

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE  
FORMİK ASİDE İNDİRGENMESİNDE KALAY VE  
İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT BAZLI ELEKTROTLARIN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**KUMRU RENDE**  
**DOKTORA TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2023**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBONDİOKSİTİN**  
**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE**  
**FORMİK ASİDE İNDİRGENMESİNDE**  
**KALAY VE İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT**  
**BAZLI ELEKTROTLARIN**  
**GELİŞTİRİLMESİ**

**KUMRU RENDE**  
**DOKTORA TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. PINAR ERGENEKON**  
**II. DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. DİDEM BALUN KAYAN**

**GEBZE**  
**2023**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DEVELOPING TIN AND REDUCED  
GRAPHENE OXIDE-BASED ELECTRODES  
FOR ELECTROCHEMICAL REDUCTION  
OF CARBON DIOXIDE TO FORMIC ACID**

**KUMRU RENDE**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR  
ASSOC. PROF. DR. PINAR ERGENEKON  
II THESIS SUPERVISOR  
ASSOC. PROF. DR. DİDEM BALUN KAYAN

**GEBZE**

**2023**



## DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/06/2023 tarih ve 2023/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/06/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Kumru RENDE'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE  
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

ÜYE : Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE : Prof. Dr. Elif ERHAN

ÜYE : Prof. Dr. Aykan KARADEMİR

ÜYE : Prof. Dr. H. Cengiz YATMAZ

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
.....tarih ve ..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi için verimli elektrokatalizörlerin geliştirilmesi; enerji, çevre ve malzeme bilimi gibi alanlarda ilgi çeken bir konudur. Bu tez çalışmasında sürdürülebilir bir çevre için iklim değişikliğinin temel nedeni olan CO<sub>2</sub> gazını katma değerli bir ürün olan formik asit/formata dönüştürmek için daha az enerji ve malzeme tüketimi ile daha düşük karbon ayak izine sahip, ekonomik, çevre dostu ve verimli elektrokatalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda yalnızca elektrokimyasal yöntemler kullanılarak iki farklı tip elektrot geliştirilmiştir. Birinci tip, Sn plaka üzerinde SnO<sub>x</sub> ince-film tabakasının oluşturulduğu Sn/SnO<sub>x</sub> elektrottur. İkincisi ise Sn yüzeyinin kitosan-indirgenmiş grafen oksit (chi-rGO) tabakası ve SnO<sub>2</sub> nanopartikülleriyle modifiye edildiği, daha kararlı bir morfoloji ve yüksek performansa sahip olan Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrottur. Elektrot yüzeyleri ve kimyasal kompozisyonları, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Elektrot yüzeyindeki Sn'nin oksidasyon durumu ise X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. H-tipi hücrede, farklı sabit potansiyellerde CO<sub>2</sub> elektrokimyasal olarak indirgenerek format üretilmiş olup elektrotların katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Çalışma bulguları, Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar arasında -0,6 V'ta hazırlanan Sn/SnO<sub>x</sub> ince-film elektrotun en yüksek Faraday verimine sahip olduğunu göstermiştir. Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot üzerinde elde edilen maksimum Faraday verimi -1,8 V'ta % 74,7'dir. Hazırlanan Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlar arasında en iyi performansa sahip elektrot ise, elektrodpozisyon süresi 600 s olan Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrottur. Format üretimine yönelik maksimum Faraday verimi -1,8 V'ta % 87,9 olup elektroliz sırasında elde edilen ortalama akım yoğunluğu -7,36 mAcm<sup>-2</sup> olarak kaydedilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler ve stabilite testleri, geliştirilen elektrotlar arasında özellikle Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit yapısının CO<sub>2</sub>'nin formata verimli dönüşümü için potansiyel bir elektrot malzemesi gibi davrandığını ortaya çıkarmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi, Elektrodpozisyon, Kalay oksit, İndirgenmiş grafen oksit, Format/formik asit.

## SUMMARY

Developing efficient catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction has become a hot topic in many research areas such as energy, environment, and material science. In this thesis, it was aimed to develop new and efficient electrocatalysts for effective CO<sub>2</sub> reduction to formate by a simple, low cost method with a low carbon footprint. In this context, two different types of electrodes have been developed via only electrochemical methods. The first one is the Sn/SnO<sub>x</sub> electrode, on which a SnO<sub>x</sub> thin-film layer was formed on the Sn metal plate. The second electrode is the Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> electrode, which was developed by modifying the Sn plate with reduced graphene oxide, chitosan and SnO<sub>2</sub> nanoparticles. The catalytic activity of the electrodes was investigated by electrochemically reducing CO<sub>2</sub> at different potentials and evaluating the Faraday efficiency. Formate was produced on the Sn/SnO<sub>x</sub> and Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> electrodes via electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in an H-type cell. The SnO<sub>x</sub> thin-film electrode which was prepared at -0.6 V was found to have the highest Faradaic efficiency among the other Sn/SnO<sub>x</sub> electrodes. The maximum Faradaic efficiency of formate obtained on the Sn/SnO<sub>x</sub> electrode was %74.7 at the applied potential of -1.8 V. Among the other composite electrodes, the best performance was obtained for the Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> electrode whose electrodeposition period was 600 s. The maximum Faradaic efficiency was recorded as %87.9 towards the production of formate at -1.8 V. Electrochemical measurements and the stability test revealed that the Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> composite structure behaves as a potential electrode material for efficient CO<sub>2</sub> conversion to formate.

**Keywords: Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, Electrodeposition, Tin-oxide, Reduced graphene oxide, Formate/formic acid.**

# TEŞEKKÜR

Varlığıyla bana hep pozitif enerji veren, hem bilimsel hem de psikolojik anlamda beni sürekli destekleyen, tez çalışmamın başından sonuna kadar yoğun katkıları olan Sayın Doç. Dr. Pınar ERGENEKON'a,

İyi ki birlikte çalışmayı teklif etmişim dediğim, kendisinden çok şey öğrendiğim, tezimin şekillenmesinde büyük katkıları olan Sayın. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN'a,

Tez izleme jürimde bulunan ve tezime katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ ve Sayın Prof. Dr. Elif ERHAN'a,

Her türlü değerli desteği için Sayın Prof. Dr. Melek ÖZKAN'a,

XPS ve EIS ölçümlerindeki yardımları ile tezime katkıları olan Ahmet Musap MERT, Eftade Pınar GÜR ve Prof. Dr. Ümit DEMİR'e,

2017-A-102-28 No'lu "Elektrokimyasal İndirgeme Yöntemiyle CO<sub>2</sub> Gazından Hidrokarbon Ürünlerinin Üretimi: Uygun Elektrot Geliştirilmesi ve Değerlendirilmesi" isimli BAP projesi ile tez çalışmamı destekleyen GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ'ne,

Laboratuvarda bana her daim her türlü desteği gösteren, aynı zamanda manevi olarak her zaman yanımda olan, beni sürekli motive eden sevgili arkadaşlarım Dr. Hilal YILMAZ'a, Ar. Gör. Esra MEŞE ERDOĞAN'a, Dr. Zeynep Büşra ÇAKIR'a, Ar. Gör. Gizem ÇELİK'e ve Ar. Gör. Merve EKE'ye,

Benim için oldukça zorlu geçen bu dönemde beni sürekli destekleyen sevgili eşim Ferhat Şükrü RENDE'ye, güzel çocuklarım Fatih ve Umut'a, sevgili aileme ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Araştırma Sorusu ve Tez Kapsamı	5
2. LİTERATÜR ÖZETİ	7
2.1. Sürdürülebilirlik ve SKA 13: İklim Eylemi	7
2.1.1. Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları	9
2.1.2. SKA 13: CCS ve CCU Tekniklerinin Değerlendirmesi	11
2.2. CO <sub>2</sub> Emisyonları-Küresel Trend	15
2.3. CO <sub>2</sub> 'nin Elektrokimyasal Olarak İndirgenmesi	18
2.3.1. ECO <sub>2</sub> RR: Kinetiği ve Termodinamiği	18
2.3.2. Elektrolizör Türleri	24
2.3.3. Elektrolitin Önemi	25
2.3.4. Ürün Tespit Yöntemleri	30
2.3.5. CO <sub>2</sub> 'nin Formata Elektrokimyasal İndirgenme Mekanizması	31
2.4. Kalay ve Karbon-Bazlı Kompozit Malzemeler	34
2.4.1. Kalay	34
2.4.2. Karbon-Bazlı Nanomalzemeler	35
2.4.3. Grafen/GO/rGO ve Metal Oksit Nanokompozitler	37
2.5. CO <sub>2</sub> 'nin İndirgenmesi İçin Kullanılan Katalizörler	39
2.5.1. SnO <sub>x</sub> -Bazlı Elektrotlar	41
2.5.2. SnO <sub>x</sub> ve Karbon-Bazlı Elektrotlar	44
2.6. Hedef İndirgenme Ürünü: Format/Formik Asit	47
3. MATERYAL VE METOT	51
3.1. Elektrokimyasal Hücre Konfigürasyonu	51

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları ve Ürün Analizi	53
3.3. Elektrokimyasal Ölçümler	58
3.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	58
3.5. Mekanistik Çalışmalar	59
3.6. Sn/SnO <sub>x</sub> Elektrot Üzerinde ECO <sub>2</sub> RR	60
3.6.1. Kullanılan Materyal ve Kimyasallar	60
3.6.2. Elektrotların Hazırlanması	61
3.6.3. Elektroindirgenme Çalışmaları	62
3.7. Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> Elektrot Üzerinde ECO <sub>2</sub> RR	62
3.7.1. Kullanılan Materyal ve Kimyasallar	63
3.7.2. Elektrotların Hazırlanması	63
3.7.3. Elektroindirgenme Çalışmaları	64
4. BULGULAR	65
4.1. Sn/SnO <sub>x</sub> Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar	65
4.1.1. Sn/SnO <sub>x</sub> İnce Film Tabakasının Oluşumu	65
4.1.2. Sn/SnO <sub>x</sub> Elektrotların Karakterizasyonu	67
4.1.3. Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanının Hesaplanması	70
4.1.4. CO <sub>2</sub> İndirgeme Performansının Değerlendirilmesi	72
4.1.5. Stabilitenin Değerlendirilmesi	79
4.1.6. Mekanistik Çalışmalar	81
4.2. Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar	82
4.2.1. Sn Plakası Üzerinde chi-rGO Kompozit Yapısının Oluşturulması	82
4.2.2. Sn/chi-rGO Kompozit Yapısı Üzerinde SnO <sub>2</sub> NP Oluşturulması	84
4.2.3. Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> Elektrotların Karakterizasyonu	85
4.2.4. Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanının Hesaplanması	89
4.2.5. CO <sub>2</sub> İndirgeme Performansının Değerlendirilmesi	91
4.2.6. Stabilitenin Değerlendirilmesi	97
4.2.7. Mekanistik Çalışmalar	98
4.3. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve Literatürle Karşılaştırılması	99
4.4. Büyük Ölçekli ECO <sub>2</sub> RR Sürecindeki Güncel Zorluklar	109
4.4.1. Elektrolizör Düzeyindeki Zorluklar	109
4.4.2. Proses Düzeyindeki Zorluklar	110
4.4.3. Stabilite ile İlgili Zorluklar	113

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	115
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	133
EKLER	134



# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

## Simgeler ve Açıklamalar

### Kısaltmalar

Ag/AgCl	: Gümüş / Gümüş Klorür
°C	: Derece santigrat
CH <sub>4</sub>	: Metan
CO	: Karbonmonoksit
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	: Üre
EtOH	: Etil Alkol
f	: Faraday Verimi
H <sub>2</sub> O	: Su
H <sub>2</sub> S	: Hidrojen Sülfür
HCl	: Hidroklorik Asit
HCOOH	: Formik Asit
HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	: Format
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: Bikarbonat
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik Asit
j <sub>a</sub>	: Akım Yoğunluğu
K	: Kelvin
KCl	: Potasyum Klorür
KHCO <sub>3</sub>	: Potasyum Bikarbonat
N <sub>2</sub> O	: Nitröz Oksit
NaHCO <sub>3</sub>	: Sodyum Bikarbonat
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	: Sodyum Oksalat
NH <sub>4</sub> F	: Amonyum Florür
NO <sub>2</sub>	: Azot Dioksit
ppm	: Parts per million (milyonda bir (hacimsel))
SnCl <sub>2</sub>	: Kalay (II) Klorür
SnCl <sub>4</sub>	: Kalay (IV) Klorür
SnO <sub>x</sub>	: Kalay Oksit

SnO <sub>2</sub>	: Kalay (IV) Oksit
BM	: Birleşmiş Milletler
CCS	: Carbon Capture and Storage - CO <sub>2</sub> 'nin Yakalanması ve Depolanması
CCU	: Carbon Capture and Utilization - Karbon Yakalama ve Kullanma
chi	: Kitosan
CMG	: Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Grafen
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DFAFC	: Direct Formic Acid Fuel Cell - Doğrudan Formik Asit Yakıt Hücresi
DIC	: Çözülmüş İnorganik Karbon
DMF	: Dimetilformamid
ECO <sub>2</sub> RR	: CO <sub>2</sub> Electroreduction Reaction - CO <sub>2</sub> 'nin Elektrokimyasal İndirgenme Reaksiyonu
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FCCC	: Framework Convention on Climate Change - İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi
FE	: Faraday Verimi
GC	: Gaz Kromatografisi
GDL	: Gas Diffusion Layer - Gaz Difüzyon Tabakası
GO	: Grafen Oksit
GWP	: Global Warming Potential - Küresel Isındırma Potansiyeli
HMT	: Heksametilentetramin
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IC	: İyon Kromatografisi
IEA	: International Energy Agency - Uluslararası Enerji Ajansı
IPCC	: Intergovernmental Panel on Climate Change - Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli
LCA	: Life Cycle Assessment - Yaşam Döngüsü Değerlendirme
LCC	: Levelized Costs of Chemicals - Kimyasalların Seviyeleştirilmiş Maliyetleri
LCOE	: Weighted-Average Levelized Cost of Electricity - Ortalama Seviyeleştirilmiş Elektrik Maliyeti
LieT	: Lityum Elektrokimyasal Ayarlama

LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
MKA	: Milenyum Kalkınma Amaçları
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NP	: Nanopartikül
NPV	: Net Present Value - Net Bugünkü Değer
PEG-200	: Polietilen Glikol 200
PHF	: Gözenekli Hollow-Fiber
PSA	: Pressure Swing Absorption - Basınç Salınım Emilimi
PVP	: Polivinilpirolidon
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
SCE	: Saturated Calomel Electrode - Doymuş Kalomel Elektrot
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
SKA	: Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları
UNCED	: United Nations Conference on Environment and Development - Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı
UNCSD	: United Nations Conference on Sustainable Development - Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Konferansı
UN/DESA	: United Nations Department of Economic and Social Affairs - Birleşmiş Milletler Sekreterliği Ekonomik ve Sosyal İşler Şubesi
UPED	: Unipolar Puls Elektrodepozisyon
VCP	: Variable Costs of Production - Değişken Üretim Maliyetleri
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞekilNo:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Sürdürülebilir kalkınma amaçları.	12
2.2: CO <sub>2</sub> yakalama ve kullanma döngüsü (CCU).	14
2.3: a) 1980'lerden bu yana küresel yıllık CO <sub>2</sub> emisyonu, b) Çeşitli merkezlerde ölçülen günlük küresel CO <sub>2</sub> emisyonu.	17
2.4: Transfer edilen elektron sayısına bağlı olarak CO <sub>2</sub> 'nin farklı ürünlere elektroindirgenmesine ait reaksiyon yolları.	21
2.5: CO <sub>2</sub> 'nin karbon monoksit, format/formik asit, metan, etilen ve etana elektroindirgenmesine ait reaksiyon basamaklarını içeren akış şeması (abs: absorpsiyon, ads: adsorpsiyon).	22
2.6: CO <sub>2</sub> ve diğer potansiyel ürünlerin Gibbs serbest enerji değerleri (298 K, 1 atm).	24
2.7: Belirtilen sıcaklık, tuzluluk ve basınçta pH değerinin bir fonksiyonu olarak CO <sub>2</sub> 'nin sudaki çözünürlüğü (Referans (sürekli çizgi) için T=25°C, S=35 gkg <sup>-1</sup> ve P=1 atm).	27
2.8: C-H <sub>2</sub> O sistemine ait potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramı (298 K, 1 bar).	29
2.9: Elektrokimyasal indirgenme ile CO <sub>2</sub> 'nin formata dönüşümü.	31
2.10: Grafen/metal oksit nanokompozit sentezinin şematik gösterimi.	38
2.11: Grafen/GO-bazlı metal oksit nanokompozitlerin yapısal modellemesi.	38
2.12: CO <sub>2</sub> indirgenmesinde kullanılan üç temel elektrokatalizör kategorisi.	41
2.13: Formik asit kullanılarak düşük karbonlu enerjinin depolanması ve kullanılması.	50
3.1: Ön çalışmalar için kullanılan H-tipi hücrenin fotoğrafı.	51
3.2: Tez çalışmaları kapsamında kullanılan H-tipi hücrenin fotoğrafı.	52
3.3: İki farklı H-tipi elektrokimyasal hücrenin yukarıdan gösterimi.	52
3.4: ECO <sub>2</sub> RR için kullanılan deney sisteminin fotoğrafı.	52
3.5: Format tespiti için kullanılan IC kalibrasyon eğrisi.	55
3.6: IC ile tespit edilen format piki.	55
3.7: ECO <sub>2</sub> RR deney sisteminin şematik gösterimi.	56
3.8: Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotun hazırlanması için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi.	57

4.1:	Saf Sn plakasının 0,01 M SnSO <sub>4</sub> - 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki doğrusal taramalı voltamogramı, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ .	66
4.2:	Sn metal plakası üzerinde SnO <sub>x</sub> ince-filmin oluşturulması.	67
4.3:	SEM fotoğrafları a) Sn plaka b) Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,5 V) c) Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,6 V) d) Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,7 V) e) Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,6 V) büyütülmüş görüntüsü f) Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,8 V).	68
4.4:	Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotta a) Sn 3d ve b) O 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları.	69
4.5:	Sn ve Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotların N <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> içindeki çift katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri.	71
4.6:	Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotlar üzerinde elde edilen Faraday verimi ve ortalama akım yoğunluğu değerleri.	73
4.7:	Sn plaka ve Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotların N <sub>2</sub> - ve CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisindeki doğrusal taramalı voltamogramları, $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ .	74
4.8:	Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotun CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içindeki farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları.	75
4.9:	Sn/SnO <sub>x</sub> elektrota ait CV'lerden elde edilen $i_p-v^{1/2}$ grafiği.	76
4.10:	Sn plaka ve Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotlara ait Nyquist diyagramları.	77
4.11:	Sn ve Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotlar ile 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde farklı potansiyellerde 100 dk boyunca gerçekleştirilen elektroliz sonuçları.	78
4.12:	CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> içinde -1,8 V'ta CO <sub>2</sub> 'nin elektrokimyasal indirgenmesi sırasında akım yoğunluğunun elektroliz süresiyle değişimi.	80
4.13:	Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotun elektroliz öncesi ve sonrası EDS sonuçları.	81
4.14:	Sn plaka and Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotların Tafel polarizasyon eğrileri.	82
4.15:	Sn plakası üzerinde chi-rGO kompozit yapısının oluşturulmasına ait dönüşümlü voltamogramlar, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ .	83
4.16:	Sn/chi-rGO kompozit yapısı üzerinde SnO <sub>2</sub> NP oluşumuna ait katodik polarizasyon eğrisi, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ .	84
4.17:	SEM fotoğrafları a) Sn/chi-rGO b) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (300 s) c) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (600 s) d) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (900 s).	86

4.18:	SEM fotoğrafları a) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (600 s) kompozit elektrot elektroliz öncesi b) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (600 s) kompozit elektrot elektroliz sonrası.	86
4.19:	Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotlara ait EDS sonuçları a) Sn/chi-rGO, b) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (300 s), c) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (600 s), d) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (900 s).	87
4.20:	Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotun a) Sn 3d, b) C 1s ve c) O 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları.	89
4.21:	Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotların N <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> içerisindeki çift katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri.	90
4.22:	Sn plaka, Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotların N <sub>2</sub> - ve CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisindeki doğrusal taramalı voltamogramları, v=100 mVs <sup>-1</sup> .	92
4.23:	Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotun CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları.	93
4.24:	Sn plaka ve Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> kompozit elektrota ait Nyquist diyagramları.	94
4.25:	a) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> kompozit elektrotun CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> içindeki Faraday verimi ve ortalama akım yoğunluğu değerleri b) Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> kompozit elektrot üzerinde farklı sabit potansiyellerde elektroliz sonuçları.	96
4.26:	Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotun CO <sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,1 M KHCO <sub>3</sub> içerisinde -1,8 V'ta gerçekleştirilen stabilite testi.	97
4.27:	Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotun N <sub>2</sub> - ve CO <sub>2</sub> -doygun ortamlardaki Tafel polarizasyon eğrileri.	98
4.28:	Sn/SnO <sub>x</sub> , Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının karşılaştırılması.	100
4.29:	Sn plaka, Sn/SnO <sub>x</sub> , Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotların CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisindeki LSV'lerinin karşılaştırılması, v=100 mVs <sup>-1</sup> .	100
4.30:	Sn plaka, Sn/SnO <sub>x</sub> ve Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotlara ait Nyquist diyagramları.	101

- 4.31: Sn plaka, Sn/SnO<sub>x</sub> ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde farklı potansiyellerde gerçekleştirilen elektroliz sonuçları. 101
- 4.32: Tez çalışması kapsamında geliştirilen tüm elektrotların CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde -1,8 V'ta elde edilen maksimum Faraday verimi ve ortalama akım yoğunluğu değerleri. 102



# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Sürdürülebilir kalkınma amaçları.	10
2.2: CO <sub>2</sub> dönüşüm tekniklerinin başlıca avantaj ve dezavantajları.	19
2.3: Standart koşullarda sulu çözeltilerde birçok CO <sub>2</sub> indirgenme yarı reaksiyonuna ait elektrot potansiyelleri.	23
2.4: Kalay metalinin temel özellikleri.	35
2.5: Formik asitin özellikleri.	47
2.6: Temel indirgenme ürünleri ile ilgili tahmini değerler.	48
4.1: Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotların CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içinde -1,8 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonuçları.	72
4.2: Sn/SnO <sub>x</sub> elektrotun CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde farklı potansiyellerdeki elektroliz sonuçları.	77
4.3: Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrota ait temel yüksek çözünürlüklü spektrumlarından elde edilen atomik konsantrasyonlar [% at].	89
4.4: Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotlara ait elektroliz sonuçları.	91
4.5: Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> elektrotun CO <sub>2</sub> -doygun 0,1 M KHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde tespit edilen format miktarı ve sistemden geçen toplam yük miktarı.	95
4.6: KHCO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde CO <sub>2</sub> 'nin HCO <sub>2</sub> 'ye elektroindirgenmesi amacıyla geliştirilen Sn-, SnO <sub>x</sub> - ve karbon-bazlı elektrokatalizörlerle yapılan çalışmaların özeti.	103

# 1. GİRİŞ

Dünya genelinde enerji tüketimi hızla artmakta olup küresel yıllık enerji talebinin 2010 yılına kıyasla 2050 yılında yaklaşık % 80 oranında artacağı ve sera gazlarında önemli bir artışa neden olacağı öngörülmektedir [1]–[3]. Atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, sanayi devriminden önceki değeri olan 278 ppm'den mevcut durumda 418,9 ppm seviyesine kadar yükselmiştir [4]. Küresel İzleme Laboratuvarı'na göre küresel CO<sub>2</sub> seviyesinin 21. yüzyılın sonunda 580 ppm'e kadar artacağı tahmin edilmektedir [5], [6].

Önümüzdeki yıllarda; geliştirmekte olan ülkeler sanayileştikçe ve şehirleştikçe, enerji ve proses kaynaklı emisyonların artması beklenmektedir. Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli'ne (IPCC) göre, antropojenik faaliyetler nedeniyle küresel sıcaklık endüstri öncesi seviyelerin yaklaşık 1,0 °C üzerine çıkmıştır ve bu artış 2052'den önce 1,5 °C'ye ulaşabilir. Geri dönülemez değişikliklerin olması demek olan bu artışı durdurmak için dünya çapında birçok ülke, küresel ortalama sıcaklık artışının sanayi öncesi sıcaklığa göre 2 °C'nin altında sınırlamayı ve 1,5 °C'nin altında kontrol etmeye çalışmayı amaçlayan Paris İklim Anlaşması'na katılmıştır [5], [7], [8].

Atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarını azaltmak için genel olarak dört yöntem bulunmaktadır: (1) mevcut enerji üretim proseslerinin verimliliğinin artırılması; (2) enerji üretimi için karbon içermeyen veya düşük karbonlu kaynakların kullanılması; (3) CO<sub>2</sub>'nin yakalanması ve depolanması (Carbon Capture and Storage, CCS); ile (4) CO<sub>2</sub>'nin yakalanması ve ürüne dönüştürülmesi (Carbon Capture and Utilization, CCU) [9]. Son iki yaklaşımın, CO<sub>2</sub>'nin atmosfere salınımını azaltmak için kullanılacak en verimli teknikler olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, CCS, yakalanan CO<sub>2</sub>'nin jeolojik alt yüzeylerde ya da okyanuslarda depolanmasının ardından CO<sub>2</sub>'nin atmosfere geri sızma riski bulunmaktadır. Bu kapsamda, CCU, diğer yaklaşımlara göre birçok avantajı nedeniyle daha cazip ve önemli hale gelmektedir [10]. Özellikle CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi tekniği; reaksiyonların oda şartlarında gerçekleştirilebilmesi, elektrot/elektrolit kompozisyonu ve elektrokimyasal koşulların kolaylıkla değiştirilebilmesi, ürün seçiciliğinin kontrol edilebilmesi ve reaksiyon hızının voltaj değişiklikleri ile kolayca yönetilebilmesi ile ayırma maliyetlerinin düşük olması nedeniyle umut verici olarak değerlendirilmektedir. Bu teknik ile CO<sub>2</sub>'den formik asit, asetik asit, formaldehit, metanol, karbonmonoksit, etilen gibi

hidrokarbonlar üretilebilmektedir [11]. CO<sub>2</sub> dönüşüm ürünleri, sentetik yakıt olarak kullanılabilmesi gibi kimya, ilaç ve polimer sanayinde hammadde veya yardımcı hammadde olarak da kullanılabilir. Ancak, şimdiye kadar insan kaynaklı CO<sub>2</sub>'nin yalnızca yaklaşık % 1'i yukarıda bahsedilen ürünlere dönüştürülebilmiştir [12]. Küresel enerji kaynaklı karbondioksit emisyonu miktarı 2021'de % 6 artarak 36,3 milyar tona yükselmiş olup, bu alanda büyük bir iyileştirme potansiyeli olduğu açıkça görülmektedir [13]. Atmosfere salınan yüksek miktardaki CO<sub>2</sub>'nin, proses sonucu oluşan ve iklime olumsuz yönde etki eden bir gaz olarak değil, bir enerji kaynağı veya bir ürünün hammaddesi olarak değerlendirilmesi, döngüsel ekonomi anlayışına da katkı sağlamaktadır. Fakat bu katkıların yanında, bu tekniğin büyük ölçekli uygulamaları için birtakım engeller de bulunmaktadır: (1) CO<sub>2</sub> yakalama, ayırma ve nakliye için gereken maliyet; (2) elektrokimyasal indirgeme sırasında yüksek oranda enerji tüketilmesi; (3) mevcut durumda yatırımcılar için ekonomik açıdan cazip olmayan küçük bir piyasa olması; ve (4) henüz az sayıda sanayi şirketinin bu teknik ile ilgilenmesi [14]. Ancak, tüm bu engellere rağmen son yıllarda karşılaşılan çevre ve enerji sorunlarının giderilmesi amacıyla bu teknik; atmosfer şartlarında çalıştırılabilmesi ve sistemin tüm enerjisinin yenilenebilir kaynaklardan karşılanabilmesi gibi önemli avantajları nedeniyle halen oldukça umut vadeden bir teknik ve pratik bir çözüm olarak değerlendirilmektedir [15].

CO<sub>2</sub> dönüşüm ürünlerinin piyasa değeri tüketilen enerjinin maliyetini telafi edebilmek açısından oldukça önemlidir. Örneğin formik asit/format (3'ten yüksek pH'larda, format iyonu HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> formundadır, bu nedenle format ve formik asit birbirinin yerine kullanılmaktadır) CO<sub>2</sub> indirgenmesi ile üretilebilecek en yüksek katma değerli kimyasallardan biridir. Diğer asitlere göre daha çevre dostudur ve biyolojik olarak kolayca parçalanabilmektedir [10]. Ayrıca formik asit, doğal olarak mevcut olan en basit karboksilik asittir ve birçok endüstriyel alanda kullanıldığından bu kimyasala olan talep her geçen yıl artmaktadır [16]. Doğal antibakteriyel özelliklerinden dolayı tarımda koruyucu olarak önemli miktarda tüketimi mevcuttur. Formik asitin çiftliklerde hayvanların besinlerine eklenmesi, bakterilerin büyümesini büyük ölçüde azaltmakla birlikte, aynı zamanda fermantasyon sıcaklığını düşürerek fermantasyon işlemlerini de desteklemektedir. Endüstride formik asit yaygın olarak deri üretimi, kauçuk üretimi ve tekstil boyamada kullanılır, çünkü herhangi bir kalıntı bırakmadan buharlaşabilmektedir [17], [18]. Üçüncü olarak, formik asitin yakıt hücreleri için iyi

bir yakıt alternatifi olabileceği ve gelecek vadeden eden bir sıvı hidrojen taşıyıcısı olacağı düşünülmektedir. CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi (CO<sub>2</sub> Reduction Reaction, ECO<sub>2</sub>RR) ile formik asit eldesinin ekonomik olarak büyük ölçeklerde de mümkün olduğu daha önceki çalışmalarda raporlanmıştır [9]. Bu alanda yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmış olup halihazırda devam etmekte olan birçok araştırma mevcuttur [19].

Elektrokimyasal CO<sub>2</sub> azaltımı için Sn, Pb, In ve Hg gibi metal katalizörler kullanıldığında birincil ECO<sub>2</sub>RR ürünü olarak format/formik asit üretilmektedir [20]. Nispeten yüksek Faraday verimleri (f) elde edilmesi nedeniyle, CO<sub>2</sub>'nin Sn-bazlı katot malzemeler üzerinde formata indirgenmesi şu anda en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Diğer yüksek performanslı malzemeler arasında özellikle Sn-bazlı katalizörler, toksik olmayıp nispeten düşük maliyetli olduklarından tercih edilmektedir [21]–[23]. Sn üzerindeki ECO<sub>2</sub>RR, basit iki elektron transfer yolu ile ilerlemekte ve sonuç olarak yüksek verimle format elde edilebilmektedir [24]. Ayrıca CO<sub>2</sub> elektroindirgenmesi için çoğunlukla bikarbonat tuzu ve nötre yakın elektrolitler tercih edilmektedir [15], [20], [24], [25]. Özetle, CO<sub>2</sub>'nin formata elektroindirgenmesi, sulu elektrolitlerde yüksek verimler elde edilebildiğinden teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir proseslerin geliştirilmesi için iyi bir fırsat gibi görünmektedir [26]–[28]. Elektrokatalitik performansı iyileştirmek için bazı araştırmacılar; hidrotermal, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle geliştirilen kalay oksit (SnO<sub>x</sub>) ince-film elektrotlarda CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesini araştırmışlardır. Uygulanan teknikler birbirinden farklı olmakla birlikte elektrot yüzeyindeki SnO<sub>x</sub> ince-film tabakasının CO<sub>2</sub> indirgeme verimini arttırdığı tespit edilmiştir [10], [29]–[33].

Metal ve metal oksit elektrotların düşük aktif yüzey alanları nedeniyle Faraday verimleri düşük seviyelerde kalmaktadır. Bu problemin ve prosesin yüksek enerji gereksiniminin üstesinden gelmek amacıyla günümüz araştırmaları, elektrokimyasal CO<sub>2</sub> indirgeme prosesinin verimliliğini ve seçiciliğini geliştirmek için yeni aktif katalitik yapılara odaklanmıştır. Katalizörün geometrisi, morfolojisi ve aktif yüzey alanı, elektrotun katalitik aktivitesi ve hedeflenen ürünün oluşumuna ait Faraday verimi ve seçicilik açısından önemlidir.

Son zamanlarda, yeni elektrokatalizörlerin geliştirilmesi için nanoteknoloji yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [20], [34]–[36]. Metallerin aksine, nanoyapılı malzemelerin dikkate değer katalitik, elektronik ve mekanik özelliklere sahip olduğu

keşfedilmiştir [37]. Nanoyapılı katalizörler, çok daha yüksek akım verimliliği sağlamakla birlikte muadillerine kıyasla, daha yüksek katalitik aktiviteye sahiptirler [38]. ECO<sub>2</sub>RR ile üretilecek ürün seçiciliğini ve etkinliğini artırmak için farklı tipte katalizörler kullanılabilir. Özellikle, maliyet etkinliği ve elektron ileme kabiliyeti nedeniyle, karbon-bazlı malzemeler enerji depolama ve dönüştürme uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafen oksit (GO) ve onun indirgenmiş formu olan indirgenmiş grafen oksit (rGO), yüksek aktif yüzey alanı ve fonksiyonel grupları nedeniyle son zamanlarda çok fazla dikkat çekmektedir [39]–[42]. Daha önce gerçekleştirilen çalışmalara göre, GO ve rGO, metal nanopartiküllerin (NP) reaksiyon kinetiğini, prosesin Faraday verimini ve tek başına kullanılan bir katalizöre kıyasla seçiciliği daha da artırmaktadır. Bu durum GO ve rGO'nun elektron transfer kabiliyetine ve daha büyük elektroaktif yüzey alanına bağlanabilir [43], [44]. Eşsiz elektriksel ve fiziksel özellikleri sayesinde rGO, lityum-iyon piller, süper kapasitörler, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve NO<sub>2</sub> dedektörleri gibi malzemelerin geliştirilmesinde çeşitli elektroaktif malzemelerle birlikte destekleyici bir malzeme olarak kullanılmaktadır [45]–[47]. CO<sub>2</sub> elektroindirgenmesi için kullanılan nanomalzemeler arasında ise rGO umut verici bir malzeme olarak değerlendirilmektedir [43], [44]. rGO/SnO<sub>x</sub>-bazlı nanokompozitleri hazırlamak için hidrotermal [46]–[50], solvotermal [51], [52], termal indirgeme [44], elektrodepozisyon [53]–[55] gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. Elektrodepozisyon; basit kullanımı ve boyut kontrolünün kolay olması nedeniyle nanoyapıların üretimi için kolay ve ucuz bir teknik olarak öne çıkmaktadır [56]–[58]. Sıcaklık, voltaj ve akım yoğunluğu gibi elektrodepozisyon parametreleri, elektrokatalizörün mikro yapısını belirleyebilmek için basitçe değiştirilerek hedef malzeme kolayca üretilebilmektedir [59].

Bununla birlikte bazı doğal polimerler, elektrotların stabilitesini ve katalitik aktivitesini arttırmak amacıyla bazı metaller veya metal/rGO kompozitleri ile birlikte kullanılabilir. Örneğin kitosan (chi), OH ve NH<sub>2</sub> gibi birçok fonksiyonel gruba sahip, toksik olmayan, çevre dostu ve doğal bir biyopolimerdir [60]–[62]. Kitosan diğer maddelerle birleştirilerek çeşitli kompozit malzemelerle birlikte kullanılabilir [62]. Kitosanın benzersiz özellikleri, metal komplekslerini daha fazla işlevselleştirerek uygulanabilirliğini arttırmaktadır. Buna paralel olarak kitosan metal nanopartiküller için destek materyali olarak da kullanılabilir [63], [64].

Kalay nanopartiküllerle modifiye edilmiş elektrokatalizörler, CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi için mevcut aktif yüzey alanını önemli ölçüde artırmakta olup CO<sub>2</sub> molekülleri ve HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonları ile temas eden mevcut kalay atomlarının yüzdesini artırmaktadır. Ayrıca nanopartiküllerin kitosan gibi gözenekli yüzeyler üzerinde biriktirilmesiyle sağlanan homojen dağılım elektrot yüzeyindeki aktif bölgeleri de artırmaktadır [62].

Son otuz yıldır, birçok araştırmacı çeşitli elektrokatalizörler üzerinde CO<sub>2</sub>'nin ortam basıncı ve sıcaklığında sulu elektrolitlerde elektrokimyasal olarak indirgenebileceğini göstermiştir. Ancak tüm bu çalışmalara rağmen, formik asit üretimine yönelik mevcut katalizörlerin verimlilik ve seçiciliklerinin halen tatmin edici düzeyde olmadığı, performanslarının artırılması için bu alanda daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulduğu görülmektedir.

## 1.1. Araştırma Sorusu ve Tez Kapsamı

Bu tez çalışmasının amacı; uygulanması basit, düşük maliyetli ve çevre dostu malzeme ve yöntemlerle CO<sub>2</sub>'yi elektrokimyasal olarak indirgeyerek, yüksek verimle katma değerli bir hidrokarbon olan formik asit üretmek için yeni elektrokatalizör yüzeyleri geliştirmektir. Araştırma sorusu şu şekilde ifade edilebilir: CO<sub>2</sub>'yi formata dönüştürmek üzere kalay metal plaka; maliyeti düşük, kısa süreli, kolay bir yöntemle yüksek Faraday verimine sahip etkin bir elektrokatalizör haline nasıl getirilir? Kalay yüzeyi üzerine kaplanan fonksiyonel tabakalar Faraday verimine nasıl bir katkı sağlıyor? Elektrokimyasal aktif yüzey alanının artırılması ile Faraday verimi arasındaki ilişki ve ECO<sub>2</sub>RR için potansiyel mekanizma nedir?

Tez kapsamında iki farklı tip elektrot geliştirilmiştir. Deneysel çalışmaların ilk kısmında potansiyostatik elektrodepozisyon yöntemiyle 2 katmanlı Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot geliştirilmiştir. Yalnızca iki kimyasaldan oluşan basit bir elektrolit kombinasyonu kullanılarak potansiyostatik elektrodepozisyon yöntemi ile geliştirilen Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot CO<sub>2</sub> indirgenmesi için test edilmiştir. Bu çalışmada diğer avantajların yanında, hidrotermal ve kimyasal elektrot hazırlama yöntemlerine göre nispeten daha az enerji ve kimyasal malzeme kullanılmıştır. Azaltılması hedeflenen CO<sub>2</sub> için geliştirilen yöntemin de karbon ayak izinin düşük olması gerektiği açıktır. Bu düşünceden hareketle bu tez çalışması, yalnızca daha az malzeme tüketimi ile yüksek Faraday

verimi elde etmeyi değil, bu özellikte bir katalizör malzemeyi en az CO<sub>2</sub> salınımı sağlayacak şekilde geliştirmeyi hedeflemiştir.

Saf Sn metali, gerekli temizleme işlemlerinden sonra herhangi bir ilave kimyasal kullanılmadan asidik ortamda dört farklı sabit potansiyelde (-0,5 V; -0,6 V; -0,7 V; -0,8 V) 300 s süre ile SnO<sub>x</sub> ince film tabakası ile kaplanmıştır. Daha sonra en yüksek Faraday veriminin elde edildiği Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot (-0,6 V) üzerinde dört farklı sabit potansiyelde (-1,4 V; -1,6 V; -1,8 V; -2,0 V) 100 dk süreyle CO<sub>2</sub> indirgenerek format üretilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında, grafen oksit ve kitosan kullanılarak elektrokimyasal yöntemlerle Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrot geliştirilmiştir. Öncelikle, çıplak Sn plakasının yüzeyi, daha kararlı bir kompozit yapı, daha yüksek elektrokimyasal aktif alan ve daha kararlı bir yüzey elde etmek amacıyla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak kitosan varlığında indirgenmiş grafen oksit (rGO) tabakası ile modifiye edilmiştir. Daha sonra SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri, potansiyostatik elektrodepozisyon yöntemiyle Sn/chi-rGO kompozit filmi üzerinde dekore edilmiştir. Daha önce gerçekleştirilen birçok çalışmada, elektrolit ortamında çeşitli katkı maddelerinin kullanılması gerektiği bildirilmesine rağmen bu çalışmada gerçekleştirilen elektrodepozisyon deneyleri asitli bir ortamda herhangi bir ilave katkı kimyasal kullanılmadan 3 farklı sürede (300 s, 600 s, 900 s) gerçekleştirilmiştir. En yüksek Faraday verimi elde edilen Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) elektrotun katalitik aktivitesini daha iyi incelemek amacıyla beş farklı sabit potansiyelde (-1,6 V; -1,7 V; -1,8 V; -1,9 V; -2,0 V) 120 dk süreyle CO<sub>2</sub> indirgenerek format üretilmiştir.

Son bölümde ise Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot ile Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların CO<sub>2</sub> indirgeme performansları, Faraday verimi, elektrodepozisyon süresi, elektroliz potansiyeli gibi parametreler açısından karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. ECO<sub>2</sub>RR'nin, ancak kendisinin düşük karbon ayak izine sahip olması durumunda geçerli bir teknoloji olabileceği açıktır. Bu açıdan bu dönüşümün çevre dostu malzemeler kullanılarak daha az enerji ve malzeme girdisi ile yapılabilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu kapsamda bu tez çalışmasında, en önemli antropojenik sera gazı olan CO<sub>2</sub> gazından katma değerli bir ürün olan format üretiminin basit bir yöntemle daha az girdi ile, uygun maliyetli ve çevre dostu şekilde üretmek için verimli elektrotlar geliştirilmesi amaçlanmıştır.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. Sürdürülebilirlik ve SKA 13: İklim Eylemi

“Sürdürülebilir Kalkınma” terimi ilk olarak Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Komisyonu (Brundtland Komisyonu) tarafından 1987 tarihli "Ortak Geleceğimiz" adlı belgede "Gelecek nesillerin kendi ihtiyaçlarını karşılama yeteneğinden ödün vermeden bugünün ihtiyaçlarını karşılayan kalkınma" olarak tanımlanmıştır. Sürdürülebilir kalkınma, insanlığın daha iyi bir yaşam özlemini ele almakta olup özünde dünyadaki yoksulların temel ihtiyaçlarının öncelikli olarak giderilmesi amacıyla ortaya çıkmıştır [65]. Daha sonra, 1997 yılında Birleşmiş Milletler Kalkınma Gündemi'nde şu ifade yer almıştır: "Kalkınma, tüm insanlar için daha yüksek bir yaşam kalitesi elde etmeye yönelik çok boyutlu bir girişimdir. Ekonomik kalkınma, sosyal kalkınma ve çevrenin korunması, sürdürülebilir kalkınmanın birbirine bağlı ve karşılıklı olarak birbirini güçlendiren bileşenleridir". Bu faktörlerin her biri son yıllarda inovasyon, finansman ve küresel kalkınma çabaları açısından önemli bir rol oynamaktadır [66]. Çevre ve sürdürülebilir kalkınmayı birbirine bağlamak amacıyla, 1992 yazında Rio de Janeiro, Brezilya'da, Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı (UNCED) tarafından 178 ülkeden 1.400 sivil toplum örgütü, 10.000 temsilci ve 114 devlet başkanının katılımıyla Rio Dünya Zirvesi olarak adlandırılan konferans düzenlenmiştir. Konferansın kilit çıktıları; Rio Deklarasyonu, Gündem 21 (Agenda 21) ve Sürdürülebilir Kalkınma Komisyonu'dur. Böylece sürdürülebilir kalkınma kavramı uluslararası olarak yayılmaya başlamıştır [67]. Rio Dünya Zirvesi, İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'ne (Framework Convention on Climate Change, FCCC) yol açmıştır. Bu sözleşme sera gazlarının atmosferde nihai olarak dengelenmesi için çerçeve oluşturan, ortak fakat farklılaştırılmış sorumluluklar ile sosyal ve ekonomik koşulları tanımlamakta olup 1994 yılında yürürlüğe girmiştir. 1997 yılında Japonya'nın Kyoto kentinde bir konferans düzenlenmiştir. Bu konferansın çıktısı olan ve dünya için çok önemli olan Kyoto Protokolü, atmosferdeki sera gazı konsantrasyonlarının dengelenmesinin ve sürdürülebilir kalkınma ilkelerine bağlı kalmanın önemini yeniden ortaya koymuştur. Protokol, altı sera gazının- karbondioksit, metan, azot oksit, kloroflorokarbon,

hidroflorokarbonlar ve perflorokarbonlar - ne ölçüde azaltması gerektiğine ilişkin yönergeler ve kurallar içermektedir. Kyoto Protokolünün en önemli maddesinde bazı ülkelerin sera gazı salımlarını 1990 düzeyinin % 5 altına indirmesi hedeflenmiştir. Bu hedef, iklim değişikliğinin önüne geçmek için atılan ilk önemli adım olarak nitelendirilmektedir [67], [68].

2000 yılında Birleşmiş Milletler Milenyum Zirvesi gerçekleştirilmiştir. Birleşmiş Milletler Genel Kurulu'nda kabul edilen Milenyum Kalkınma Amaçları (MKA) kapsamında kalkınma, çevre, insan hakları, savunmasızların korunması ve Afrika'nın özel ihtiyaçları ile ilgili bir dizi kritik amaç üzerinde anlaşılmıştır [69]. MKA, uluslararası düzeyde kararlaştırılmış kalkınma amaçlarına ulaşmak yoluyla sürdürülebilir kalkınma yaklaşımının geleceğe taşınması için politik taahhüt düzeyinin yükseltilmesi, ortak ama farklılaştırılmış sorumluluklar ilkesine atıf yapılmış olması ve yeşil ekonomi kavramına sıklıkla değinilmesi yönleriyle önem taşımaktadır. Bu amaçlar, bugüne kadarki en büyük Birleşmiş Milletler Genel Kurulu olan 189 üye devletin bir taahhüdünü temsil etmektedir. 2001 yazında yürürlüğe giren Milenyum Bildirge'sinde bildirilen 8 temel amaç aşağıda belirtilmektedir:

- Aşırı yoksulluğun ve açlığın ortadan kaldırılması
- Evrensel ilköğretim seviyesine ulaşılması
- Cinsiyet eşitliğinin desteklenmesi ve kadınların güçlendirilmesi
- Çocuk ölüm oranının azaltılması
- Anne sağlığının iyileştirilmesi
- HIV / AIDS, sıtma ve diğer hastalıklarla mücadele edilmesi
- Çevresel sürdürülebilirliğin sağlanması
- Kalkınma için küresel bir ortaklık geliştirilmesi [67].

Brezilya'da 20-22 Haziran 2012 tarihleri arasında Rio+20, BM Sürdürülebilir Kalkınma Konferansı (UNCSD) gerçekleştirilmiş olup ülkeler yalnızca kendi sürdürülebilir kalkınma amaçlarına ulaşmak için gönüllü taahhütleri kabul etmişlerdir. Konferansın en somut sonucu bir dizi sürdürülebilir kalkınma amacı oluşturma kararı olarak kabul edilmektedir. Sürdürülebilir kalkınma amaçları, paylaşılan ve kalıcı bir refah için çoklu ölçeklerde yol gösterici olarak işlev görme potansiyeline sahiptir. Ayrıca, MKA'nın ötesinde, sosyal, ekonomik ve çevresel amaçları bütünleştiren, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler için amaçlar içeren küresel bir gündem

oluşturmaktadır. Paris Anlaşması'ndan birkaç ay önce, Eylül 2015'te BM Genel Kurulu, 2030 yılına kadar sürecek olan sürdürülebilir kalkınma gündeminin temel taşını oluşturan yeni bir çerçevenin ana hatlarını belirten bir karar olan Dünyamızı Dönüştürmek: 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Gündemi'ni (Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development) kabul etmiştir [67], [70]. Çok çeşitli insani kalkınma alanlarını ve daha geniş çevresel sürdürülebilirlik konularını kapsayan 17 Sürdürülebilir Kalkınma Amacından oluşan bu karar, Milenyum Kalkınma Amaçlarının bir devamı niteliğindedir. Hem Paris Anlaşması hem de 2030 Gündemi, farklı çok taraflı süreçler altında müzakere edilmelerine rağmen, önemli ölçüde birbirleriyle bağlantılıdır.

