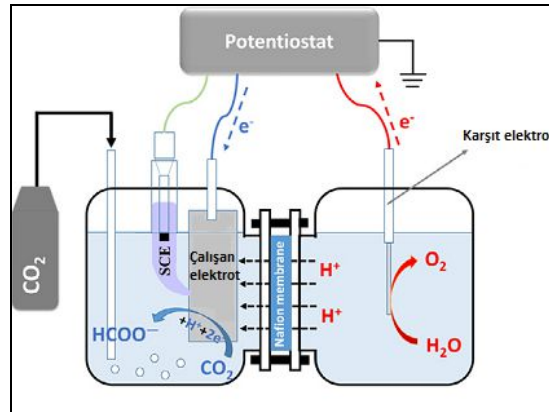
Köleli ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, CO₂'in polianilin elektrotta elektrokimyasal olarak indirgenmesi incelenmiştir (-0,4 V_{SCE}, Nafyon 417 membran). Maksimum Faraday verimi formik asit için %12, asetik asit için %78 olarak gerçekleşmiştir. Membran hücreler, diğerlerinin arasında elektrolit içinde daha düşük potansiyel düşüş ve katyonların anottan katota transferi ihtimali gibi avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, membranlar elektrokimyasal hücrelerde spesifik ayırma özellikleri göstermektedir (Köleli ve diğ., 2004).

Lv ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sulu KHCO₃ çözeltisi içerisinde Sn elektrot üzerinde döngüsel voltametri ile CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi araştırılmıştır. Sonuç olarak, format üretimine ait Faraday veriminin, elektroliz potansiyelinden, konsantrasyonundan ve KHCO₃

çözeltisinin pH'ından etkilendiğini ifade etmişlerdir. Elektroliz süresi boyunca Faraday verimindeki azalmanın nedeninin Pt anot üzerindeki formatın oksidasyonu olduğu ifade edilmiştir. Elektrolit içindeki format konsantrasyonu 0,01 mol/L'nin altına düştüğünde Faraday verimi %91'e kadar çıkmıştır (Lv ve diğ., 2014).

Alvarez-Guerra ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, CO₂'in oda koşullarında Pb katotta bir filtre-pres elektrokimyasal reaktörde sürekli elektro-indirgenme ile format üretim prosesi performansı üzerindeki anahtar değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda farklı deneyler sonucu elde edilen format konsantrasyonlarının 12-131 mg/L arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Alvarez-Guerra ve diğ., 2012).

Zhao ve arkadaşlarına göre Sn bazlı elektrotlar, sulu çözeltideki düşük potansiyelden, toksik olmamalarından ve format ile formik asit üretimi için yüksek seçiciliğe sahip olduklarından oldukça caziptirler. Faraday verimleri katalizörün yapısı ve morfolojisine bağlı olarak %18 ile %95 arasında değişmektedir. Zhao ve arkadaşları, yaptıkları bu çalışmada, bir dizi Sn elektrotu hazırlamış ve uygulamışlardır. Çalışmada bir H-tipi hücre ve 3'lü elektrot sistemi kullanılmıştır. İndirgenme ürünleri ise iyon kromatografi cihazıyla analiz edilmiştir. Sn için optimize akım yoğunluğu 15 mA/cm², potansiyeli -1,4 V ve Faraday verimi %91'in üzerindedir. Kullanılan H-tipi hücre sistemi Şekil 3'te verilmektedir (Zhao ve Wang, 2016).



Şekil 3. H-tipi hücre sistemi

Geioushy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CO₂'in verimli bir şekilde elektrokimyasal indirgenmesinin sağlanabilmesi için, ortalama partikül boyut 20-50 nm olan grafen/Cu₂O katalizörü geliştirilmiştir. Doğrusal voltametri sonuçları; CO₂ ile doyurulmuş 0,5 M NaHCO₃ elektroliti içerisindeki en yüksek akım yoğunluğunun 0,1 mg GO/Cu₂O katalizörü ile elde edildiğini göstermektedir. Çalışma sonucunda GO/Cu₂O katalizörünün -1,7 V_{Ag/AgCl}'da yaklaşık 12,2 mA/cm² akım yoğunluğu ile Cu₂O'den (8,4 mA/cm²) daha aktif olduğu belirlenmiştir. GC-MS analizlerinde, -0,9 V'da dominant ürünün etanol (~0,34 ppm) olduğu tespit edilmiş olup Faraday verimi %9,93'tür (Geioushy ve diğ., 2016).