### **2.1.1. Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları**

Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları (SKA) 2012'de Brezilya'nın Rio de Janeiro kentinde düzenlenen Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Konferansı'nda bir fikir olarak ortaya çıkmıştır. Dünyanın etkilerini ciddi şekilde yaşadığı çevresel, politik ve ekonomik zorlukları tümüyle ele alabilecek evrensel bir amaçlar dizisi üretmek konferansın temel amacı olmuştur. SKA, yoksulluk ve açlığın ortadan kaldırılması konusuna odaklanmış olan MKA'nın yerini almıştır. MKA, küresel ölçekteki ilk yönlendirici amaçlar olmasına rağmen; çevreyle ilgili konuları olması gerektiği ölçüde kapsamamıştır. Ancak SKA geniş kapsamlı olacak şekilde yoksulluk, eşitsizlik, çevresel bozulma, barış ve adalet ile iklim değişikliği de dahil olmak üzere kapsayıcı şekilde kritik küresel zorlukların altını çizmeye odaklanmıştır. SKA temel olarak, sürdürülebilir kalkınma alanında çalışan politika yapıcılar ve uygulayıcılar için eylemlerini yönlendirmek amacıyla hazırlanmış bir plandır. 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Gündemi kapsamında yoksulluğun ve diğer yoksunlukların sona erdirilmesi, sağlık ve eğitimin iyileştirilmesi, eşitsizliğin azaltılması ve ekonomik büyümenin teşvik edilmesi, tüm bunların yanı sıra iklim değişikliğiyle mücadele edilmesi ve ekosistemlerimizin korunması yer almaktadır. 193 ülke tarafından desteklenen Gündem, 17 Sürdürülebilir Kalkınma Amacı (Tablo 2.1), 169 uluslararası kabul görmüş hedef ve bu hedeflere ulaşılmasını ölçmek amacıyla belirlenen 232 göstergiyi kapsamaktadır [71].

Tablo 2.1: Sürdürülebilir kalkınma amaçları.

Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları		Tanım
SKA 1	Yoksulluğa son	Yoksulluğun her türlüsüne her yerde son verilmesi
SKA 2	Açlığa son	Açlığa son verilmesi, gıda güvenliğinin ve beslenmenin iyileştirilmesi ve sürdürülebilir tarımın teşvik edilmesi
SKA 3	Sağlıklı ve kaliteli yaşam	Her yaşta herkes için sağlıklı bir yaşamın sağlanması ve refahın teşvik edilmesi
SKA 4	Nitelikli eğitim	Kapsayıcı ve eşitlikçi kaliteli eğitimin sağlanması ve herkes için yaşam boyu öğrenme fırsatlarının teşvik edilmesi
SKA 5	Toplumsal cinsiyet eşitliği	Toplumsal cinsiyet eşitliğinin sağlanması ve tüm kadın ve kız çocuklarının güçlendirilmesi
SKA 6	Temiz su ve sanitasyon	Herkes için mevcut ve sürdürülebilir su ve sanitasyon yönetiminin sağlanması
SKA 7	Erişilebilir ve temiz enerji	Herkes için uygun fiyatlı, güvenilir, sürdürülebilir ve modern enerjiye erişimin sağlanması
SKA 8	İnsana yakışır iş ve ekonomik büyüme	Sürekli, kapsayıcı ve sürdürülebilir ekonomik büyümenin, tam ve üretken istihdamın ve herkes için insana yakışır işlerin teşvik edilmesi
SKA 9	Sanayi, yenilikçilik ve altyapı	Dayanıklı altyapının inşa edilmesi, kapsayıcı ve sürdürülebilir sanayileşmenin teşvik edilmesi ve yenilikçiliğin desteklenmesi
SKA 10	Eşitsizliklerin azaltılması	Ülke içinde ve ülkeler arasında eşitsizliğin azaltılması
SKA 11	Sürdürülebilir şehirler ve topluluklar	Şehirleri ve insan yerleşimlerinin kapsayıcı, güvenli, dirençli ve sürdürülebilir hale getirilmesi
SKA 12	Sorumlu üretim ve tüketim	Sürdürülebilir tüketim ve üretim kalıplarının sağlanması
SKA 13	İklim eylemi	İklim değişikliği ve etkileriyle mücadele etmek için acilen harekete geçilmesi
SKA 14	Sudaki yaşam	Sürdürülebilir kalkınma için okyanusların, denizlerin ve deniz kaynaklarının korunması ve sürdürülebilir şekilde kullanılması

Tablo 2.1: Devamı.

SKA 15	Karasal yaşam	Karasal ekosistemlerin korunması, restore edilmesi ve sürdürülebilir kullanımının teşvik edilmesi, ormanların sürdürülebilir şekilde yönetilmesi, çölleşme ile mücadele edilmesi, arazi bozulmasının durdurulması ve tersine çevrilmesi ve biyolojik çeşitlilik kaybının durdurulması
SKA 16	Barış, adalet ve güçlü kurumlar	Sürdürülebilir kalkınma için barışçıl ve kapsayıcı toplumların teşvik edilmesi, herkes için adalete erişimin sağlanması ve her düzeyde etkili, hesap verebilir ve kapsayıcı kurumların oluşturulması
SKA 17	Amaçlar için ortaklıklar	Uygulama araçlarının güçlendirilmesi ve sürdürülebilir kalkınma için küresel ortaklığın yeniden canlandırılması

Sürdürülebilir kalkınma amaçlarına ulaşmak için zaman çerçevesi, 2016 ile 2030 yılları arasındaki 15 yıllık dönem olarak belirlenmiştir. Bu amaçlardan bazıları, özellikle sürdürülebilirlik ve kalkınma konusuyla çok sıkı bir şekilde bağlantılı olmakla birlikte her birinin çok özel amaçlar olması bakımından ilginç ve benzersizdirler.

### 2.1.2. SKA 13: CCS ve CCU Tekniklerinin Değerlendirmesi

Birleşmiş Milletler 2015 yılında ortaya koyduğu 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Gündemi kapsamında yoksulluğun ve açlığın sona erdirilmesi, sağlıklı ve kaliteli yaşamın sağlanması, her türlü eşitsizliğin azaltılması, ekonomik büyümenin teşvik edilmesi ve iklim değişikliği bulunmaktadır. 17 SKA içerisinde iklim değişikliği ve biyolojik çeşitlilik kaybı giderek daha fazla dikkat çekmektedir (Şekil 2.1) [72].

Sürdürülebilir enerji kapsamındaki teknoloji geliştirme konuları, şu anda öncelikle SKA 13'ün (iklim değişikliği eylemi) alanına giren iklim değişikliğiyle mücadeleye odaklanmaktadır. Bu doğrultuda, gelişmekte olan teknolojiler genellikle karbon ayak izi açısından ve yaşam döngüsü değerlendirme (LCA) ilkelerine göre değerlendirilmektedir. Bu yaygın LCA çalışmaları, iklim değişikliğinin ötesindeki etkileri göz ardı etmekte bu da onları küresel sürdürülebilirlik açısından

yorumlanamaz hale getirmektedir. Sonuç olarak günümüzde, SKA 13 ile ilişki gelecekteki düşük karbonlu teknolojik yol haritalarının sürdürülebilir kalkınmanın diğer boyutlarına ne ölçüde katkıda bulunabileceği belirsizliğini korumaktadır [71].

Sürdürülebilir kalkınma amaçlarının uygulanmasına yönelik politikalarda iklim eyleminin ana akımlaştırılmasına ilişkin giderek artan çalışmalar yapılmaktadır. Ancak, tüm iklim eylemleri SKA'larla uyumlu olmayabilir ve bunun tersi de geçerlidir. Politika yapıcılar, her iki gündeme de hizmet eden politika ve hedeflerin başarılı bir şekilde geliştirilmesi ve uygulanması için iklim-kalkınma etkileşimlerine ilişkin içgörülerin kilit öneme sahip olduğu stratejik seçimlerle karşı karşıya kalabilir. IPCC'nin 1,5 °C Özel Raporu'nda, azaltım seçenekleri arasındaki sinerjiler ve ödünleşmeler hakkında bir ilk değerlendirme yapmış olup enerji arzı ve sanayi sektörlerinde sürdürülebilir kalkınma desteklenmektedir [73], [74].



Şekil 2.1: Sürdürülebilir kalkınma amaçları.

Fosil yakıtlar kullanılmaya devam ettiği müddetçe, bu problemleri kontrol edecek bir çözüme kesinlikle ihtiyaç vardır. Bu kapsamda en yaygın olarak önerilen karbon yakalama ve depolama (CCS) yöntemidir. Bu yöntem, çeşitli endüstriyel tesisler ve santraller de dahil olmak üzere noktasal kaynaklardan yakalanan CO<sub>2</sub>'nin, konsantre edilip basınçlandırılarak jeolojik oluşumlara ve yer altına depolanmasını

kapsamaktadır. Alternatif olarak, yakalanan CO<sub>2</sub> yüzeyde veya yeraltında mineralize edilebilir. CO<sub>2</sub> yakalamak için, absorpsiyon, adsorpsiyon, membran ayırma gibi teknolojiler kullanılmaktadır. Sonuç olarak, havadaki CO<sub>2</sub> yakalanabilmekte ve günümüzde bu alandaki teknolojiler geliştirilmektedir. Ancak, CCS teknolojisi büyük ölçeklerde henüz tam olarak kanıtlanamamıştır. Yılda on milyarlarca ton CO<sub>2</sub> oluşmakta ve yeraltında depolanan tüm CO<sub>2</sub>'nin gerçekten yer altında kaldığından ve geri sızma olmayacağından emin olunmalıdır. On yıllar boyunca depolanan CO<sub>2</sub>'nin izlenmesi de son derece önemlidir fakat bu durumun sürdürülebilir şekilde devam ettirilmesi oldukça zordur. Büyük miktarlarda CO<sub>2</sub>'nin yeraltında depolanması, bu tür tesislerin yakınlarında yaşayan yerel halktan da tepki görmektedir.

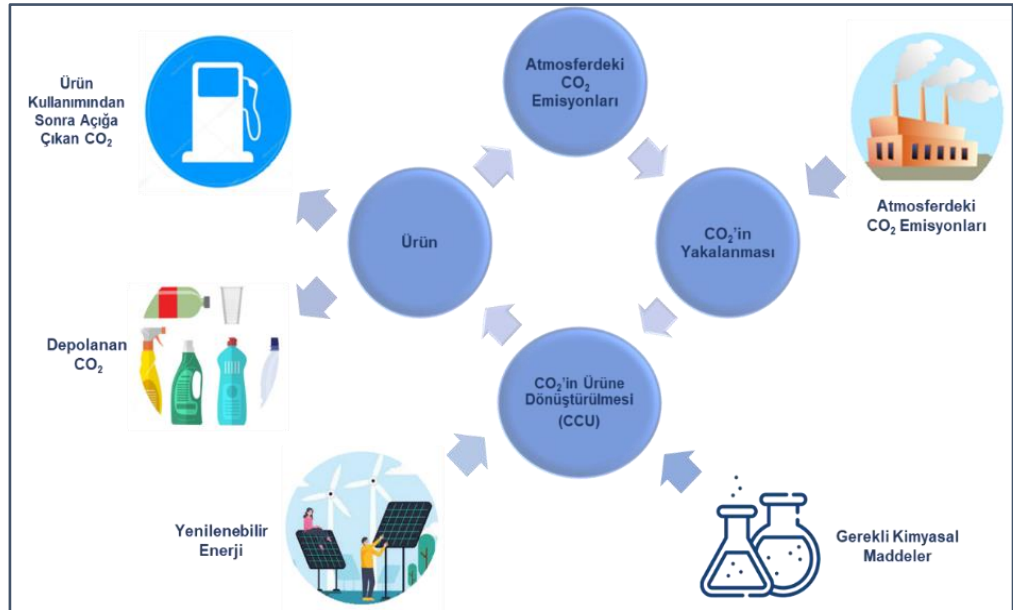
Son zamanlarda bulunan kaya gazı ve petrol kaynakları ile hala çok yüksek miktarlardaki kömür rezervleri, fosil yakıt kullanımının kısa vadede bitmeyeceğini göstermektedir. Ancak gelecekte, atmosferdeki CO<sub>2</sub> emisyonu miktarındaki artış ve beraberinde getirdiği olumsuz çevresel etkiler nedeniyle fosil yakıt kullanımına kısıtlamalar getirilmesi beklenmektedir. Rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil yakıtların yerini almak için (güvenli nükleer enerjinin yanı sıra) daha uygulanabilir ve ekonomik olduğu düşünülmektedir. Yenilenebilir kaynakların, özellikle çevresel faydaları dikkate alındığında, fosil yakıtlarla giderek yarışır hale gelecekleri öngörülmektedir. Rüzgâr ve güneş, yenilenebilir enerji kaynakları olarak hava, toprak veya su kirliliği oluşturmamakla birlikte CO<sub>2</sub> emisyonu da oluşturmamaktadır. Özellikle güneş, en düşük maliyetli kaynak olmakla birlikte giderek artan en büyük enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Fakat tüm bunlara rağmen, bu kaynaklarla elektrik üretimi kesintili olduğundan, sistemin enerji depolaması ve bunun merkezi bir yerde yapılması gerekliliği büyük bir zorluk teşkil etmektedir. Elektrik üretimi yanında, ulaşım ve endüstriyel prosesler gibi diğer alanlar da hala ağırlıklı olarak fosil yakıtlara bağlıdır. Fosil yakıtlardan yenilenebilir enerjiye doğrudan geçiş, dönüşüm ve dağıtımdan son kullanıcıya kadar tüm enerji sistemine ait altyapıların köklü bir dönüşümünü gerektirmektedir. İyi bilinmektedir ki, enerji geçişi ancak CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılması ile ilgili tüm bu alanların dahil edilmesiyle başarılı olabilir [75], [76].

İnsanoğlu fosil yakıtların çoğunluğunu kullandığında, alternatif enerji kaynaklarının kullanımını artırsa dahi, artan nüfusla birlikte, plastikten ilaca ve karbon-bazlı ürünlere daha yüksek miktarlarda ihtiyaç duyulacaktır. Karbon-bazlı

ürünler için oluşan bu talebi karşılayabilmek için, CO<sub>2</sub>'nin doğal karbon döngüsünün antropojenik bir versiyonu şeklinde geri dönüştürülmesi gerekebilir [77]. IPCC tarafından bildirildiği üzere, enerji sisteminin dönüştürülmesine ek olarak, Paris anlaşmasında belirlenen hedeflere ulaşmak için CO<sub>2</sub>'nin atmosferden uzaklaştırılması da gereklidir [8].

Karbon, büyük noktasal kaynaklardan yakalanabilir ve amin ve amonyum gibi CO<sub>2</sub> ile güçlü bir şekilde etkileşime giren kimyasal adsorbanlar kullanılarak doğrudan havadan uzaklaştırılabilir [78]. Ancak karbon yakalama teknolojileri umut verici olsa da atmosferdeki yüksek CO<sub>2</sub> seviyelerini azaltmak için CO<sub>2</sub>'nin hidrokarbonlara dönüştürülmesi nötr bir karbon döngüsel ekonomiye ulaşmak amacıyla ele alınmalıdır [76].

CO<sub>2</sub>'nin güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi veya hidrotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak yüksek katma değerli yakıtlara dönüştürülmesinin, enerji krizi ve iklim değişikliği etkilerinin hafifletilmesi için umut verici bir yol olduğu düşünülmektedir. Bu kapsamda karbon yakalama ve kullanma (CCU) teknolojisi, herhangi bir kaynaktan veya atmosferden yakalan CO<sub>2</sub>'nin herhangi bir alternatif enerji kaynağı kullanılarak yeni hidrokarbonlara (kimyasal hammadde, ara ürün, yakıt vb.) dönüşümünü sağlayacaktır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: CO<sub>2</sub> yakalama ve kullanma döngüsü (CCU).

CO<sub>2</sub>'nin yakalanması ve ürüne dönüştürülmesi, iklim değişikliğine bir teknolojik çözüm olarak sunulmakla birlikte hala geliştirilme evresinde olan bir teknolojidir ve bu teknolojinin kamuoyu tarafından anlaşılması nispeten düşük kalmaktadır. Bu tekniğinin, küresel ısınmanın 1,5°C ile sınırlandırılmasına katkıda bulunup bulunamayacağı CO<sub>2</sub>'nin kaynağına (fosil, biyojenik veya atmosferik), CO<sub>2</sub>'yi dönüştürmek veya katalizör geliştirmek için kullanılan enerji ve malzeme kaynağına ve ürünün kullanım ömrüne bağlıdır. Araştırmalar, CO<sub>2</sub>'nin mevcut teknolojilerle yeniden kullanım potansiyelinin sınırlı olması ve yakıt olarak kullanıldığında CO<sub>2</sub>'nin yeniden salınması nedeniyle, sanayide CO<sub>2</sub> kullanımının ısınmanın 1,5°C ile sınırlandırılmasında bir rolü olduğunu göstermektedir [8]. Ancak yeni gelişmeler, düşük maliyetli, düşük emisyonlu hatta yenilenebilir enerji kaynaklı sıfır emisyonlu elektrik kullanılmasının karbonu dönüştürme teknolojisini daha uygulanabilir hale getireceğini göstermektedir. Ekonomik beklentiler son zamanlarda iyileşmiş olsa da CO<sub>2</sub>'nin sıfır emisyonlu elektrik kullanılarak hidrokarbonlara dönüştürülmesi, endüstriden doğrudan CO<sub>2</sub> yakalama ve depolamaya göre daha düşük miktarda teknik, ekonomik ve çevresel üstünlüğe sahiptir [73], [79]. Sonuç olarak, CCU tekniği, karbon emisyonlarını değerli yakıtlara ve kimyasallara dönüştürmek için cazip bir çerçeve sunmaktadır.

## 2.2. CO<sub>2</sub> Emisyonları-Küresel Trend

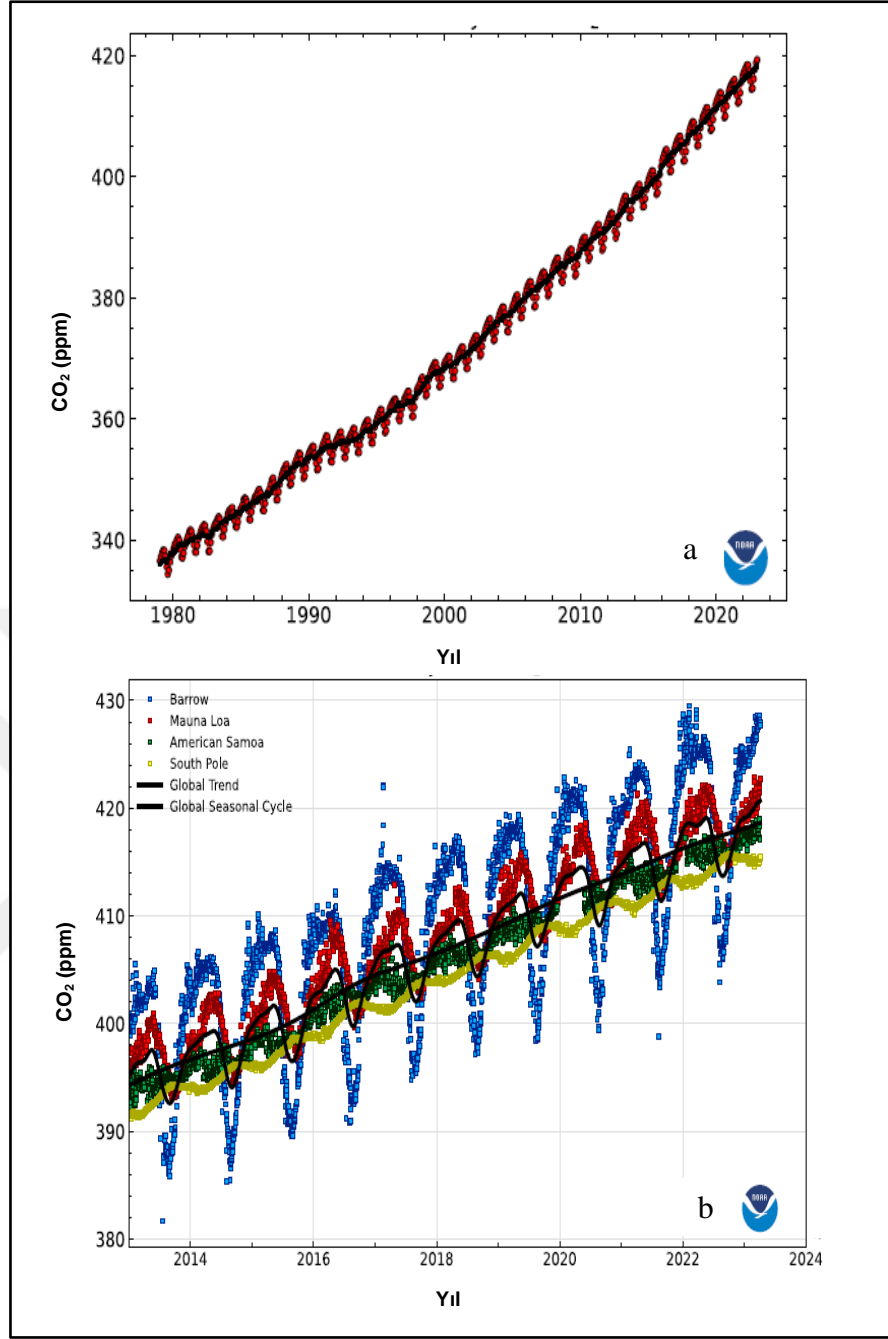
Yakıtların sabit ve hareketli kaynaklarda yakılması ve çeşitli endüstriyel prosesler sonucunda CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub>O gibi sera gazları oluşmaktadır. 1970 yılından bu yana özellikle CO<sub>2</sub> emisyonları yaklaşık % 90 oranında artmış olup, fosil yakıtların yanması ve endüstriyel proseslerden kaynaklanan emisyonlar 1970-2011 arasında oluşan toplam sera gazı emisyon artışının yaklaşık % 78'ine karşılık gelmektedir. Tarım, ormansızlaşma ve diğer arazi kullanım değişiklikleri ise ikinci en büyük katkıyı yapan unsurlar olmuştur [5].

Enerji üretim, dağıtım ve tüketimini içeren enerji sistemi, fosil yakıtlara (kömür, ham petrol ve doğal gaz) ve nükleer enerjiye dayalı olduğundan iklim ve bağlı olduğumuz ekosistemler üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Atmosferdeki CO<sub>2</sub>'nin bir kısmı bitkiler tarafından kullanılmakta ve okyanuslar tarafından absorbe edilmekteyken, aynı zamanda deniz suyunun asitlenmesine neden olmakta, yaklaşık

yarısı ise zamanla atmosferde birikmektedir. Atmosferdeki yüksek CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, sanayi devriminden bu yana hızlanan artışı nedeniyle son zamanlarda çok daha önemli hale gelmiştir. Diğer sera gazlarının küresel ısıdırma potansiyelinin (GWP) hesaplanmasında CO<sub>2</sub> gazının oluşturduğu ısıdırma birim kabul edilmekle birlikte diğer yüksek GWP'li sera gazlarıyla kıyaslandığında iklim değişikliğine neden olan ana bileşenler olmaktadır [77].

Enerji sistemi, artan nüfus ve ekonomik büyüme nedeniyle genişlemektedir [80]. Dünya nüfusu 1950'li yıllarda yaklaşık 2,5 milyar iken mevcut durumda 8,01 milyara kadar yükselmiştir [81]. Birleşmiş Milletler Sekreterliği Ekonomik ve Sosyal İşler Şubesi (UN/DESA) tarafından 2017 yılında yayınladığı rapora göre; dünya nüfusunun 2050 yılında 9,4-10,2 milyar olacağı öngörülmektedir [82]. Bu durum, enerji talebinde de önemli bir artış anlamına gelmektedir. Artan dünya nüfusunun enerji ihtiyacını karşılayabilmek için kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar benzeri görülmemiş miktarlarda yakılmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) verilerine göre, küresel enerji tüketimi 2018 yılında bir önceki yıla göre % 2,3 artmıştır. Bu artış, 2010 yılından bu yana ortalama büyüme oranının neredeyse iki katıdır [83].