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

CO₂ kullanım teknolojileri, sera gazlarının azaltılması için uygun ve umut vaat eden bir teknik olarak öne çıkmaktadır. Bununla birlikte uluslararası işbirlikleri bu teknolojinin geliştirilmesi ve olgunlaştırılması ve uygulanması ve emisyon azaltım hedeflerine ulaşabilmek adına oldukça önemlidir. Bu reaksiyon mekanizmalarının bir çoğu çok iyi bilinmemektedir. Birçok reaksiyonun ara adımları olduğu düşünülmektedir. Bu anlamda CO₂ dönüşüm reaksiyonlarının gerçek adımlarının iyi şekilde tanımlanması, katalizörlerin seçiciliğinin artırılması, reaksiyon verimlerinin artması için gereklidir. Bu adımlara göre katalizörler modifiye de edilebilmektedir. Diğer kritik konular ise; stabilite, verimlilik, maliyet, proseslerin çevre dostu olması ve diğer faktörler olarak sıralanabilir.

Birçok çalışmada CO₂'in indirgenmesi için yüksek potansiyellere ihtiyaç duyulduğu ve mevcut durumda katalizörlerin verimlilik ve seçiciliklerinin yeterli seviyede olmadığı belirlenmiştir. Katalitik performansın artırılması için eko-verimli katalizörler ile ilgili daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Katalizörlerin geliştirilmesi kapsamında; CO₂'in elektrolizi, temel olarak bir yakıt hücresine benzediğinden yakıt hücreleri için son 50 yıldır geliştirilen katalizörler, elektrot veya hücre konfigürasyonları, CO₂'in indirgenmesi prosesinde değerlendirilebilir. Ancak, kullanılacak hücre tipi, elektrot çeşitleri (referans, karşıt ve çalışan elektrotlar), CO₂ kaynağının tipi (karbonat çözeltisi, saf gaz, karışım gaz), hedeflenen indirgenme ürünü gibi sistem parametreleri yakıt hücrelerindeki farklı optimizasyon stratejileri kullanılarak değerlendirilmeli ve sistem verimi artırılmalıdır.

Ülkemizde de, CO₂ emisyonlarının azaltılmasına yönelik çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu kapsamda Türkiye, Aralık 2015'te 21. BM İklim Değişikliği Taraflar Konferansı (COP21)'nda Paris Antlaşması'nı imzalamış ve iklim değişikliği ile mücadele bağlamında 2030 yılına kadar, sera gazı emisyonlarını referans senaryoya göre %21'e kadar azaltmayı hedeflediğini belirtmiştir. Buna ilaveten dünyadaki anlayış, atıkların artık ürün sonucu oluşan atılması gereken faydasız bir maddeden ziyade, bir enerji kaynağı veya bir ürünün hammaddesi olarak değerlendirildiği dairesel sistemlerin oluşturulması yönünde ilerlemektedir. Bu kapsamda, ülkemizde de CO₂'in çeşitli katma değerli ürüne dönüştürülmesini konusunda çalışmalar yaygınlaştırılmalıdır. Başarılı CO₂ dönüşüm projeleri gerçekleştirebilmek için, birçok teknik ve ticari engelin aşılması gerekmektedir. Dönüşüm sisteminin genel tasarımı, ekonomik analizler, katalizör geliştirme ve optimizasyon gibi işlemler etkin şekilde yapılmalıdır. Bununla birlikte devlet kurumları, bu araştırma alanını finansal olarak desteklemeli ve CO₂ dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesine katkıda bulunmalıdır.

KAYNAKLAR

- Alvarez-Guerra M., Quintanilla S., Irabien A., 2012. Conversion of carbon dioxide into formate using a continuous electrochemical reduction process in a lead cathode, *Chemical Engineering Journal* 207, 278-284.