Günümüzde atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, 1960'taki 320 ppm olan değerinden 418,9 ppm'e kadar (Ocak, 2023) yükselmiştir (Şekil 2.3) [4]. Tarım ve sanayi faaliyetlerinin yanı sıra enerji üretim sektörü, atmosferdeki bu yüksek CO<sub>2</sub> seviyesine önemli bir katkıda bulunmuştur. 2020'de yaşanan Covid-19 pandemisinin enerji talebi üzerinde geniş kapsamlı etkileri olmuştur. 2020 yılında küresel CO<sub>2</sub> emisyonları % 5,1 azaltmıştır. Ancak 2021'de enerji talebinin toparlanması, olumsuz hava koşulları ve yenilenebilir enerjiye rağmen daha fazla fosil yakıt yakılması nedeniyle güç üretimi şimdiye kadarki en büyük yıllık büyümesini kaydetmiştir. Küresel enerji kaynaklı karbondioksit emisyonu miktarı 2021'de % 6 artarak 36,3 milyar tona yükselmiştir [13].



Şekil 2.3: a) 1980'lerden bu yana küresel yıllık CO<sub>2</sub> emisyonu, b) Çeşitli merkezlerde ölçülen günlük küresel CO<sub>2</sub> emisyonu.

Antropojenik CO<sub>2</sub> emisyonlarının dünyanın iklimini doğrudan nasıl etkilediği halen tam olarak anlaşılammış olmakla birlikte, atmosferdeki CO<sub>2</sub> artışının küresel sıcaklıktaki artışla doğrudan bağlantılı olduğu yaygın olarak kabul edilen bir gerçektir [5]. Aynı şekilde, küresel sıcaklıklardaki artış ekosistem üzerindeki yıkıcı etkilerle de ilişkilendirilmektedir [5], [84]. CO<sub>2</sub> emisyonu ve iklim değişikliği ile geleneksel enerji sistemleri arasındaki bağlantı, kamuoyunun yanı sıra politikacıların, bilim ve iş

insanlarının da dikkatini çekmiştir. Bu durum 2015 yılında Paris'te düzenlenen Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Konferansı'nda CO<sub>2</sub> emisyonlarının ve diğer sera gazlarının azaltılması ve küresel ortalama sıcaklık artışının 1,5 °C seviyesinde tutulabilmesi amacıyla bir plan üzerinde anlaşmaya varmak üzere 195 ülkeyi bir araya getirmiştir [85].

Küresel iklim değişikliğinin etkilerinin azaltılması ve Paris Anlaşması'nda belirlenen hedeflere ulaşabilmek amacıyla küresel enerji talebi; sera gazı emisyonlarının azaltılmasını garanti edebilecek, uygun maliyetli ve güvenilir bir enerji arzı ile karşılanmalıdır. Küresel enerji talebini sürdürülebilir şekilde karşılayabilmek, artan enerji verimliliği uygulamaları yanında mevcut karbon-bazlı yakıtlar için yeni kullanım yöntemleri geliştirilmesi ile önemli miktarda yeni karbon-nötr enerji kullanımını gerektirecektir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının geleneksel sisteme entegrasyonu ile birlikte fosil hammaddelerin daha düşük miktarlarda tüketimi ve buna bağlı olarak sera gazı emisyonlarındaki azalma ile daha sürdürülebilir bir enerji arzı oluşması beklenmektedir [75], [76]. Tüm bunların yanı sıra enerjiyi korumaya yönelik çeşitli tedbirler alınmasının bu konuya katkıda bulunacağı öngörülmekte olup sorunu tek başına çözmek için yeterli olmayacağı düşünülmektedir. Bu artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için yenilenebilir enerjinin yanı sıra nükleer enerji kullanımının da kısa vadede fosil yakıtların yerini alacağı düşünülmektedir [77].

## **2.3. CO<sub>2</sub>'nin Elektrokimyasal Olarak İndirgenmesi**

### **2.3.1. ECO<sub>2</sub>RR: Kinetiği ve Termodinamiği**

Fosil yakıtların yanması sonucunda son karbon ürünü olarak ortaya çıkan CO<sub>2</sub>, kinetik ve termodinamik açıdan oldukça kararlı bir moleküldür. Bu nedenle, CO<sub>2</sub> dönüşüm reaksiyonları endotermiktir ve yüksek reaksiyon verimlerine ulaşmak için etkili katalizörler kullanılması gerekmektedir. Aynı zamanda, indirgenme prosesi için gerekli olan yüksek aktivasyon enerjisi, dönüşümü kinetik olarak zorlaştırmaktadır. Özellikle, CO<sub>2</sub>'nin tek elektron ile indirgenmesiyle CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>'e dönüşümü çok yüksek termodinamik potansiyel gerektirmektedir ( $E^0 = -1,90$  V vs. SHE, pH=7) [86].

CO<sub>2</sub>'nin kararlılığı, yapısından (O=C=O) ve iki oksijen atomu ile çift kovalent bağa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. CO<sub>2</sub>'deki karbon son derece inaktiftir ve CO<sub>2</sub> molekülünde en yüksek oksidasyon basamağında olması nedeniyle kinetik olarak inerttir (atıldır). Sonuç olarak, CO<sub>2</sub>'nin katma değerli yakıtlara ve/veya hammaddelere dönüştürülmesi için önemli miktarda C=O bağı kırılmak için yüksek miktarda enerji gerekmektedir. CO<sub>2</sub> dönüşümü için enerji gereksinimi üç ana yolla karşılanır: (i) aktif bölgelere sahip (nanomalzeme-bazlı) katalizörlerin kullanımı, (ii) yüksek basınç ve/veya sıcaklık uygulaması ve (iii) karbon-nötr ve yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin kullanılması. CO<sub>2</sub>'nin yüksek değerli katma değerli kimyasallara dönüştürülmesi amacıyla C=O bağı kırabilen biyolojik, kimyasal, fotokimyasal, elektrokimyasal ve foto-elektrokimyasal yöntemler kullanılması ve gereken enerjinin yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmasıyla söz konusu dönüşüm gerçek bir azaltım sağlayabilir [87]. Geliştirilme aşamasındaki bu CO<sub>2</sub> dönüşüm tekniklerinin başlıca avantaj ve dezavantajları Tablo 2.2'de verilmektedir [21].

Tablo 2.2: CO<sub>2</sub> dönüşüm tekniklerinin başlıca avantaj ve dezavantajları.

CO <sub>2</sub> Dönüşüm Tekniği	Avantajları	Dezavantajları
Biyo-dönüşüm	Sürdürülebilir bir dönüşüm yöntemi olması.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük verimlilik ve büyük ölçekte sürekli sistemde çalışırken zorluklarla karşılaşılması.</li> <li>• Güneş ışığına bağımlılığın prosesin izlenebilirliğini ve ölçeklenebilirliğini sınırlaması.</li> <li>• Metanasyon sürecinin kinetik olarak yavaş olması ve zayıf kütle transferi.</li> </ul>
Foto-dönüşüm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Güneş ışığının enerji kaynağı olarak kullanılması.</li> <li>• Makul üretim maliyeti.</li> </ul>	Verimlilik şu nedenlerle sınırlanabilmektedir: Yük taşıyıcıların (elektronlar ve pozitif yüklü boşluklar) ayrışması veya ayrılması ile düşük CO <sub>2</sub> çözünürlüğü.

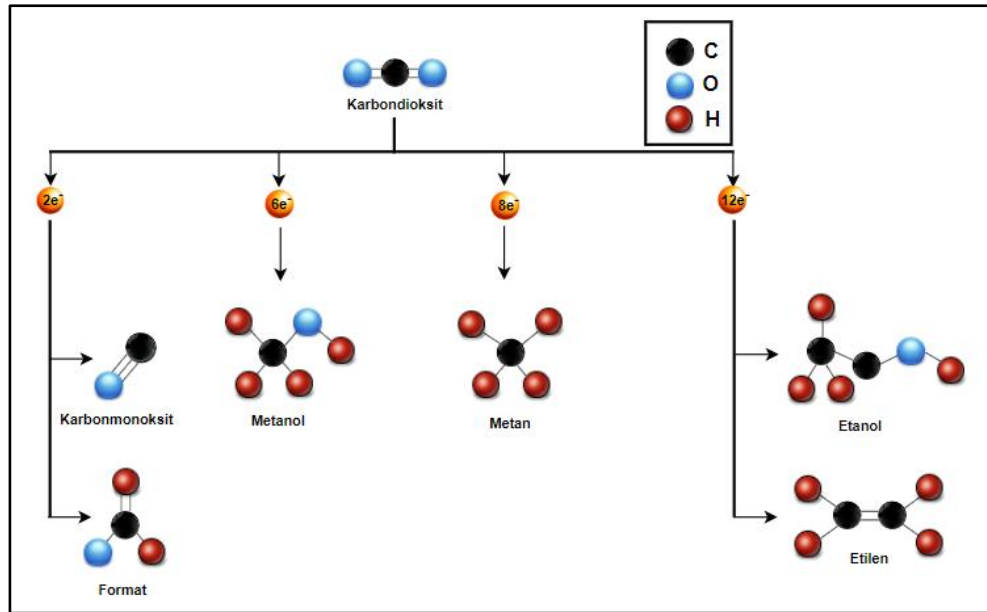
Tablo 2.2: Devamı.

Elektro-dönüşüm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ortam koşullarında çalıştırılması.</li> <li>• Güneş, su ve rüzgâr gibi enerji kaynakları dahil olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklı elektrik kullanabilmesi.</li> <li>• Sıvı elektrolitlerde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rekabetçi hidrojen oluşum reaksiyonunun (HER) baskılanabilmesi için gereken aşırı yüksek potansiyeller.</li> <li>• Bazı hidrokarbonlar için zayıf ürün seçiciliği ve yavaş reaksiyon kinetiğinin geliştirilen malzemelerle çözümlenmesinin gerekmesi.</li> </ul>
Termal dönüşüm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plazma-splitting işleminin uygun koşullarda çalıştırılabilmesi.</li> <li>• Uzun vadeli dekarbonizasyon.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kütle transferi sınırlamaları.</li> <li>• Diğer geleneksel yöntemlere kıyasla termal dönüşüm yöntemiyle yüksek metan üretim maliyeti.</li> <li>• Yüksek sıcaklık ve basınçta çalıştığı için gereken yüksek enerji maliyeti.</li> </ul>

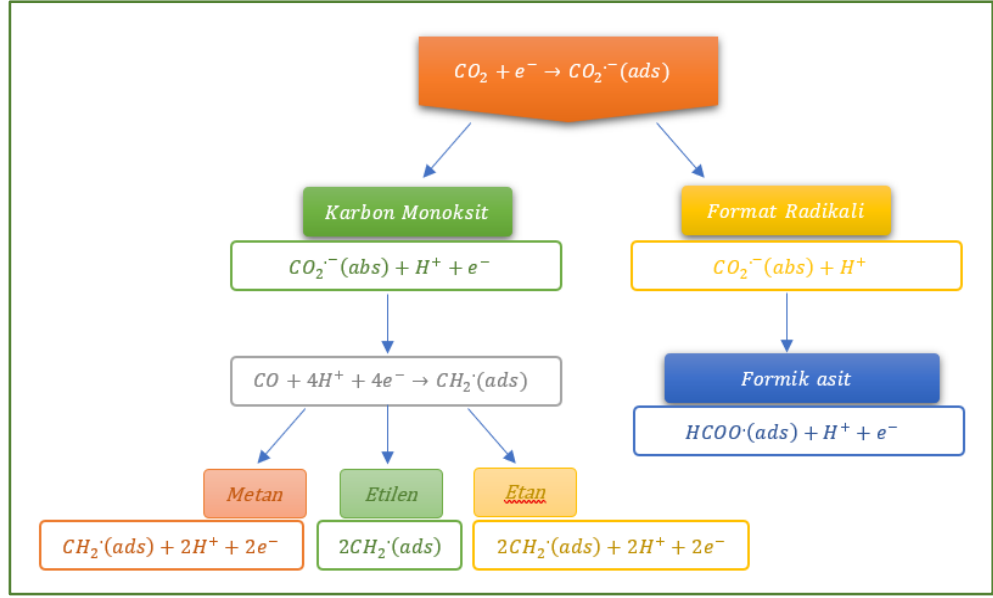
Bu yaklaşımlar arasında, CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi (ECO<sub>2</sub>RR) yenilenebilir enerji ile uyumlu çalışılabilmesi ve oldukça çevre dostu olması gibi avantajları nedeniyle daha fazla dikkat çekmektedir [88]. Diğer teknikler ile kıyaslandığında ECO<sub>2</sub>RR; kolay işletilebilme, taşınabilirlik, maliyet etkinliği ile yüksek verim elde edilmesi gibi birçok açıdan dikkate değer avantajlara sahiptir. CO<sub>2</sub> elektrokimyasal olarak geri dönüştürülerek, endüstride ham madde ve veya yakıt olarak kullanılabilen birçok hidrokarbon üretilebilmektedir. ECO<sub>2</sub>RR teknolojisinin bir diğer avantajı ise dönüşümün CO<sub>2</sub>'nin doğrudan katma değerli kimyasallara ve yakıtlara dönüştürülmesinin elektrot, elektrokatalizör, çözücü, pH, elektrolit ve CO<sub>2</sub> basıncı vb. parametreler ile nispeten kolay belirlenebilmesidir [89].

CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi prosesinde, çoklu proton-bağlı elektron transfer basamakları oluşmakta ve düşük potansiyellerde çeşitli hidrokarbonların üretilmesi termodinamik olarak mümkün olmaktadır. ECO<sub>2</sub>RR ile, kullanılan katalizör ve elektrolit ortamına bağlı olarak 2, 6, 8, 12, hatta 18 elektron indirgenme reaksiyon yolları takip edilerek çeşitli C<sub>1</sub> (CO, CHOOH, CH<sub>4</sub> vb.) ve C<sub>2</sub> ürünleri (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O vb.) üretilebilmektedir. Katalizör yüzeyinde C<sub>1</sub> ürünlerinin oluşumunda, ara ürün oluşumu, katalizör yüzeyinde bağlanma vb. birkaç reaksiyon adımından oluşan,

nispeten basit bir proses izlenmektedir. Buna karşılık, daha yüksek karbon içeren C<sub>2</sub> ürünlerinin oluşum mekanizması, hem elektrokimyasal hem de kimyasal adımlar içeren ve hala önemli teorik çalışmaların konusu olan daha kompleks mekanizmalardan oluşmaktadır [86]. Şekil 2.4'te transfer edilen elektron sayısına bağlı olarak CO<sub>2</sub>'nin farklı ürünlere elektroindirgenmesine ait reaksiyon yolları gösterilmektedir [21]. Nihai ürünü elde etmek amacıyla her bir ara ürün için gerekli aktivasyon enerjisi, çoklu ara ürünlerin oluşumu için gerekli olan yüksek negatif potansiyeller, her bir ürün için toplam teorik denge potansiyelinden daha negatif potansiyellere ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Birçok deneysel çalışmaya dayanarak, ECO<sub>2</sub>RR'yi gerçekleştirmek için genellikle yaklaşık 1 V'luk aşırı potansiyel gerekmektedir. Bu nedenle, bir veya başka bir ürün için seçicilik yalnızca uygulanan potansiyel ile kontrol edilemez. Bunun yerine, elektrokatalizör, elektrolit, elektrokimyasal reaktör ve elektrot tasarımı gibi birçok değişken, CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşacak ürün yelpazesinde rol oynamaktadır [76]. Ayrıca, CO<sub>2</sub> indirgeme reaksiyonları için gerekli uygulama potansiyelleri, denge potansiyellerinden çok daha negatiftir. CO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi HER ile karşılaştırıldığında gerçekleşmesi daha zor bir reaksiyondur [76]. Şekil 2.5'te CO<sub>2</sub>'nin karbon monoksit, format/formik asit, metan, metanol, etilen ve etanole elektroindirgenmesine ait reaksiyon basamaklarını içeren akış şeması verilmiştir [21].



Şekil 2.4: Transfer edilen elektron sayısına bağlı olarak CO<sub>2</sub>'nin farklı ürünlere elektroindirgenmesine ait reaksiyon yolları.



Şekil 2.5: CO<sub>2</sub>'nin karbon monoksit, format/formik asit, metan, etilen ve etana elektroindirgenmesine ait reaksiyon basamaklarını içeren akış şeması (abs: absorpsiyon, ads: adsorpsiyon).

ECO<sub>2</sub>RR ile oluşabilecek farklı ürünler için yarı reaksiyonlara ait termodinamik redoks potansiyelleri Tablo 2.3'te 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 yolunu sadece termodinamik potansiyeller ile tahmin etmek mümkün değildir [86].

Tablo 2.3: Standart koşullarda sulu çözeltilerde birçok CO<sub>2</sub> indirgenme yarı reaksiyonuna ait elektrot potansiyelleri.

Elektrokimyasal Termodinamik Yarı Reaksiyonlar	Standart Koşullarda Elektrot Potansiyelleri (V vs. 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

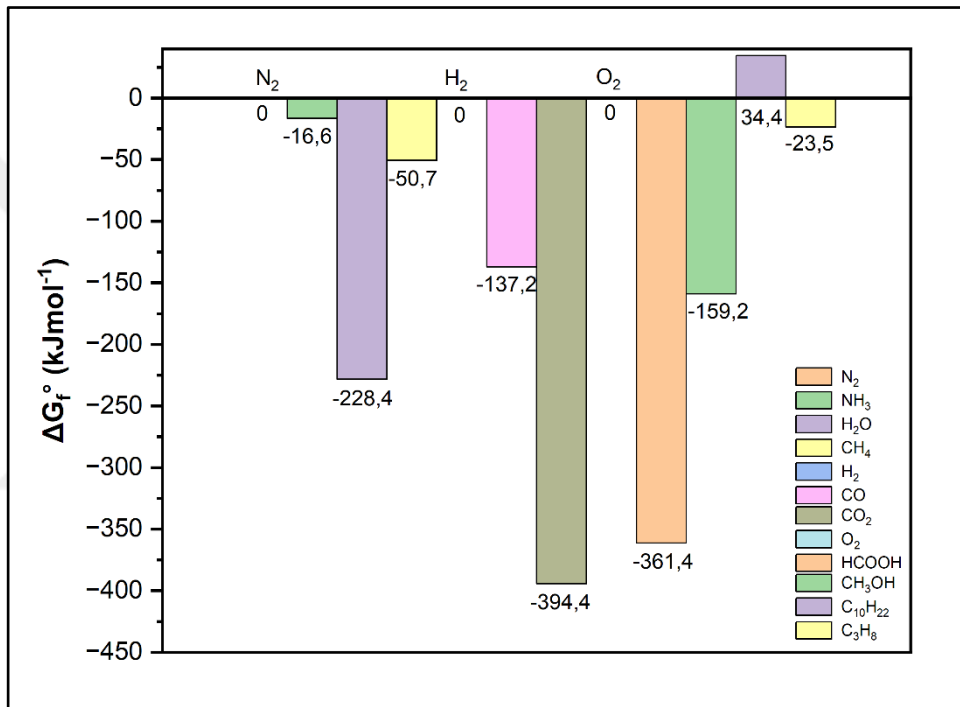
Genellikle CO<sub>2</sub> indirgenmesi, karşılaştırılabilir bir termodinamik potansiyelde (0 V vs. SHE) ve katodik bir yarı reaksiyon olan Hidrojen Oluşum Reaksiyonu (HER, Hydrogen Evolution Reaction) reaksiyonu ile eş zamanlı olarak ilerlemektedir. Bu yan reaksiyon beraberinde, verimli ve seçiciliği yüksek bir elektrokimyasal indirgenmeyi zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, CO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi için kullanılacak ideal elektrokatalizörler; aktivasyon bariyerini en aza indirilmeli, düşük negatif potansiyellerde yüksek reaksiyon oranları ile CO<sub>2</sub> indirgenme seçiciliğini artıracak şekilde reaksiyonları yönlendirmelidir. Şekil 2.6'da, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'den üretilen bazı ürünlerin Gibbs serbest enerjileri gösterilmektedir [12].

Spesifik bir reaksiyon için ürünler ve girenler arasındaki Gibbs serbest enerjisi farkı Eşitlik (2.1)'de verilmiştir [12]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Eşitlikte;  $\Delta H$  entalpideki değişimini,  $\Delta S$  entropideki değişimi, T ise sıcaklık farkını ifade etmektedir.

Diğer moleküller ile kıyaslandığında; CO<sub>2</sub> molekülleri oldukça yüksek stabiliteye sahip lineer ve simetrik (O=C=O) bir yapıda olduğundan, CO<sub>2</sub> dönüşümü için etkili reaksiyon koşulları ve aktif katalizörlerle birlikte önemli miktarda enerji girişi gereklidir (Şekil 2.6). Arzulanan negatif CO<sub>2</sub> dengesinin elde edilebilmesi, CO<sub>2</sub> dönüşümü için gereken enerjinin, karbonsuz veya düşük karbonlu enerji kaynaklarından karşılanmasına bağlıdır. Bu nedenle, son yıllarda CO<sub>2</sub> dönüşüm süreçlerinin geliştirilmesi, karbonsuz veya düşük karbonlu enerji kaynaklarının en verimli şekilde kullanılması üzerine odaklanmıştır.



Şekil 2.6: CO<sub>2</sub> ve diğer potansiyel ürünlerin Gibbs serbest enerji değerleri (298 K, 1 atm).

### 2.3.2. Elektrolizör Türleri

Elektrolizörün konfigürasyonu, CO<sub>2</sub>'nin elektrokatalizöre kütle transfer limitini etkilemekte olup hücre bileşenlerinin dirençlerini kontrol ederek ve elektrotlar arasındaki reaksiyon dağılımını belirleyerek ECO<sub>2</sub>RR performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [90], [91].

Elektrokimyasal reaktörler; kesikli veya yarı kesikli hücreler ile sürekli hücre konfigürasyonları olarak iki genel kategoriye ayrılabilir. Laboratuvar çalışmalarında genellikle CO<sub>2</sub> gazı ile katolitin doyurulduğu ve elektrotların katolit içine daldırıldığı H-tipi hücreler gibi kesikli ve yarı-kesikli elektrolizörler yaygın olarak kullanılmaktadır [91]. Bu konfigürasyon basit ve düşük maliyetli olup yeni elektrokatalizörlerin ve elektrolitlerin hızlı bir şekilde kullanılabilmesine izin verir, ancak büyük hacimlerde CO<sub>2</sub> gazı kullanımı için pratik olmayabilir [92] çünkü CO<sub>2</sub>'nin elektrot yüzeyine kütle transfer hızı (katolit kuvvetli bir şekilde karıştırılabilir) çok düşük olmaktadır [93]. Yarı kesikli hücrelerde ise seperatörden geçen herhangi bir katyon (örn. K<sup>+</sup>) katolitte birikir ve bu birikim, elektrokimyasal indirgenme çalışması boyunca elektrot kinetiğini ve ECO<sub>2</sub>RR seçiciliğini bozabilir veya elektrodializ nedeniyle yüksek direnç kayıplarına neden olabilir [94]. Endüstriyel ölçekli ECO<sub>2</sub>RR proseslerin yeterli reaksiyon hızlarına ulaşabilmesi ve ekonomik olarak uygulanabilir olabilmesi için sürekli (continuous) şekilde çalıştırılması gerekir [91].

### 2.3.3. Elektrolitin Önemi

Elektrolit, ECO<sub>2</sub>RR için en önemli bileşenlerden biri olup proton transferi için gerekli ortamı sağlamaktadır. Elektrolitin türü ve özellikleri ECO<sub>2</sub>RR'nin reaktivitesini etkileyebilmektedir. Örneğin, H<sub>2</sub>O yüksek proton konsantrasyonuna sahip bir elektrolittir; ancak CO<sub>2</sub>'nin metanol içindeki çözünürlüğü aynı koşullar altında sudakinden 5 kat daha fazladır [24]. İyonik sıvılar da CO<sub>2</sub>'nin katalizör yüzeyine adsorpsiyonunu teşvik ederek geleneksel sulu ve organik elektrolitlere kıyasla ECO<sub>2</sub>RR'yi destekleyebilmektedir. Literatürde ECO<sub>2</sub>RR için hem su-bazlı elektrolitler hem de solvent-bazlı elektrolitler kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında sulu elektrolitler kullanıldığından, literatür araştırmasında sulu elektrolitlerde yapılan çalışmalar incelenmiştir.

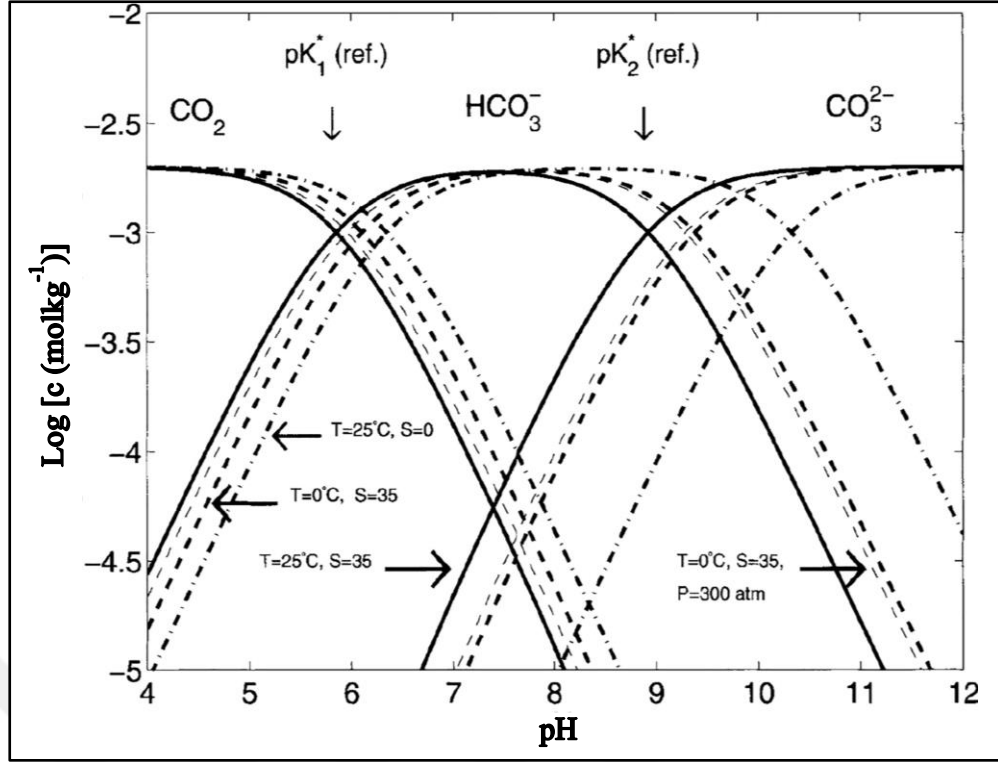
ECO<sub>2</sub>RR çalışmalarında sulu elektrolitler oldukça yoğun olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanılanlar, farklı konsantrasyonlarda CO<sub>2</sub>-doygun bikarbonat çözeltileridir (NaHCO<sub>3</sub> veya KHCO<sub>3</sub>, pH=7,0), H<sub>2</sub>O genellikle yüksek proton konsantrasyonunu koruduğu için kullanılmaktadır. pH değerindeki değişimler önemli olduğundan, pH ECO<sub>2</sub>RR boyunca kontrol edilmekte, böylece proton

konsantrasyonunun ayarlanması sağlanıp istenmeyen HER bastırılabilir. Burada, bikarbonat çözeltisi elektrot yüzeyinde pH seviyesini kontrol eden bir tampon görevi yapmaktadır. Buna ek olarak bikarbonat oldukça ucuz, kullanımı kolay ve çevre dostu olduğundan ECO<sub>2</sub>RR için çok popüler bir destek elektrolit olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, CO<sub>2</sub>'nin bikarbonat çözeltisi içerisindeki çözünürlüğü organik elektrolitlere kıyasla düşük olduğundan elektrolit içerisinde ve katalizörlerde CO<sub>2</sub> taşınmasını zorlaştırabilir.

### 2.3.3.1.ECO<sub>2</sub>RR için Elektrolitin Etkisi

Birçok araştırma grubu, ECO<sub>2</sub>RR prosesinin verimliliğini optimize etmek amacıyla destekleyici elektrolitlerle ilgili çalışmalar gerçekleştirmiştir. ECO<sub>2</sub>RR için yaygın olarak uygulanan sulu elektrolitler arasında bikarbonatların yanı sıra amonyum borat tuzları, halojenürler, hidroksitler, dihidrojen ve hidrojen fosfatlar ve hidrojen sülfatlar kullanılmıştır [95]. Kullanılan elektrolit suda kolaylıkla çözünebilir ve uygulanan potansiyelde kararlı olmalı, iyonik taşınım ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları desteklemelidir.

CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi prosesinin verimliliğini artırmanın önündeki en önemli zorluk, standart koşullarda karbondioksitin sudaki düşük çözünürlüğüdür. CO<sub>2</sub>'nin oda şartlarında sulu çözeltilerdeki düşük çözünürlüğü (0,033 molL<sup>-1</sup>) düşük bir akım limit değeri ( $I_{limit}$ ) sağlar [96]. Bu limit değerinin üzerindeki akım yoğunluklarında, reaksiyon kütle taşınımı ile sınırlıdır ve CO<sub>2</sub>'nin elektrokatalizörün aktif bölgelerine difüzyonu yeterli olmamaktadır. Bu durumda sulu çözelti ortamında, su hidrojene indirgenmektedir (HER). CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi amacıyla geliştirilen elektrolizörlerin ticari uygulamalarının yapılabilmesi için diğer parametrelerin yanı sıra, reaktörün veriminin optimize edilmesi ve sermaye giderini en aza indirmek amacıyla geometrik elektrot yüzey alanının ve elektrolizör boyutunun minimize edilerek yüksek akım yoğunluklarının elde edilebilmesi gerekmektedir. Şekil 2.7'de CO<sub>2</sub> çözünürlüğünün suyun pH'ına bağlı olduğu gösterilmekte ve Henry yasası Eşitlik (2.2) ile tanımlanmakta olup seçilen basınç, sıcaklık ve tuzluluk değerleri ile türlerin değişimleri gösterilmektedir. Henry yasası ideal bir gazın bir çözücüdeki çözünürlüğü  $c(\text{CO}_2)$  ile seyreltilmiş karışımlar için gazın çözücü üzerindeki buhar basıncı  $p\text{CO}_2$  arasındaki ilişkiyi tanımlar.  $K_{\text{CO}_2}$  (molatmL<sup>-1</sup>) ampirik Henry sabitidir.



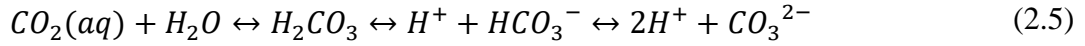
Şekil 2.7: Belirtilen sıcaklık, tuzluluk ve basınçta pH değerinin bir fonksiyonu olarak CO<sub>2</sub>'nin sudaki çözünürlüğü (Referans (sürekli çizgi) için T=25°C, S=35 gkg<sup>-1</sup> ve P=1 atm).

$$p_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot c(CO_2) \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \ln K_{CO_2} = & -58.0931 + 90.5069 \left( \frac{100}{T} \right) \\ & + 22.2940 \ln \left( \frac{T}{100} \right) + S [0.027766 - 0.023656 \left( \frac{T}{100} \right) \\ & + 0.0050578 \left( \frac{T}{100} \right)^2] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Çözeltildeki toplam CO<sub>2</sub> miktarı fiziksel olarak çözülmüş CO<sub>2</sub> (aq) ile sınırlı olmayıp toplam çözülmüş inorganik karbon (DIC) ile ifade edilir (Eşitlik (2.4)). DIC, karbonik asit dengesine göre oluşan karbonik asit, bikarbonat ve karbonat konsantrasyonlarının toplamını içerir (Eşitlik (2.5)). H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DIC'nin % 0,01'inden daha azını oluşturmakta olup, çözeltildeki toplam CO<sub>2</sub> miktarını tanımlamak için genellikle CO<sub>2</sub> (aq) ile birleştirilir:

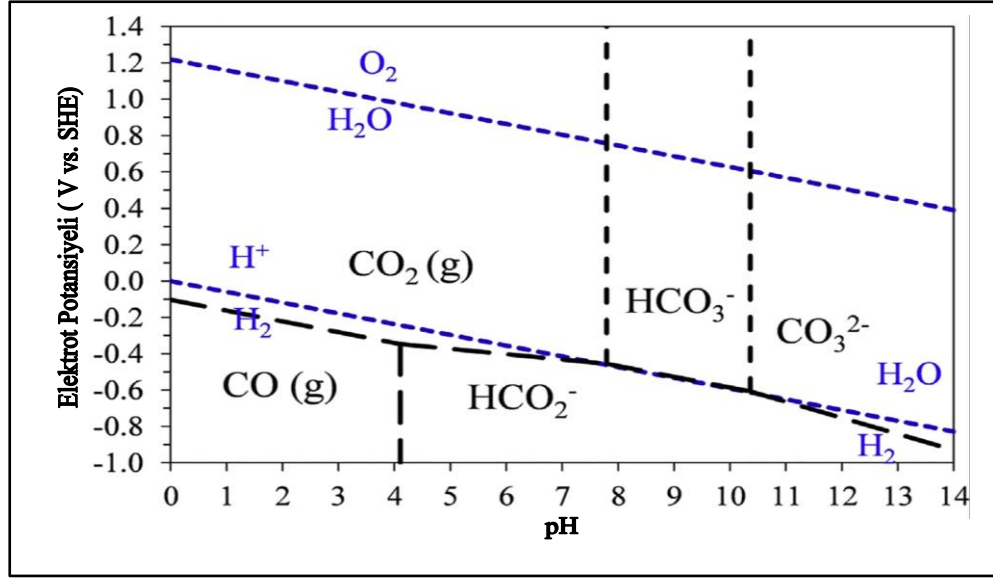
$$DIC = c(\text{CO}_2(\text{aq})) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (2.4)$$



Eşitlik (2.5)'te görüldüğü gibi, karbonik asit dengesi çözeltinin pH değerine bağlıdır ve artan pH değerleriyle birlikte bikarbonat ve karbonat oluşumuna doğru kayar (Şekil 2.7). Çözünmüş CO<sub>2</sub>, ECO<sub>2</sub>RR için temel elektroaktif tür olduğundan, çözeltideki elektrokimyasal olarak aktif CO<sub>2</sub> miktarının yüksek olması önemlidir [95].

### 2.3.3.2.pH Etkisi

Hem çözelti pH'ının hem de elektrot yüzeyindeki pH'ın seçicilik üzerinde çok önemli bir etkisi vardır. pH'ın CO<sub>2</sub> çözünürlüğü üzerindeki etkisine ek olarak pH değeri, Nernst denkleminde göre CO<sub>2</sub> indirgenmesinin termodinamiği ve denge potansiyellerini de etkiler. Şekil 2.8'de karbonat-H<sub>2</sub>O'nun Pourbaix diyagramı verilmiştir. Bu diyagram, asidik ortamda, yarışmalı olarak ilerleyen HER'in daha düşük katodik potansiyellerde meydana geldiğini göstermektedir. Öte yandan, elektrolitin pH'ı arttıkça CO<sub>2</sub> çözünürlüğünün azaldığı, bunun da ECO<sub>2</sub>RR ürünlerinin toplam Faraday veriminin düşmesine neden olduğu unutulmamalıdır. Bu nedenle, en yüksek Faraday verimini elde edebilmek için elektrolit pH'ının optimizasyonu gereklidir [95].



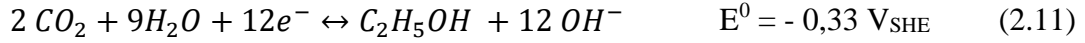
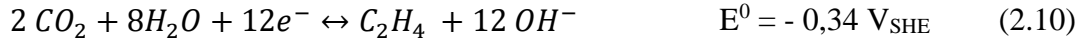
Şekil 2.8: C-H<sub>2</sub>O sistemine ait potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramı (298 K, 1 bar).

Reaksiyonda H<sup>+</sup> iyonları tüketildiğinden, protonların aktivitesi reaksiyonun denge potansiyeli E'yi doğrudan etkilemektedir (Eşitlik (2.6)):

$$E = E^0 - \left( \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \right) \cdot \ln \left( \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right) \quad (2.6)$$

Standart potansiyelin pH değerine bağlı değişimi tipik olarak Pourbaix diyagramlarında gösterilmektedir (CO<sub>2</sub>/CO/HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> sistemi ve HER için Şekil 2.8). Her bir ECO<sub>2</sub>RR ürününün sulu ortamdaki reaksiyonunda su, ECO<sub>2</sub>RR ürünü ve/veya aracıları için bir proton donörü görevi görür. Asidik koşullar sadece protonlamayı kolaylaştırmakla kalmaz, aynı zamanda rakip HER'i de destekler. Bu nedenle, hem ECO<sub>2</sub>RR hem de HER için, çözeltideki pH değerine bağlı olarak, reaksiyon sırasında ya OH<sup>-</sup> oluşur ya da H<sup>+</sup> tüketilir. Eşitlik (2.7), (2.8), (2.9), (2.10) ve (2.11)'de standart elektrot potansiyelleri (vs. SHE), 25°C, pH 7) verilmiştir [28], [97]:





Uygulanan elektrolitin pH değeri katyon, anyon türlerine ve bunların ilgili konsantrasyonlarına bağlıdır. Hem katyonlar hem de anyonlar ECO<sub>2</sub>RR'yi çeşitli şekillerde etkilemektedir. Farklı pH değerlerinde yapılan ECO<sub>2</sub>RR deneylerinin sonuçları karşılaştırılırken bu durumun göz önünde bulundurulması gerekir. Bununla birlikte, indirgeme ürünlerinin seçiciliği elektrolitteki değişikliklerle değişmemiştir, bu da katyonların reaksiyon yollarını etkilemediğini ve ECO<sub>2</sub>RR sırasında CO<sub>2</sub>'nin kütle transferi üzerinde ihmal edilebilir bir etkisi olduğunu göstermektedir [89]. Ancak, elektrolitin rolü, gelinen noktada tam olarak anlaşılmamış olduğundan ve aynı zamanda elektrolitin CO<sub>2</sub> elektrolizinde önemli bir etkisi olduğundan; gelecekteki çalışmalarda, elektrolitin elektrokataliz prosesindeki rolünün kapsamlı bir şekilde araştırılması, özellikle elektrolit içindeki katyonların ve anyonların elektrot yüzeyi ile nasıl etkileşime girdiğini anlamak açısından önemlidir [38].

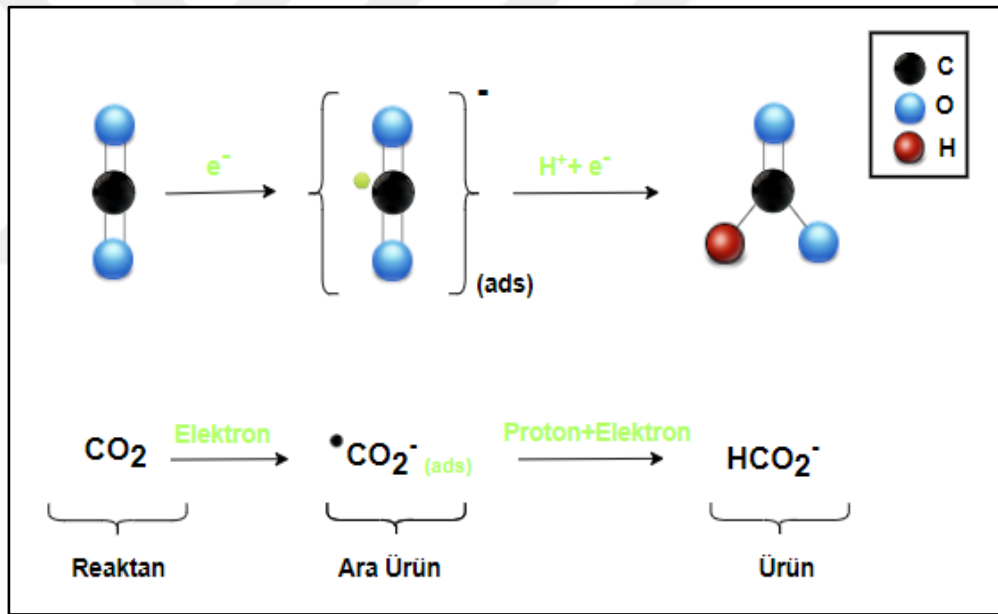
Tez çalışması kapsamında, ECO<sub>2</sub>RR çalışmalarında literatürde sıkça yer alan, aynı zamanda elektrot yüzeyinde pH seviyesini kontrol eden bir tampon görevi yapan KHCO<sub>3</sub> sulu çözeltisi kullanılmıştır.

#### 2.3.4. Ürün Tespit Yöntemleri

ECO<sub>2</sub>RR sonucu oluşan sıvı faz ürünlerinin miktarı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), iyon kromatografisi (IC) veya nükleer manyetik rezonans (NMR) ile tespit edilebilir. Gaz fazı ürünleri ise Gaz Kromatografisi (GC) ve uygun detektör ile ölçülebilir. Elektrottan geçen toplam yük miktarı ise elektrokimyasal iş istasyonunda/potansiyometre cihazında elektrokimyasal veri işleme ile elde edilir. Bu tez çalışmasında hedef ürün olarak format seçildiğinden ürün analizi IC cihazında yapılmıştır.

### 2.3.5. CO<sub>2</sub>'nin Formata Elektrokimyasal İndirgenme Mekanizması

Termodinamik olarak kararlı bir molekül olan CO<sub>2</sub>'nin indirgeme reaksiyonları, dönüşümü kinetik olarak zorlaştıran yüksek aktivasyon enerjisi gerektirdiğinden endotermik CO<sub>2</sub> dönüşüm reaksiyonları, etkili katalizörlere ihtiyaç duymaktadır [12]. Özellikle CO<sub>2</sub>'nin CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>'ye tek elektronla indirgenmesi çok yüksek termodinamik potansiyel gerektirir (E<sub>0</sub>=-1,90 V vs. SHE, sulu çözelti içerisinde, pH=7) [86], [98]. Her bir CO<sub>2</sub> molekülü için aktarılan elektron sayısına göre oluşan reaksiyon yolları elektrolitin su-bazlı veya solvent-bazlı olmasına bağlı olarak değişir. Formik asit (HCOOH) / format (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>), sulu bir çözeltide ECO<sub>2</sub>RR transfer işleminde iki elektronlu bir reaksiyon yolu gerçekleştiğinde üretildiğinden CO<sub>2</sub>'den sıvı bir ürün elde etmenin en basit ve kolay yollarından biridir (Şekil 2.9) [17], [77].



Şekil 2.9: Elektrokimyasal indirgenme ile CO<sub>2</sub>'nin formata dönüşümü.

CO<sub>2</sub>'nin oda şartlarında sulu çözeltilerdeki çözünürlüğünün düşük olması CO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi sürecinde üstesinden gelinmesi gereken en büyük zorluklardan biridir. CO<sub>2</sub>'nin elektrolit içindeki çözünürlüğü ve çalışma parametreleri, sistemdeki konsantrasyon gradientlerini belirler. Elektrolitteki asit/baz reaksiyonları, konsantrasyonun Fick yasasından sapmasına yol açabileceğinden, ECO<sub>2</sub>RR sırasında bu gradientlerini tahmin etmek zor olmaktadır. Ancak, ECO<sub>2</sub>RR sırasında katot

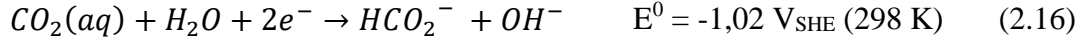
yüzeyinde pH'ı sabit tutmak için tampon elektrolitler kullanılmakta olup bikarbonat çözeltileri, ECO<sub>2</sub>RR için en yaygın kullanılan elektrolitlerdir [91].

CO<sub>2</sub>'nin sulu çözeltiler içerisinde elektrokimyasal olarak indirgenmesi için temel anyonu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> olan bikarbonat çözeltileri ile CO<sub>2</sub> gazı da karbon kaynağı olarak kullanılabilir. CO<sub>2</sub> suda çözünerek H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oluşturmakta, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de daha sonra pH'a bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlarda olduğu gibi HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>'a dönüşmektedir [99]. Bu durumda sulu çözelti içerisinde 4 farklı karbonat türü bulunmaktadır: çözülmüş CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [98]:



CO<sub>2</sub>'nin 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 az sayıda çalışma mevcuttur.

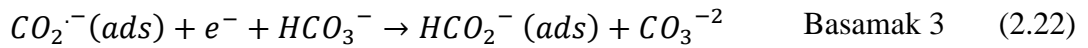
CO<sub>2</sub>'nin formata elektrokimyasal olarak indirgenmesinde de genel olarak CO<sub>2</sub>'nin adsorpsiyonu ile elde edilen birincil elektroaktif tür olan CO<sub>2</sub>(aq)'nin bulunduğu sulu çözeltiler kullanılmaktadır. CO<sub>2</sub> (aq) reaksiyonu geniş bir pH aralığında gerçekleşebilmektedir. Formik asitin çözünürlük sabiti 298 K'de yaklaşık 1,6x10<sup>-4</sup>tür (pKa=3.8). Bu, pH değeri 3'ten büyük olduğunda format iyonu oluştuğunu, formik asit ise daha düşük pH değerlerinde oluşmaktadır [100]. Araştırmaların çoğu Eşitlik (2.16)'daki gibi, format iyonunun (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) üretildiği alkali elektrolitlerde (pH>7) gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon Eşitlik (2.17) ile yarışmalı olarak ilerlemektedir:



Eşitlik (2.17)'de gerçekleşen reaksiyonun termodinamik olarak Eşitlik (2.16)'ya tercih edilmesine rağmen çeşitli katot malzemeleri üzerinde formatın yüksek seçicilikle üretilebileceği bilinmektedir. Hg, In, Pb ve Sn, iyi birer ECO<sub>2</sub>RR katalizörü oldukları için şimdiye kadar format üretimi için katot malzemeleri olarak sıklıkla kullanılmışlardır. Elektrolitin pH'ı 9'dan büyük olduğunda, Eşitlik (2.18) uygun değildir çünkü reaktif CO<sub>2</sub> (aq), Eşitlik (2.18) ve (2.19) yoluyla bikarbonat ve karbonata dönüşür [100].



Önceki çalışmalarda belirtildiği gibi, CO<sub>2</sub>'nin elektroindirgenmesi için olası bir mekanizma Eşitlik (2.20) ile (2.23) arasında belirtilmiştir [23], [32], [33], [36], [101]. Eşitlik (2.21) veya (2.22) genellikle elektron transfer prosesinde hız belirleyici basamak olarak yorumlanır:



## 2.4. Kalay ve Karbon-Bazlı Kompozit Malzemeler

### 2.4.1. Kalay

Kalay (Sn, stannum) atom numarası 50 olan, birincil olarak SnO<sub>2</sub> formunda olmak üzere yer kabuğunda en fazla bulunan 49. elementtir. Bu element, yer kabuğundaki magmatik kayalarda yaklaşık % 0,001 oranında bulunmakta olup bolluğu kobalt, nikel, bakır, seryum ve kurşun gibi teknik olarak yararlı elementlerle yaklaşık aynı büyüklüktedir. Kalay, gümüş-beyaz bir rengi olan ve indiyum gibi fazla kuvvet uygulanmadan kesilebilecek kadar yumuşak ve esnek bir metaldir. Kalay kolayca oksitlenmez ve yüzeyindeki SnO<sub>x</sub> filmi tarafından korunduğu için korozyona karşı dirençlidir ancak kuvvetli asitler, alkaliler ve asit tuzları korozyona neden olabilir. Kalay, periyodik tablonun 14. grubunda yer alan bir geçiş metalidir. Kalay, grup 14'teki komşularından germanyum (Ge) ve kurşuna (Pb) kimyasal bir benzerlik göstermekte olup +2 ve daha kararlı olan +4 olmak üzere iki ana oksidasyon durumuna sahiptir: Kalay, dünyada en fazla bulunan elementlerden biri olup 10 kararlı izotop ile periyodik tablodaki en fazla kararlı izotopa sahip elementtir [102]–[104].