- Chaplin R.P.S., Wragg A.A., 2003. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation, *J. Appl. Electrochem.* 33, 1107–1123.
- Chen Y., Li C.W., Kanan M.W., 2012a. Aqueous CO₂ reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 19969–19972.
- Chen Z., Concepcion J.J., Brennaman M.K., Kang P., Norris M.R., Hoertz P.G., Meyer T.J., 2012b. Splitting CO₂ into CO and O₂ by a single catalyst, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109, 15606–15611.
- Choi S. Y, Jeong S. K., Kim H. J., Il-Hyun B., and Ki Tae P., 2016. Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Tin–Lead Alloys, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4, 1311-1318.
- Cui C., Han J., Zhu X., Liu X., Wang H., Mei D., Ge Q., 2016. Promotional effect of surface hydroxyls on electrochemical reduction of CO₂ over SnOx/Sn electrode, *Journal of Catalysis* 343, 257–265.
- Frese K.W., 1991. Electrochemical reduction of CO₂ at intentionally oxidized copper electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 138, 3338–3344.
- Gattrell M., Gupta N., Co A., 2007. *Energy Convers. Manage.* 48, 1255–1265.
- Geioushy R.A., Khaled M. M., Hakeem A. S., Alhooshani K., Basheer C., High efficiency graphene/Cu₂O electrode for the electrochemical reduction of carbon dioxide to ethanol, 2017, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 785, 138-143.
- Hori Y., Wakabe H., Tsukamoto T., Koga O., 1994. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, *Electrochimica Acta* 39, 1833–1839.
- Hu B., Guild C., Suib S. L., 2013. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products, *Journal of CO₂ Utilization* 1, 18–27.
- IPCC, 2014. Synthesis Report, https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full.pdf, Erişim tarihi: 24 Eylül, 2017.
- Jhong H. R. M., Ma S., Kenis P. J., 2013. Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities, *Current Opinion in Chemical Engineering* 2, 191-199.

- Kortlever R., Balemans C., Kwon Y., Koper M. T. M., 2015. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst, *Catalysis Today* 244, 58–62.
- Köleli F., Atılğan T., Palamut N., Gızır A. M., Aydın R. and Hamann C.H., 2003. Electrochemical reduction of CO₂ at Pb- and Sn-electrodes in a fixed-bed reactor in aqueous K₂CO₃ and KHCO₃ media, *Journal of Applied Electrochemistry* 33, 447–450.
- Köleli F., Röpke T., Hamann C. H., 2004. The reduction of CO₂ on polyaniline electrode in a membrane cell, *Synthetic Metals*, 140, 65–68.
- Kumar B., Brian J. P., Atla V., Kumari S., Bertram K. A., White R. T., Spurgeon J. M., 2016. New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ reduction, *Catalysis Today* 270, 19–30.
- Lide D.R., 2006. CRC Handbook of Chemistry and Physics – Weast, R., 87th ed., Taylor & Francis Group, FL, 2006.
- Lv W., Zhang R., Gao P., Lei L., 2014. Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode, *Journal of Power Sources* 253, 276–281.
- McCollum D., Bauer N., Calvin K., Kitous A., Riahi K., 2014. Fossil resource and energy security dynamics in conventional and carbon constrained worlds, *Clim. Change* 123, 413–426.
- Nayral C., Viala E., Fau P., Senocq F., Jumas J.C., Maisonnat A., Chaudret B., 2000. Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing, *Chem. – Eur. J.* 6, 4082–4090.
- Qiao J., Liu Y., Hong F., Zhang J., 2014. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, *Chem. Soc. Rev.* 43, 631–675.
- YEGM, 2014. Emisyon Ticareti. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı-Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, http://www.eie.gov.tr/iklim_deg/emisyon_ticareti.aspx, Erişim tarihi: 10 Mart, 2017.
- Zhao C. and Wang J., 2016. Electrochemical reduction of CO₂ to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts, *Chemical Engineering Journal* 293, 161–170.
- Zhong H., Fujii K., Nakano Y., 2016. Electroactive species study in the electrochemical reduction of CO₂ in KHCO₃ solution at elevated temperature, *Journal of Energy Chemistry* 25, 517–522.