Kalay allotropiktir, yani değişen sıcaklık ve basınç koşulları altında farklı kristal yapıları sahiptir. Kalayın iki allotropu vardır:  $\alpha$ -Sn ve  $\beta$ -Sn. Beyaz  $\beta$ -Sn, 7,31 gcm<sup>-3</sup> yoğunluğa sahip oda sıcaklığında kararlı bir tetragonal kristal yapıya sahip olmakla birlikte düşük sıcaklıklarda  $\alpha$ -Sn'ye dönüşür. Gri  $\alpha$ -Sn; 13,2 °C'nin altında soğutulduğunda kübik bir yapıya ve 5,77 gcm<sup>-3</sup> yoğunluğa sahip olur, aynı zamanda yarı iletken hale gelir.  $\alpha \rightarrow \beta$  tersine geçiş c eksenini boyunca yapısal bir bozulma içerir ve yüksek sıcaklık formunda yoğunluğun % 26 oranında artması açısından dikkat çekicidir [103].  $\beta$ -Sn eğer aşırı soğuk hava ile karşılaşırse gri  $\alpha$ -Sn formuna geri dönüşür işte bu probleme “kalay hastalığı” denir. Kalay pest olarak da adlandırılan bu  $\alpha$ -Sn ürünü yapısal olarak zayıftır, kolayca toz haline gelir ve kalay malzemenin parçalanmasına neden olur [105]. Kalayın temel özellikleri Tablo 2.4'te verilmiştir.

Kalay, elektronik ürünler ve sistemlerde kullanılan en yaygın malzemelerden biri olup düşük maliyetli bir elementtir. Kalay özellikle kurşun ile alaşım yapıldığında, oldukça iyi elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu nedenle, kalay yaygın olarak lehimlerde, devre kartları ve konnektörler için yüzey kaplaması olarak kullanılmaktadır: Bununla birlikte kalay teneke yapımında, kaplamacılıkta ve

kimyasal madde yapımında kullanılır. Otomotiv endüstrisinde de motor yataklarında, kaporta, radyatör, yağ ve hava filtrelerinde kullanılır. Uçak ve gemi endüstrisi ile elektrik ve elektronik sanayinde geniş bir kullanım alanı vardır [105]. Bu tez çalışması kapsamında ECO<sub>2</sub>RR prosesinde format/formik asit üretimi için oldukça seçici ve verimli bir metal olduğundan Sn-bazlı elektrotlar geliştirilmiştir.

Tablo 2.4: Kalay metalinin temel özellikleri.

Temel özellikleri	
Atom numarası	50
Element serisi	Zayıf metaller
Grup, periyot, blok	14, 5, p
Görünüş	Gümüşümsü gri
Kütle numarası	118,710 g/mol
Elektron dizilimi	Kr 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>
Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hali	katı
Yoğunluk	(beyaz) 7,265 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı hâldeki yoğunluğu	6,99 g/cm <sup>3</sup>
Ergime noktası	505,08 °K
Kaynama noktası	2875 °K
Isı kapasitesi	27,112 J/(mol·K)
Atom Özellikleri	
Kristal yapısı	Tetragonal
Yükseltgenme seviyeleri	(4+), (2+)
Elektronegatifliği	1,96 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	708,6 kJ/mol
Atom yarıçapı	145 pm
Kovalent yarıçapı	141 pm
Van der Waals yarıçapı	217 pm
Diğer Özellikleri	
Elektrik direnci	115 nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	66,8 W/(m·K)
Isıl genişleme	22,0 μm/(m·K) (25°C'de)

## 2.4.2. Karbon-Bazlı Nanomalzemeler

Karbon-bazlı nanomalzemeler, bir dizi farklı element ve diğer karbon-bazlı malzemelerle güçlü kovalent bağlar oluşturdukları, yüksek yoğunluk ve mukavemet ile yüksek korozyon direnci gibi mükemmel özellikler sergilediklerinden farklı uygulamalar için çeşitli malzemelerle birlikte kullanılabilir. Bu kompozit malzemelerin performansı, karbon malzemenin yapısal özellikleri ile ilgili olup bu

özellikler malzemenin boyutu, duvar/katman sayısı, yoğunluğu, fonksiyonel grupları vb. ile ilişkilidir. Karbon-bazlı malzemelerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması katalitik aktivitelerini büyük ölçüde artırmaktadır [106].

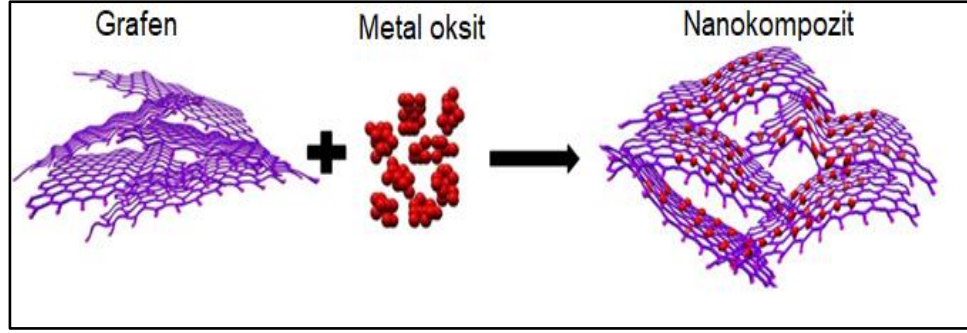
Grafen ve türevleri ile karbon nanotüpler (CNT) de dahil olmak üzere karbon-bazlı nanomalzemeler, hem verimli katalizörler hem de katalizör destek malzemeleri olarak kullanılabilirlerdir. Bu malzemeler arasında grafen ve türevleri son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir [107]–[111]. Bunun başlıca nedeni yeni katalizörler geliştirmek açısından grafenin diğer karbon allotroplarına göre birçok avantaja sahip olmasıdır. Öncelikle, grafen teorik olarak  $\sim 2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  gibi yüksek bir özgül yüzey alanına sahiptir. Bu değer, tek duvarlı CNT'lerin iki katı ve karbon siyahı ve aktif karbona göre ise çok daha yüksektir. Bu yapısal özellikleri grafeni bir destek materyali olarak potansiyel uygulamalar için oldukça cazip kılmaktadır. Ayrıca, konjuge yapısı katalitik reaksiyonda yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. İkinci olarak, özellikle kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen (CMG), büyük ölçekte grafit, grafit oksit ve türevleri kullanılarak nispeten düşük bir maliyetle elde edilebilir. Grafen oksit genellikle doğal grafit tozunun asidik ortamda çeşitli oksidanlarla oksitlenmesiyle elde edilen grafit oksidin pul pul dökülmesiyle sentezlenir. Grafit oksit sentezlemek için en yaygın olarak kullanılan yöntem ise Hummers ve Offeman tarafından geliştirilmiştir. Grafit oksit ve grafen oksit arasındaki fark, pulların toplam kalınlığıdır. 10 katın üzerindeki kalın malzemeler genellikle grafen değil grafit olarak kabul edilir. Üçüncü olarak, grafenin üstün elektron hareketliliği katalitik reaksiyonlar sırasında elektron transferini ve katalitik aktiviteyi artırmaktadır. Son olarak, grafen yüksek kimyasal, termal, optik ve elektrokimyasal stabiliteye sahiptir ve bu stabilitenin katalizörlerin ömrünü uzattığı düşünülmektedir [111], [112]. Sulu veya organik ortamlarda kararlı dispersiyonlar oluşturabilir ve fonksiyonel kompozitler oluşturmak üzere diğer nanomalzemelerle birlikte kullanılabilirler [113]. Bu nedenle, CMG'ler umut verici katalizörlerdir ve ayrıca yeni katalizörlerin geliştirilmesi için cazip bileşenlerdir. Özellikle, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi CMG'ler, kimyasal, elektrokimyasal veya optik reaksiyonlar için katalizör olarak veya metal, metal oksit, enzim veya diğer malzemelerle birlikte karbon-bazlı destek malzemeleri olarak sıklıkla kullanılmaktadır [111].

### 2.4.3. Grafen/GO/rGO ve Metal Oksit Nanokompozitler

Metal nanopartikülleri ile modifiye edilen grafen ve grafen oksit tabakaları son yıllarda üzerinde çalışılan popüler konulardandır. Genellikle metalik ve yarı iletken nanokümelerin grafen üzerine depozit edilmesiyle grafen ile belirli fonksiyonel parçacıkların birleşmesi, yeni hibrit yapının spesifik özellikler kazanmasını sağlamaktadır.

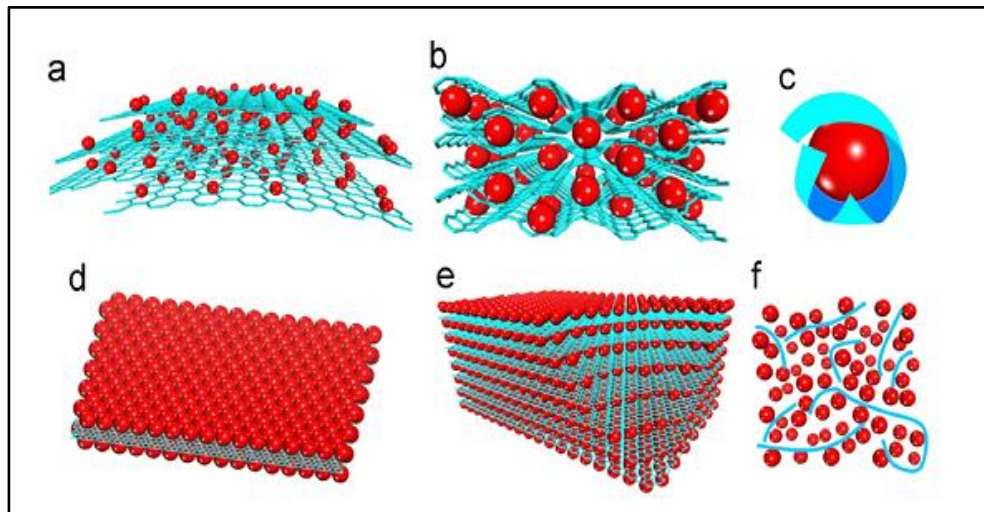
Asidik ve bazik ortamlarda geniş bir sıcaklık aralığında mükemmel kimyasal kararlılık göstermeleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle karbon-bazlı malzemeler, elektrokimyasal uygulamalarda elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Ancak birçok grafen elektrot tek bir tabaka olarak elde edilememekte ve elde edilen grafen tabakaları birçok kimyasal ve topolojik kusurlar içermektedir. Bu kusurları gidermek ve dezavantajların üstesinden gelmek için farklı gruplardaki malzemelerin en iyi özelliklerini bir arada toplamak ya da yeni bir özellik ortaya çıkarmak amacıyla bu malzemelerin birleştirilmesiyle kompozit malzemeler elde edilmektedir. Bu kapsamda son yıllarda, grafen ve metal oksitlerin tek başlarına sahip oldukları özellikleri artırmak için grafen-metal oksit kompozit malzemeler geliştirilmektedir.

Grafen temelli kompozitler yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve en önemlisi metal, metal oksit, nanopartiküller gibi inorganik malzemelerin grafen/GO yüzeyine tutturulabilmesi gibi avantajlara sahiptirler. Bu sayede daha iyi özellikler sergileyen yeni hibrit yapıların sentezlenebileceği öngörülmektedir. Geçiş metallere Au, Ag, Pd, Cu, Sn, Pb ve Zn gibi metaller ve bu metallerin oksitlerinin tek tabakaları ile modifiye edilen yüzeylerin, modifiye edilmemiş çıplak yüzeylerden farklı olarak daha avantajlı özellikler gösterdikleri bilinmektedir (Şekil 2.10) [114].



Şekil 2.10: Grafen/metal oksit nanokompozit sentezinin şematik gösterimi.

Sentezlenmek istenen grafen/metal oksit veya GO/metal oksit kompozitlerine ait yapısal modellemeler farklı şekillerde olabilmektedir (Şekil 2.11). Metal oksit parçacıkları grafen örgüsüne bağlanabilir veya grafen örgüsü tarafından sarılabilir (Şekil 2.11.a ve Şekil 2.11.b). Eğer metal oksit parçacığının etrafı grafen düzlemi tarafından çevrelenirse metal oksit parçacığı bu yapı içerisine hapsolmakta, böylece kapsül halinde bir şekil almaktadır (Şekil 2.11.c) ve yine iki metal oksit katmanının arasında tek bir tabaka grafen örgüsünün yer alması ile sandviç yapı olarak bilinen yapı elde edilebilmektedir (Şekil 2.11.d). Bu sandviç yapının kendi içinde tekrar edilmesi ile tabakalı model oluşturulmaktadır (Şekil 2.11.e). Grafen ve metal oksit parçacıklarının mekaniksel olarak karıştırılması ile kompozit yapılar da sentezlenebilmektedir (Şekil 2.11.f) [114].



Şekil 2.11: Grafen/GO-bazlı metal oksit nanokompozitlerin yapısal modellemesi.

Grafen/GO temelli kompozit malzemelerin sentezinde grafen; hem diğer bileşenlerin hareket edebileceği bir substrat ortamı hem de fonksiyonel bileşen ortamı sağlamaktadır. İletkenlik ve yüzey alanı olarak üstün grafen yapısı sayesinde elde edilen kompozit malzemede yük transferi, redoks reaksiyonu ve mekaniksel dayanıklılık sağlanmaktadır. Yüksek kalitede grafen/metal oksit veya GO/metal oksit sentezinde, çözelti ortamında karıştırma yöntemi, sol-jel yöntemi, kendi kendine biriken tabakalar yöntemi, hidrotermal/solvotermal yöntem ve elektrodepozisyon gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır.

İndirgenmiş grafen oksit ise (rGO) genellikle katı veya dispersiyon halindeki GO'nun indirgenmesiyle hazırlanır. Kimyasal indirgeme en yaygın kullanılan tekniktir. İndirgeyici ajanlar olarak hidrazin monohidrat, hidroiyodik asit, sodyum borohidrit, hidrokinon, sığır serum albümini ve C vitamini gibi çeşitli inorganik veya organik bileşikler kullanılmaktadır. rGO tabakaları, çok fazla konjuge alana ve daha fazla hidrofobik özelliğe sahiptir. Bu nedenle, güçlü p-istifleme ve hidrofobik etkileşimler nedeniyle genellikle düzensiz çökelti olarak toplanırlar. Kimyasal modifikasyonlar veya çözeltilerinin pH değerlerinin kontrol edilmesi, rGO tabakalarının dağılılabiliğini artırabilmektedir.

rGO/metal oksit-bazlı nanokompozitleri hazırlamak için hidrotermal [46]–[50], solvotermal [51], [52], termal indirgeme [44] gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. rGO aynı zamanda bu tez kapsamında da elde ettiğimiz şekilde elektrokimyasal olarak GO'in indirgenmesi [53]–[55] ile de elde edilebilmektedir. Elektrokimyasal yöntem; basit kullanımı, yüksek saflıkta ürün elde edilmesi ve boyut kontrolünün kolay olması nedeniyle nanoyapıların üretimi için tercih edilen kolay ve ucuz bir tekniktir [56]–[58].

## 2.5. CO<sub>2</sub>'nin İndirgenmesi İçin Kullanılan Katalizörler

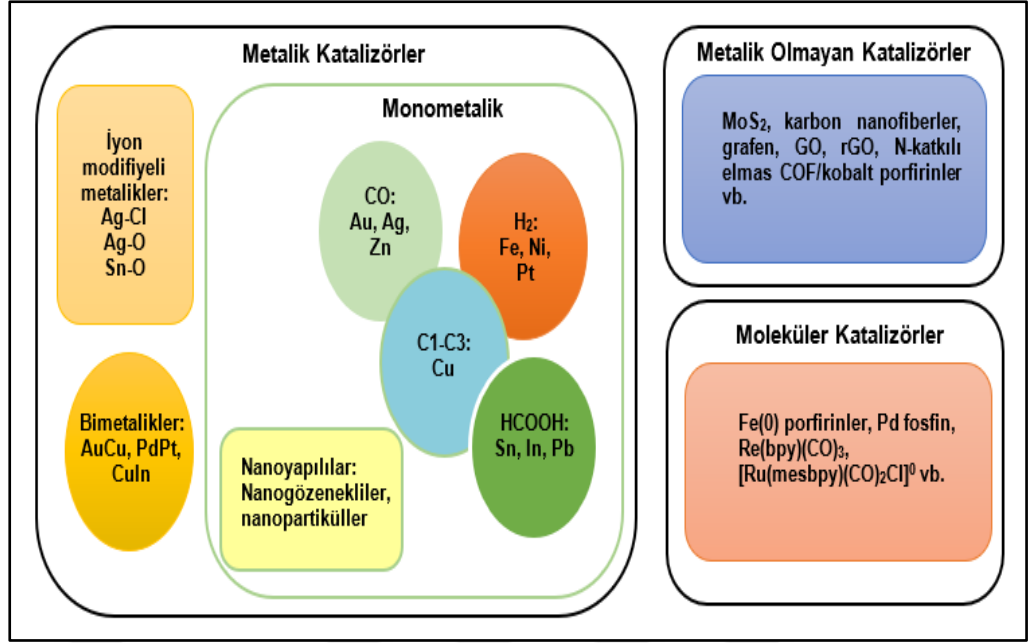
Değerli kimyasallara karşı yüksek seçiciliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesi, üzerinde sürekli çalışılan aktif bir araştırma konusudur. ECO<sub>2</sub>RR çoklu adsorplanmış ara maddeler içeren karmaşık ve çok aşamalı reaksiyonları içeren bir prosestir. Katalizatör, CO<sub>2</sub>'nin indirgenmesine izin veren reaktif alanlar sağlar. Böylece, çeşitli ürünler için reaksiyon mekanizmaları, CO<sub>2</sub>'nin elektrokatalitik indirgenmesi sırasında katalizör yüzeyinde reaktanların ve ara ürünlerin oluşmasına neden olur [76].

Son derece seçici bir şekilde CO<sub>2</sub>'den yüksek verimlilikle hidrokarbon üretebilen yeni katalizörlerin, bu alanda yeni fırsatlar yaratacağına inanılmaktadır. Elektrokatalizör olarak şimdiye kadar birçok farklı malzeme ile çalışmalar yapılmıştır. Araştırmacıların çoğu geçiş metallerine odaklanmış olup, monometalikler, bimetalik ve metalik olmayan katalizörler, geleceğe yönelik araştırmalar için potansiyel adaylardır. Nanoyapılı katalizörler ise, potansiyel atılımlar için bir başka umut verici alandır. Yoğun nanoyapılı katalizörler, sadece çok daha yüksek akım verimleri sağlamakla kalmaz, aynı zamanda, muadillerine kıyasla, daha fazla katalitik özellik sergileyebilmektedir. Mevcut katalizörler, metalik, metalik olmayan ve moleküler katalizörler olmak üzere üç gruba ayrılabilirler (Şekil 2.12) [38].

1980'lerin başlarından itibaren, bu alandaki ön araştırmalar, polikristal yapılı metal katalizörlerin katalitik aktivitelerinin incelenmesi yönünde olmuştur. Çünkü metaller yapısal olarak basit, kullanımları kolay ve sağlamdırlar, bu da onları temel çalışmalar için çekici hale getirmiştir [28]. Ancak metallerin iyi seçiciliklere ulaşabilmesi için çok düşük negatif potansiyeller gerektiğinden (-2,0 V vs. SCE civarında), saf polikristalin metal kullanımı gerçek ölçekteki uygulamalar için genellikle çok uygun değildir ve tercih edilmemektedir [115].

ECO<sub>2</sub>RR için kullanılan saf metal katalizörler birkaç farklı sınıfta incelenebilir. Karbonmonoksit; genellikle Pt, Ni, Fe, Al, Ga ve Ti gibi metaller üzerinde üretilmektedir. Sn, Pb, In ve Hg gibi metalleri içeren başka bir metal katalizör sınıfında birincil ECO<sub>2</sub>RR ürünü olarak format/formik asit üretilmektedir. Bu metal yüzeylerdeki indirgenme reaksiyonu karbon oksijen bağ kırılımı olmayan farklı bir mekanizma izlemektedir. Tüm monometalik katalizörler arasında Cu; CO, format, etanol ve etilen dahil olmak üzere geniş bir yelpazede hidrokarbon ve alkol ürünlerini üretmek için farklı bir katodik özelliğe sahiptir [86]. Özellikle geçiş metalleri, elektrokatalizörler arasında kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Saf metaller dışında, nanoyapılı metaller, iyon modifiye metaller, bimetalikler ve metalik olmayan malzemeler gibi katalizörler de bu alanda kullanılmaktadırlar (Şekil 2.12). Bu katalizörler, son zamanlarda CO<sub>2</sub> indirgenmesi için umut verici katalizörler olarak araştırılmakta, elektrokimyasal CO<sub>2</sub> dönüşümü açısından fırsatlar sunmaktadırlar [38].



Şekil 2.12: CO<sub>2</sub> indirgenmesinde kullanılan üç temel elektrokatalizör kategorisi.

Reaksiyon mekanizmalarını ve kinetiğini anlayabilmek için metal katalizörlerle ilgili (Pd, Pt, Ag, Au vb.) önemli araştırmalar devam etmektedir. Günümüzde yapılan araştırmalar, elektrokimyasal CO<sub>2</sub> indirgenme prosesinin verimliliğini arttırmak amacıyla yeni aktif katalitik yapıların araştırılmasına odaklanmıştır. Geometri, morfoloji ve katalizör boyutu CO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi sırasında ürün seçiciliği ve aktivite üzerinde önemli etkilere neden olabilmektedir. Bu kapsamda son yıllarda; nanomalzemeler (nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller vb.), nanoporoz filmler, hibrit metaller, oksit türevi metaller, heteroatomik karbon esaslı filmler, grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, fitalosiyenin, porfirinle modifiye edilmiş katalizörler vb. yeni kompozit katalizörler geliştirilmektedir [86].

### 2.5.1. SnO<sub>x</sub>-Bazlı Elektrotlar

Karbondioksitin, Pb, Hg, In, Cd ve Tl gibi metaller üzerinde indirgenmesiyle format/formik asit oluşumu gerçekleşmektedir ancak bu metaller oldukça toksik veya pahalıdır. Kalay ve kalay oksit elektrotlar ise toksik olmadıklarından, ucuz ve formik asit üretimi için yüksek seçiciliğe sahip olduklarından dolayı oldukça caziptirler ve CO<sub>2</sub>'nin format/formik aside elektrokimyasal olarak indirgenmesi için

çok iyi performans gösteren katot malzemeleri olarak geniş ölçüde rapor edilmişlerdir. Sn-bazlı elektrotlarla yapılan çalışmalarda Faraday veriminin (FE) katalizörün yapısı ve morfolojisine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir.

Kontrollü morfoloji ve kimyasal bileşimler ile kalay oksitlerin ( $\text{SnO}_x$ ) geliştirilmesi ilgi çeken bir araştırma konusudur. Kalay oksitlerin hazırlanmasında çoğunlukla hidrotermal ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Deniz kestanesi benzeri (urchin) yapıda  $\text{SnO}_2$  [116], hiyerarşik  $\text{SnO}_2$  mikroküreler [117] ve mercanimsı yapıda  $\text{SnO}_2$  [118] katalizörleri sentezlenmiş ve yapılan çalışmalarda bu elektrokatalizörlerin  $\text{CO}_2$  elektroindirgenmesi açısından iyi katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir [15]. Liu ve ark. deniz kestanesine benzer nanoyapılı  $\text{SnO}_2$  (180-5)'i hazırlamıştır.  $\text{SnCl}_2$  öncül (precursor) olacak şekilde  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $\text{NaOH}$ , Nafion çözeltileri, vb. dahil olmak üzere birçok katkı kimyasalı kullanılarak  $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saatte bu nanoyapılı elektrot elde edilmiştir. Bu elektrot üzerinde  $-1,0\text{ V}$  vs. SHE'ta  $\text{CO}_2$  indirgenerek % 62 Faraday verimi ile format üretimi gerçekleştirilmiştir [116]. Fu ve ark. öncü kimyasal olarak  $\text{SnCl}_4$  ve D-glikoz monohidratın kullanıldığı hidrotermal bir yöntem kullanarak hiyerarşik  $\text{SnO}_2$  mikroküreleri geliştirilmiştir. Bu katalizör, bir karbon kağıdı üzerine kaplanmış olup  $-1,7\text{ V}$  vs. SHE % 62 Faraday verimi ile format üretilmiştir [117].

Hidrotermal sentez sıcaklığının ve süresinin katalizör üzerindeki etkileri Li ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Li ve ark., öncü kimyasal olarak  $\text{SnCl}_2$  ile yanında  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , Nafion çözeltisi, izopropil alkol, katalizör mürekkebi, karbon kağıdı vb. ilave kimyasallar kullanarak hidrotermal yöntemle  $85\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4–12 saat ısı işlem sonucu bir  $\text{SnO}_x/\text{GDL}$  elektrot geliştirmiştir. Bu elektrot üzerinde yapılan  $\text{ECO}_2\text{RR}$  çalışmalarında  $-10\text{ mAcm}^{-2}$  akım yoğunluğu ile  $-1,6\text{ V}$  vs. SHE'ta % 87 oranında Faraday verimi elde etmişlerdir. Sonuçlar, hidrotermal reaksiyon sürelerinin katalizör morfolojisi üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermiştir [118]. Wu ve ark. öncü kimyasal olarak  $\text{SnCl}_2$  ile yanında heksametilentetramin (HMT), polietilen glikol 200 (PEG-200), üre, nitrik asit, aseton vb. katkıları kullanarak sıralı hidrotermal reaksiyon ve kalsine kristalizasyon ile hazırlanan  $\text{Sn}/\text{SnO}/\text{SnO}_2$  nanotabakalarını geliştirilmiştir. Bu elektrot üzerinde  $-0,9\text{ V}$  vs. SHE potansiyelde yüksek Faraday verimi (% 89,6) ile  $\text{HCOOH}$  üretilmiştir [119].

Bazı SnO<sub>x</sub>-bazlı elektrokatalizörler çökeltme yöntemleriyle hazırlanmıştır. Kopylar ve ark. homojen çökeltme yöntemiyle karbon destekli bir SnO<sub>2</sub> elektrokatalizörü sentezlemiştir. SnCl<sub>2</sub>-üre karışımına karbon eklendikten sonra 4 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 90 °C'de 4 saat süreyle gerçekleştirilen ısı işlem sonucu karbon yüzeyinde kalay oksit (SnO<sub>x</sub>) çökmesi sağlanmıştır. Gaz difüzyon elektrotlar kuru biriktirme tekniği ile hazırlanmış olup elektrot karbon destekli SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile dekore edilmiştir. Bu elektrot yüzeyinde % 75 Faraday verimi ile format üretilmiştir [120].

Bu çalışmalardan farklı olarak, Kumar ve ark. CO<sub>2</sub> elektroindirgenmesi için plazma teknolojisi ile birçok kimyasal ve yüksek miktarda enerji kullanarak SnO<sub>2</sub> gözenekli nanoteller geliştirmiş olup hazırladıkları elektrot üzerinde -0,8 V vs. SHE potansiyelde % 80 Faraday verimi ile format üretmiştir [121]. Teng ve ark. eriyik yeniden kristalleştirme yöntemiyle heteroyapılı Sn/SnO<sub>2</sub> nanopartikül elektrot hazırlamışlardır. SnCl<sub>2</sub> yanında NH<sub>4</sub>F, tris, etanol, nitrik asit, karbon vb. ilave kimyasallar kullanılarak üretilen Sn/SnO<sub>2</sub>@NC elektrot üzerinde -0,9 V vs. SHE potansiyelde % 83 Faraday verimi ile format üretilmiştir [122].

Hidrotermal ve kimyasal yöntemlerde, elektrotlar genellikle iki veya daha fazla adımda geliştirilmektedir. Elektrot hazırlama işlemleri ayrıntılı olarak incelendiğinde, yukarıda belirtilen çalışmalarda olduğu gibi hidrotermal ve kimyasal yöntemlerin, kullanılan büyük miktarda enerji ve kimyasallara eşlik eden karmaşık hazırlama prosedürlerine sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca çalışmaların çoğunda öncü kimyasal olarak SnCl<sub>2</sub> veya SnCl<sub>4</sub> kullanılmıştır. Hidrotermal ve kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında; elektrokimyasal yöntemler, daha az enerji ve kimyasal kullanımı dolayısıyla maliyet etkinliği, kullanım kolaylığı, taşınabilirlik ve bakım açısından daha avantajlıdır.

Örneğin, Fan ve ark. elektroçirme (electrospinning) yöntemiyle tüp yapılı (WIT) SnO<sub>2</sub> nanofiber yapılar sentezlemiştir. Bu çalışmada öncü kimyasal olarak SnCl<sub>2</sub>, katkı maddeleri olarak poli(vinilpirolidon) (PVP), etil alkol (EtOH), N-dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. WIT yapısı, kalsinasyon yoluyla elde edilmiş olup, hazırlanan bu elektrokatalizör ile -0,89 ile -1,29 V vs. SHE potansiyel aralığında % 90'ın üzerinde Faraday verimi ile HCOOH ve CO üretilmiştir [123]. Hu ve ark. 500 °C'de 1 saat ve 700 °C'de 3 saat tavlama ve sinterleme işlemleriyle elektroçirme yöntemi kullanarak bir Sn/SnO<sub>2</sub> gözenekli hollow-fiber (PHF) sentezlemiştir.

SnCl<sub>2</sub> yanında, polivinilpirolidon (PVP) ve N,N-dimetilformamid (DMF) kullanılan başlıca kimyasallardır. Sn/SnO<sub>2</sub> PHF elektrot ile yaklaşık -22,9 mAcm<sup>-2</sup>'lik önemli bir kısmi akım yoğunluğu elde edilmiş olup % 82,1 Faraday verimi ile format üretilmiştir [124].

Zhang ve ark. ECO<sub>2</sub>RR işlemi için Sn elektrot üzerindeki oksit tabakasının rolünü araştırmıştır. Sn plakaları öncelikle 120-180 °C sıcaklıklarda 3 saat tavlansmıştır, ikinci olarak, plakalar 2 molL<sup>-1</sup> HCl çözeltisinde -3,0 V'ta 5 dakika katodize edilmiştir. Oluşan bu elektrota E-Sn ismi verilmiştir. Daha sonra E-Sn yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturmak için 24 saat boyunca plakalar havaya maruz bırakılmış olup bu elektrot OE-Sn olarak adlandırılmıştır. OE-Sn elektrot üzerinde % 85 Faraday verimi ile format üretilmiştir ancak Sn plakasının aşındırılması (etching) işlemi sırasında zehirli klor gazının oluştuğunu bilmek önemlidir [125].

### **2.5.2. SnO<sub>x</sub>- ve Karbon-Bazlı Elektrotlar**

Bir elektrokatalizörün performansı sadece malzemeye değil aynı zamanda malzemenin morfolojisine de bağlıdır. Son zamanlarda, elektrokatalizörlerin oluşturulması için nanoteknoloji de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [20], [34]–[36]. Bazı çalışmalar, tüm atomların düz bir yüzey üzerine oturduğu polikristalin metal katalizörler ile karşılaştırıldığında nanoyapılı katalizörlerin daha fazla aktif yüzey alanı sağlayabildiği ve dikkate değer katalitik, elektronik ve mekanik özelliklere sahip olduğu keşfedilmiştir [37]. Nanokatalizörler üzerindeki aktif yüzey alanı, aktif yüzey noktalarının sayısına bağlı olarak katalitik performansın artmasına katkı sağlayabilir. Ayrıca nanoyapılı katalizörler, bir elektrolitteki ağır metal safsızlıklarına karşı artan bir tolerans göstererek CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesinin katalitik stabilitesini artırmaktadır. Nanoyapılı elektrokatalizörler, geniş yüzey alanları nedeniyle kontaminasyona veya safsızlıklara çok fazla uyum sağlayabilmekte ve böylece katalitik kararlılığı artırmaktadır [126].

ECO<sub>2</sub>RR ile üretilen ürün seçiciliğini ve etkinliğini artırmak için farklı tipte katalizörler kullanılabilir. Özellikle, maliyet etkinliği ve elektron iletme kabiliyeti nedeniyle, karbon-bazlı malzemeler enerji depolama ve dönüştürme uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda, çok yüksek miktarda yüzey alanı sağlama, elektron hareketliliğini ve reaksiyon aktivitesini

arttırması nedeniyle grafen-bazlı çeşitli nanokompozitler CO<sub>2</sub>'nin indirgenmesi çalışmaları için de kullanılmaya başlanmıştır. Metal ultra ince tabakalar, malzeme içerisinde sadece boşlukları doldurarak yer kaplamamakta, aynı zamanda bol miktarda yüzey atomu sağlayarak aktif bölgeler oluşturmakta olup verimli bir ECO<sub>2</sub>RR sağlamaktadır. Yani, grafen tabakaları arasında yeterli miktarda boşluk oluşmakta, böylelikle elektrolit grafenin derin matrisine serbestçe yayılabilmektedir. Bu durumda, CO<sub>2</sub> elektrolit içinde çözünerek grafen katmanları arasına yayılabilmekte ve eş zamanlı olarak oluşan ürünler serbestçe grafen tabakalarından dışarı taşınabilmektedirler. Böylece, grafenle desteklenmiş metal tabakaları daha gelişmiş bir elektrokatalitik aktivite ve stabilite göstermektedir. Bu kapsamda, grafen oksit (GO) ve onun indirgenmiş formu olan indirgenmiş grafen oksit (rGO), yüksek yüzey alanı ve fonksiyonel grupları nedeniyle son zamanlarda çok fazla dikkat çekmektedir [39]–[42]. Önceki çalışmalara göre, GO ve rGO, soy metal nanopartiküllerin reaksiyon kinetiğini, Faraday verimi ve tek başına tek bir katalizöre kıyasla seçiciliği daha da artırmaktadır. Bu durum GO ve rGO'nun elektron transfer kabiliyetine ve daha büyük elektroaktif yüzey alanına bağlanabilir [43], [44].

rGO/metal oksit-bazlı nanokompozitleri hazırlamak için hidrotermal [46]–[50], solvotermal [51], [52], termal indirgeme [44], elektrokimyasal [53]–[55] gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. Elektrokimyasal teknikler basit kullanımı, yüksek saflığı ve boyut kontrolünün kolay olması nedeniyle nanoyapıların üretimi için kolay ve ucuz bir tekniktir [56]–[58]. Sıcaklık, voltaj ve akım yoğunluğu gibi parametreler, elektrokatalizörün mikro yapısını belirleyebilmek için basitçe değiştirilebilir [59].

Sn-, SnO<sub>x</sub>- ve karbon-bazlı malzemelerin bir arada kullanıldığı elektrotlar üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır: Sn/karbon fiber [127], SnO/C [128], SnO<sub>x</sub>/karbon kağıt [25], SnO<sub>2</sub>/grafen [36] ve grafen içinde hapsedilmiş ultra ince metal katmanlar [31] vb. Puppin ve ark. hidrotermal yöntemlerle öncü kimyasal olarak SnCl<sub>2</sub> kullanarak SnO<sub>x</sub>-karbon fiber elektrot geliştirmişlerdir. SnO<sub>x</sub>-karbon fiber elektrot üzerinde -5,0 mAcm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda -1,7 V vs. SHE potansiyelde maksimum % 62 Faraday verimi ile format üretilmiş olup akım yoğunluğu ise -5,0 mAcm<sup>-2</sup> olarak kaydedilmiştir [127]. Gu ve ark. birlikte çökeltme ve ardından 400 °C'de piroliz işlemi ile karbon siyahı destekli bir SnO elektrot (SnO/C) hazırlamışlardır. SnCl<sub>2</sub> yanında Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HCl, KCl, HNO<sub>3</sub> ve karbon siyahı vb. birçok kimyasal kullanılmıştır. SnO/C elektrot üzerinde -0,86 V vs. SHE potansiyelde % 75 Faraday verimi le format

üretilmiştir [128]. An ve ark. Tek Kutuplu Darbeli Elektrodpozisyon (UPED) tekniği ile sodyum sitrat ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) çözeltisinde çözünmüş  $\text{SnCl}_2$  kullanarak sodyum bir  $\text{SnO}_x$ /karbon kağıt elektrokatalizörü geliştirmiştir. Bu elektrot üzerinde elde edilen maksimum HCOOH Faraday verimi; 0,1 M  $\text{CO}_2$ -doygun  $\text{KHCO}_3$  çözeltisinde -1,7 V vs. Ag/AgCl potansiyelde % 89'dur [25]. Zhang ve ark. hidrotermal bir yöntemle kalay oksit NP'leri sentezlemiş ve ardından  $\text{SnO}_2$  NP'leri grafene yüklemiştir. Nanokalay oksitli grafen desteği ile daha yüksek FE ve akım yoğunluğu elde edildiğini tespit etmişlerdir.  $\text{CO}_2$ -doygun sulu  $\text{NaHCO}_3$  çözeltisi içinde, format için maksimum Faraday verimi > % 93'e ulaşmış olup kaydedilen akım yoğunluğu  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$ 'nin üzerindedir [36]. Lei ve ark. grafen içine gömülmüş ultra ince metal katmanlardan oluşan bir malzeme modeli geliştirmiştir. Bu elektrokatalizör ile -1,8 V vs. SCE potansiyelde maksimum % 89 Faraday verimi elde etmişlerdir [31].

rGO, elektrokimyasal  $\text{CO}_2$  indirgenmesi için kullanılan nanoboyutlu katalizörler için umut verici bir malzeme olarak bilinmektedir [43], [44]. Eşsiz elektriksel ve fiziksel özellikleri sayesinde rGO, lityum-iyon piller, süper kapasitörler,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ve  $\text{NO}_2$  dedektörleri gibi malzemelerin geliştirilmesinde çeşitli elektroaktif malzemelerle birlikte destekleyici bir malzeme olarak kullanılmaktadır [45]–[47]. Ancak,  $\text{CO}_2$ 'nin Sn ve rGO-bazlı elektrotlar üzerinde elektrokimyasal indirgenmesi için şu ana kadar çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Tsujiguchi ve ark. indirgenmiş grafen oksidin (rGO) Sn/rGO kompozitleri üzerindeki etkilerini araştırmış olup Sn/rGO'nun  $\text{CO}_2$ 'yi adsorbe etme yeteneğinin, % 90'ın üzerinde Faraday verimiyle yaklaşık dört kat daha fazla olduğunu keşfetmiştir [44]. Li ve ark. 2 boyutlu bir  $\text{SnS}_2$ /rGO kompoziti geliştirerek bu elektrot üzerinde format üretimi için maksimum % 84,5 Faraday verimi ve  $13,9 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğu elde edilmiştir [55]. rGO destekli (Sn/rGO,  $\text{SnO}_2$ /rGO vb. kompozitleri) Sn katalizörlerinin, rGO destekleri olmayan Sn katalizörlerine göre daha elektroaktif/etkin olduğu bildirilmektedir. Bu durum, rGO desteğinin  $\text{CO}_2$  adsorpsiyon yeteneğini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermektedir [44], [129]. Sn- ve rGO-bazlı elektrotlar üzerinde  $\text{CO}_2$ 'nin formata elektroindirgenmesi hakkındaki çalışmalarını içeren literatür özeti Tablo 4.6'da verilmiştir.

## 2.6. Hedef İndirgenme Ürünü: Format/Formik Asit

Formik asit (FA), bir diğer adı metanoik asit olan, kimyasal formülü HCOOH olan en basit karboksilik asittir. Oda koşulları altında sıvı fazdadır. Ağırlıkça sadece % 4,34 H<sub>2</sub> içermesine rağmen, saf FA'nın yoğunluğu (1,22 gcm<sup>-3</sup>) yüksektir. Düşük toksisite ve yanıcılığa ek olarak depolamak ve taşımak için uygun bir üründür. Aslında, FA'nın ikincil yakıt olarak potansiyel kullanımı doğrudan formik asit yakıt hücrelerinde (DFAFC'ler) incelenmiştir, ancak elektrot zehirlenmesi problemleri nedeniyle uzun süreli kullanımı hala kısıtlı olmakla birlikte çalışmalar devam etmektedir [130]. Formik asitin temel özellikleri Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5: Formik asitin özellikleri.

Formik Asit: HCOOH	
Moleküler Ağırlık	46,03 g mol <sup>-1</sup>
Yoğunluk (20 °C)	1,22 g cm <sup>-3</sup>
Dielektrik Sabiti (20 °C)	57,9
Erime Noktası	8,4 °C
Kaynama Noktası	100,8 °C
pK <sub>a</sub>	3,75

Karbondioksitin indirgenmesi farklı reaksiyon basamakları boyunca ilerleyebildiğinden, en önemli unsur, CO<sub>2</sub> indirgenme ürününün ne olacağıdır. Karbendioksit indirgenme ürününün tercihi genellikle maliyete bağlıdır. Tablo 2.6'da karşılaştırma yapabilmek için, her bir ürün için tek önemli maliyet kaleminin elektrik olduğu varsayımıyla hareket edilmiş ve tahminler buna göre yapılmıştır (ABD'de kWh başına yaklaşık olarak 0,07 ABD doları). Tahmin edilen maliyetler, tartışmayı kolaylaştırmak için minimum fiyatları yansıtmaktadır. Gerçek maliyetlerin daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir [38].

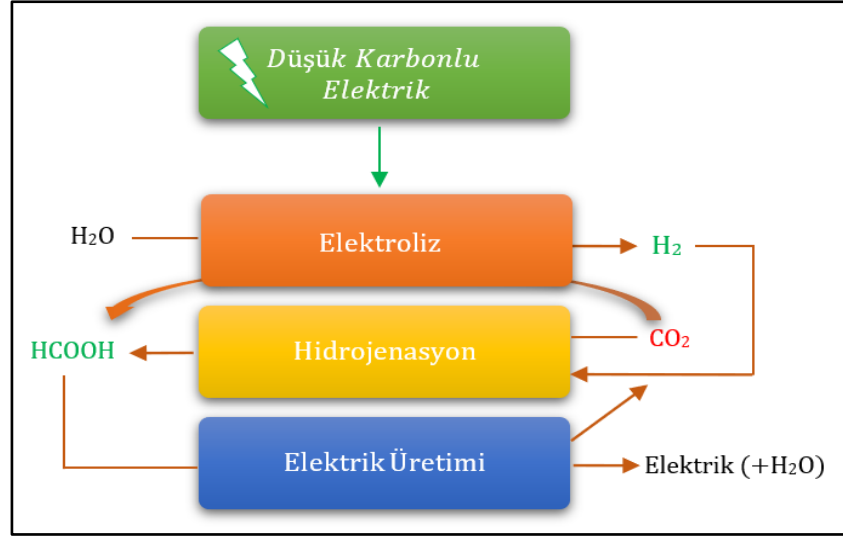
Tablo 2.6: Temel indirgenme ürünleri ile ilgili tahmini değerler.

Ürün	Her Bir Molekül Başına Transfer Olan Elektron Sayısı	Pazar değeri (\$/metrik ton)	Tahmini maliyet (\$/metrik ton)	En İyi Bilinen Katalizör
Sentez Gazı	2	25-90	376	Au, Ag, Zn
Karbon Monoksit	2	600	271	Au (% 95), Ag (% 92)
Formik Asit	2	1200-1600	163	Sn (% 80)
Formaldehit	4	3500	501	B-katkılı elmas (% 74)
Metanol	6	350	705	Cu (<% 5)
Metan	8	150-250	1880	Cu (% 55)
Etanol	12	700-1000	981	Cu (<% 5)
Etilen	12	950-1200	1611	Cu (<% 5)
Propanol	18	1800	1128	Cu (<% 5)

Tablo 2.6'daki basit analize dayanarak, mevcut elektrik fiyatları baz alındığında CO<sub>2</sub>'yi elektrokatalitik olarak metan, metanol, etanol veya etilene dönüştürmektense karbonmonoksit, formik asit, formaldehit ve propanol gibi piyasa değerleri nispeten daha yüksek kimyasallara dönüştürmek mantıklı görülmektedir. Ancak, bu ürünler aynı anda oluştuğunda ayırma maliyetlerini de ilave etmek gerekmektedir. Tablo 2.6 incelendiğinde formik asit üretimi için en fazla kullanılan katalizörün Sn olduğu görülmektedir. Karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesinde sorun oluşturabilen ana faktörler genellikle uygulanan yüksek elektrot potansiyelleri ve düşük ürün seçiciliğidir [28], [115]. Bu nedenle, mevcut araştırmalarda CO<sub>2</sub>'yi verimli ve seçici bir şekilde faydalı ürünlere indirgeyecek katalizörlerin geliştirilmesi gerekmekte ve bu durum zorlayıcı bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu kapsamda karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu elde edilen ürünler arasında formik asit, birçok faktör açısından dikkat çekmektedir. İlk olarak, karbondioksitin formik aside indirgenmesinin büyük ölçeklerde ekonomik olarak mümkün olduğu rapor edilmiştir [9]. Formik asit, CO<sub>2</sub> indirgenmesi ile üretilebilecek en yüksek katma değerli kimyasallardan biridir. Formik asitin fiyatı ton başına yaklaşık 1200-1600 \$'dır [17]. İkinci olarak; formik asit, doğal olarak mevcut olan en basit karboksilik asittir ve birçok endüstriyel alanda kullanılması nedeniyle bu kimyasala olan talep her geçen yıl büyük ölçüde artmaktadır. Global formik asit piyasası 2019 yılında 620 milyon dolara yaklaşmıştır [16].

Doğal antibakteriyel özelliklerinden dolayı tarımda koruyucu olarak önemli miktarda formik asit tüketimi (~% 35) mevcuttur. Formik asitin çiftliklerde hayvanların besinlerine eklenmesi, bakterilerin büyümesini büyük ölçüde azaltmakla birlikte, aynı zamanda fermantasyon sıcaklığını düşürerek fermantasyon işlemlerini de desteklemektedir. Endüstride formik asit yaygın olarak deri üretimi (~% 20), kauçuk üretimi (~% 10) ve tekstil boyamada kullanılır, çünkü herhangi bir kalıntı bırakmadan buharlaşabilmektedir. Üçüncü olarak, formik asitin yakıt hücreleri için iyi bir yakıt olabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda iyi bir hidrojen taşıyıcısı olarak da değerlendirilmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmış olup halihazırda devam etmekte olan birçok araştırma mevcuttur. Ayrıca, son yıllarda kaygan yollara geleneksel tuzlar yerine formatla müdahale etmenin daha etkili ve çevre dostu bir yöntem olduğu kanıtlandığından, İsviçre ve Avusturya gibi bazı ülkelerde bu yöntem uygulanmaktadır [17].

Mevcut durumda, formik asit üretimi için dört ticari geleneksel yöntem vardır: (1) metil formatın hidrolizi, (2) hidrokarbonların oksidasyonu, (3) formamitin hidrolizi ve (4) alkali formatların asitolizi. Formik asidi sentezlemek için kullanılan geleneksel metotlar kolay ve çevreci olarak nitelendirilmemektedir [131]. Bu nedenle, karbondioksitten formik aside elektrokimyasal dönüşüm ümit verici bir alternatif sentez yöntemi olarak görülmektedir. Daha önemlisi, bu sürdürülebilir proses, kullanılan elektriğin, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilmesi durumunda, CO<sub>2</sub> emisyonu azaltımına ciddi oranda katkı sağlayacaktır. Ancak, bu teknolojinin büyük ölçekli uygulamalarında birtakım engeller de vardır: (1) CO<sub>2</sub> yakalama, ayırma ve nakliye için gereken yüksek maliyet; (2) kimyasal veya elektrokimyasal indirgeme sırasında yüksek enerji tüketimi; (3) şu anda yatırımcılar için cazip olmayan küçük bir piyasa; ve (4) daha az sanayi katılımı. Karbondioksit azaltımı konusunda birçok zorluk olmasına rağmen, son yıllarda karşılaşılan çevresel ve enerji sorunlarının giderilmesi için bu teknik halen oldukça umut vadeden ve pratik bir çözüm olarak görülmektedir [14]. "Karbon-nötr formik asit ekonomisinin" gerçekleştirilebilmesi için, düşük karbonlu elektriğin depolanması ve kullanılmasına yönelik döngüyü tamamlamak üzere süreçlerin ilerletilmesi ve entegrasyonu son derece önemlidir (Şekil 2.13) [130].



Şekil 2.13: Formik asit kullanılarak düşük karbonlu enerjinin depolanması ve kullanılması.

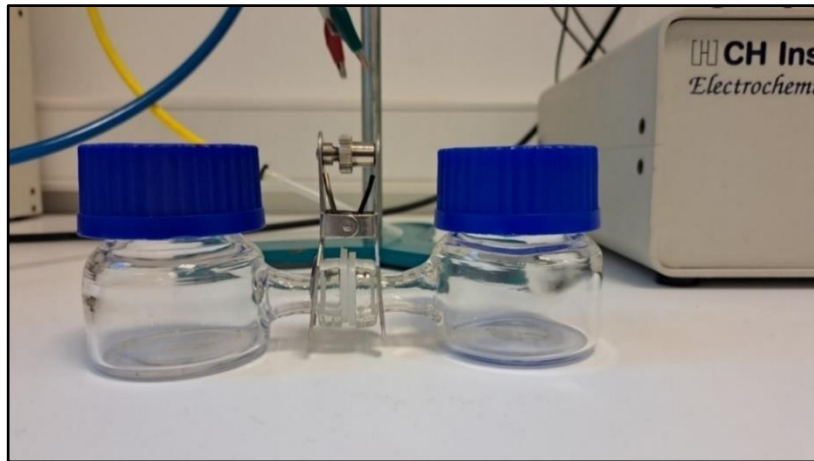
Formik asit, suyun elektrolizinden elde edilen yeşil H<sub>2</sub> kullanılarak katalitik CO<sub>2</sub> hidrojenasyon veya elektrokimyasal CO<sub>2</sub> indirgeme reaksiyonu ile üretilir. Bu kapsamda homojen, destekli ve heterojen katalizörler kullanılarak CO<sub>2</sub> hidrojenasyonunun geliştirilmesi ile birlikte katalizörler, elektrotlar, çözücüler, katkı maddeleri ve ECO<sub>2</sub>RR sistem tasarımına ilişkin çalışmalar derinleştirilmelidir [130].

### 3. MATERYAL VE METOT

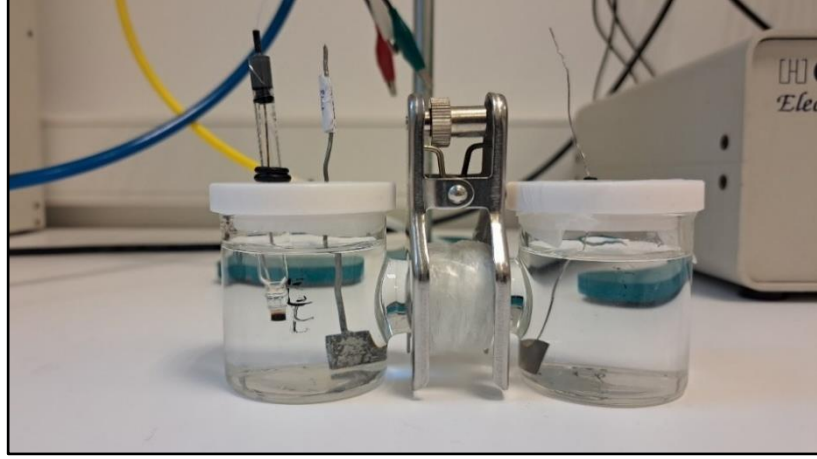
Bu tez çalışması kapsamında yalnızca elektrokimyasal yöntemler kullanılarak iki farklı tip elektrot geliştirilmiştir. Birinci tip, Sn plaka üzerinde  $\text{SnO}_x$  ince-film tabakasının oluşturulduğu Sn/ $\text{SnO}_x$  elektrottur. İkincisi ise Sn yüzeyinin kitosan-indirgenmiş grafen oksit (chi-rGO) tabakası ve  $\text{SnO}_2$  nanopartikülleriyle modifiye edildiği, daha kararlı bir morfoloji ve yüksek performansa sahip olan Sn/chi-rGO/ $\text{SnO}_2$  kompozit elektrottur.

#### 3.1. Elektrokimyasal Hücre Konfigürasyonu

Bu tez çalışmasında  $\text{CO}_2$  elektroindirgenme çalışmaları toplam hacmi 100 ml olan H-tipi bir bölünmüş kesikli bir elektrokimyasal hücre konfigürasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ön deneysel çalışmalar kapsamında bir adet H-tipi hücre yaptırılmış olup, hücrenin boyun kısmının oldukça uzun olması nedeniyle elektrotlar arasındaki mesafe uzun olduğundan istenilen akım yoğunluğu ve Faraday verimlerine ulaşamamıştır (Şekil 3.1). Bu kapsamda ideal boyutlarda yeni bir H-tipi hücre satın alınarak çalışmalara bu hücrede devam edilmiştir (Şekil 3.2). Şekil 3.3'te iki farklı H-tipi elektrokimyasal hücrenin boyun kısımlarına ait uzunlukların çok farklı olduğu görülmektedir. Şekil 3.4'te ise  $\text{ECO}_2\text{RR}$  için kullanılan deney sisteminin fotoğrafı verilmiştir.



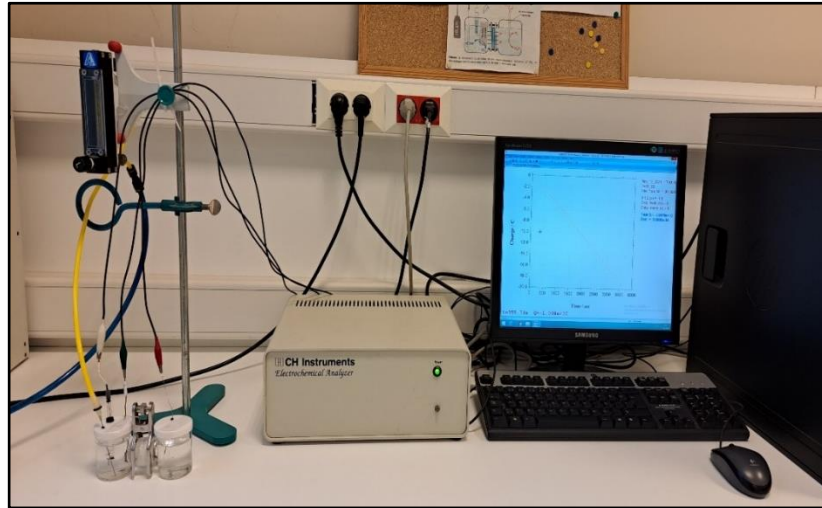
Şekil 3.1: Ön çalışmalar için kullanılan H-tipi hücrenin fotoğrafı.



Şekil 3.2: Tez çalışmaları kapsamında kullanılan H-tipi hücrenin fotoğrafı.



Şekil 3.3: İki farklı H-tipi elektrokimyasal hücrenin yukarıdan gösterimi.



Şekil 3.4: ECO<sub>2</sub>RR için kullanılan deney sisteminin fotoğrafı.

### 3.2. Karakterizasyon Çalışmaları ve Ürün Analizi

Bu tez çalışmasının en önemli aşamalarından biri elektrot yüzeyinin ayrıntılı olarak karakterize edilmesidir. Elektrotun mikro yapısı CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal dönüşümünde önemli bir rol oynamaktadır. İyi modifiye ve karakterize edilmiş bir elektrot/elektrokatalizör çok iyi performans sağlayabilmektedir. Elektrokimyasal indirgeme sırasında kalay-bazlı elektrot yüzeylerinde kalay oksit (SnO<sub>x</sub>) oluşumunun, reaksiyonun etkinliği ve seçiciliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Çünkü oluşturulan kalay oksit tabakası yüzey alanını ve elektrotun aktif yüzey alanını oldukça arttırmaktadır. Bu kapsamda elektrot yüzeyinin ayrıntılı olarak karakterize edilmesi çalışmanın en önemli aşamalarındandır.

Hazırlanan elektrotların morfolojileri bir taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL 30 SFEG marka) kullanılarak incelenmiş olup Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun kimyasal bileşiminin analizi SEM'e bağlı bir Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) kullanılarak yapılmıştır.

Elektrodepozisyondan sonra elektrokatalizör yüzeyindeki Sn'nin oksidasyon durumu, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile monokromatik Al Ka (1486,6 eV) yarım küre elektron analizörü ve 128 kanallı plaka dedektörü ile ultra yüksek vakum (UHV 8-10 mbar) altında analiz edilmiştir. XPS çalışmaları bir Al K x-ışını kaynağı ve bir yarı küresel enerji analizörü (SPECS PHOIBOS 150) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar, temiz bir altın folyodan alınan Au 4f<sub>7/2</sub> sinyali kullanılarak kalibre edilmiştir [EB (Au 4f<sub>7/2</sub>) = 84,0 eV]. Her bir çekirdek seviyesi spektrumunun XPS yoğunluğu, Shirley tipi bir arka planın çıkarılmasından sonra F 1s pik alanına normalize edilmiştir.

Hazırlanan Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrokatalizörlerin morfolojileri de SEM ve bağlı EDS cihazları ile karakterize edilmiştir. Elektrokatalizörlerin yüzeyindeki elementlerin bileşimi ve kimyasal durumu, XPS ile ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. 12 kV voltaj ve 6 mA akımda Al Ka radyasyonu (1486,6 eV) kullanılarak K-Alpha ekipmanı (XPS, Thermo Scientific) ile incelenmiştir. Yük dengeleme için elektron tabancası etkinleştirilmiştir. Ölçüm noktası boyutu 400 µm ve akım 4,2 mA olarak belirlenmiştir. Spektrumlar, temiz bir altın folyodan alınan Au 4f<sub>7/2</sub> sinyali kullanılarak kalibre edilmiştir. Sistemin basıncı, veri toplama süresi boyunca 5 × 10<sup>-10</sup> mbar'ın

altında tutulmuştur. XPS tarama verileri -10 ila 1350 eV arasında 1 eV tarama hızı ile 150 eV geçiş enerjisi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Sn/SnO<sub>x</sub> ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrokatalizörü ile yapılan CO<sub>2</sub> indirgeme deneylerinden sonra Faraday verimini doğru şekilde değerlendirmek amacıyla üretilen format iyonu tayini İyon Kromatografî cihazı (Shimadzu HIC-20A) ile yapılmıştır. Kolon, Shim-pack IC-SA2 (4.6mmφ×250mm) anyonik kolondur. Mobil faz olarak; 1 mLdk<sup>-1</sup>'lık akışta 12 mM NaHCO<sub>3</sub> ve 0,6 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 30 °C'dir. Format analizi için CO<sub>2</sub> indirgemesinden sonra katolit içerisinden 1 mL örnek alınmış olup 10 kat seyreltilmiş, ardından 0,22 µm filtre membran ile süzöldükten sonra IC cihazına verilmiştir.

Ortalama akım yoğunluğu ( $j_a$ ), toplam akımın elektrotun geometrik yüzey alanına (1 cm<sup>2</sup>) bölünmesi ile hesaplanmıştır. Format üretimine ait Faraday verimi, Eşitlik (3.1)'de ifade edilmiştir:

$$f = n_{format} nF/Q \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte;

$n_{format}$ ; üretilen formatın mol sayısını

$n$ ; CO<sub>2</sub>'den bir format molekülü oluşması için gerekli olan elektron sayısını ( $n=2$ )

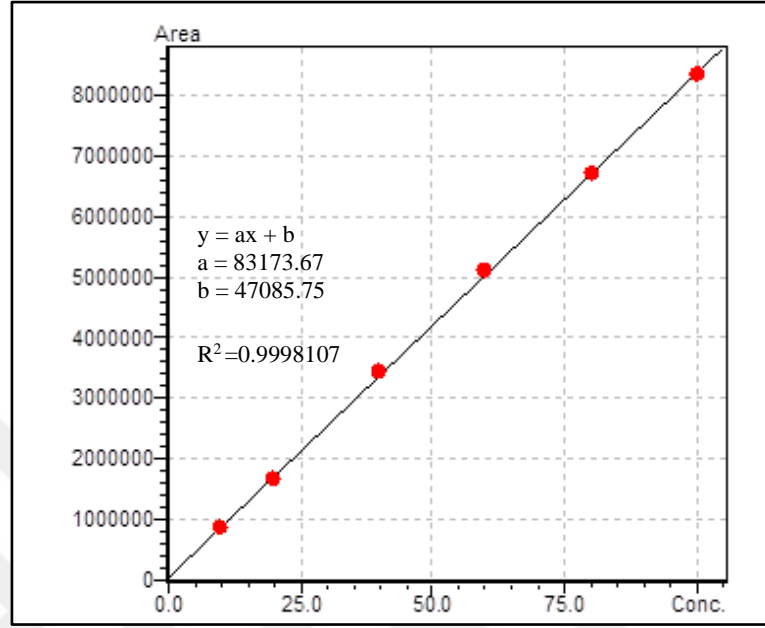
$F$ ; Faraday sabitini (96485 C/mol elektron)

$Q$ ; elektroliz sırasında elektrottan geçen toplam yükü ifade etmektedir [132].

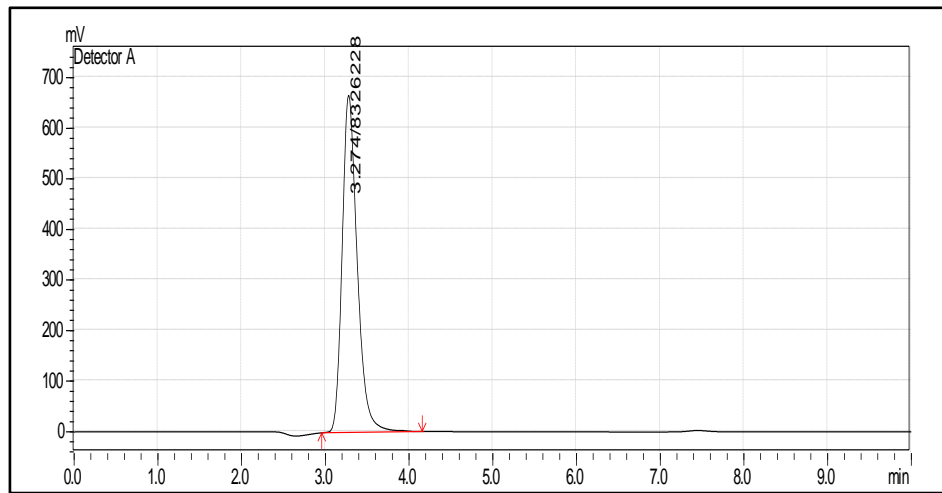
Formik asitin çözünürlük sabiti 298 K'de  $1,6 \times 10^{-4}$  M ( $pK_a = 3,8$ ) olduğundan pH=3'ün altında olduğunda formik asit oluşurken, daha yüksek pH değerlerinde format iyonu oluşmaktadır. Çalışma kapsamında elektrolit olarak kullanılacak olan KHCO<sub>3</sub> çözeltisinin pH'ı CO<sub>2</sub> ile doyurulduktan sonra yaklaşık 6,8 civarında olduğundan ürün format (HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) olarak IC cihazında tespit edilmiştir.

Elde edilen format iyonları iyon kromatografisi (Shimadzu HIC-20A) ile analiz edilmiştir. Kolon, 1 mLmin<sup>-1</sup> akış hızında mobil faz olarak 12 mM NaHCO<sub>3</sub> ve 0,6 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karışımı kullanan anyonik bir shim-pack IC-SA2 (4,6 mmΦ×250 mm) kolonuydu. Kolon sıcaklığı 30°C idi. Format analizi için, CO<sub>2</sub> indirgemesinden sonra hücreden 1 mL elektrolit alınmış, 10 kez seyreltilmiş ve ardından 0,22 µm filtre

membran ile filtrelenmiştir. Faraday verimi, harici standartlar kullanılarak standart bir eğri yöntemiyle IC sonuçlarından hesaplanmıştır (Şekil 3.5). Şekil 3.6’da IC ile tespit edilen format piki görülmektedir.

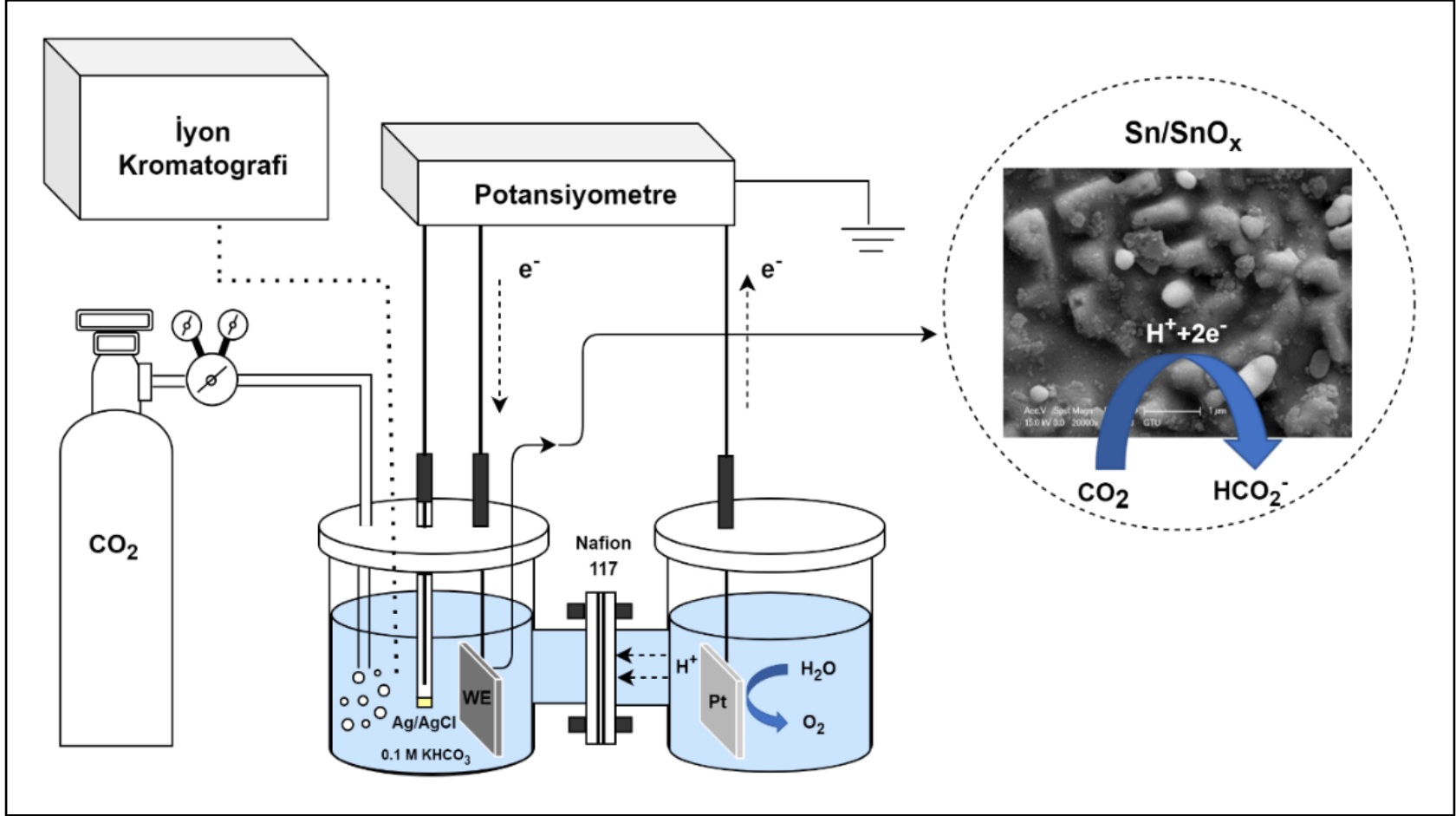


Şekil 3.5: Format tespiti için kullanılan IC kalibrasyon eğrisi.

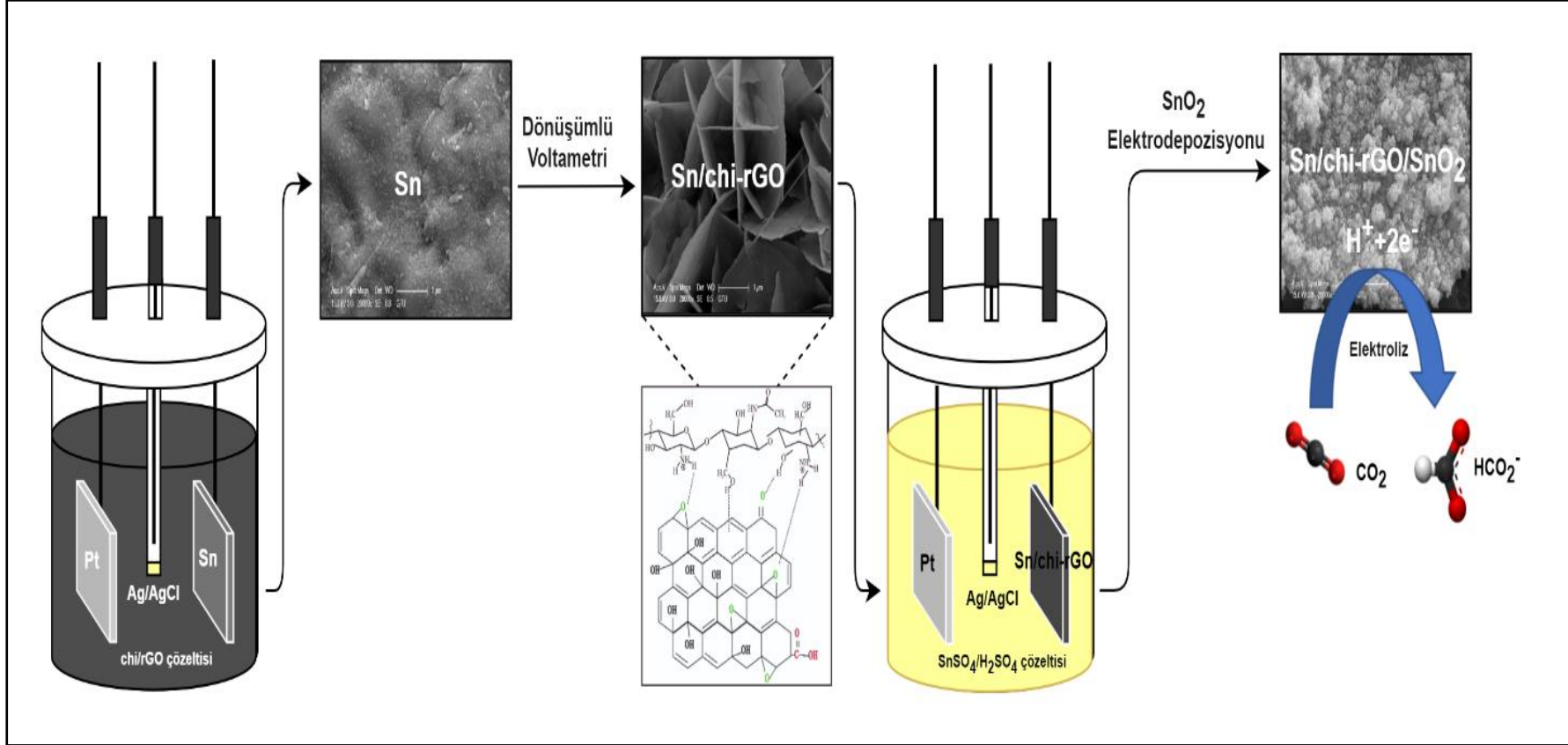


Şekil 3.6: IC ile tespit edilen format piki.

ECO<sub>2</sub>RR deney sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.7’de, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların hazırlanması için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi ise Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.7: ECO<sub>2</sub>RR deney sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 3.8: Sn/chirGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun hazırlanması için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi.

### 3.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Dönüşümlü Voltametri (CV), Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV), potansiyostatik elektrodepozisyon ve kontrollü katot potansiyelinde elektroliz çalışmaları, geleneksel üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal çalışmalarda, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl), karşıt elektrot olarak ise 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip Pt elektrot kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında tüm potansiyel değerler Ag/AgCl elektrota göre ifade edilmiştir. Tüm elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments 842B model potansiyometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrodepozisyon çalışmaları bölünmemiş bir elektrokimyasal hücrede, CO<sub>2</sub> elektroindirgenme çalışmaları ise toplam hacmi 100 ml olan H-tipi bir bölünmüş hücrede gerçekleştirilmiştir. Katot ve anot bölümleri Nafion 117® katyon değiştirici membran ile birbirinden ayrılmıştır. Ön deneysel çalışmalar kapsamında bir adet H-tipi hücre ticari bir yaptırılmış olup, hücrenin boyun kısmının oldukça uzun olması nedeniyle elektrotlar arasındaki mesafe uzun olduğundan istenilen akım yoğunluğu ve Faraday verimlerine ulaşılamamıştır (Şekil 3.3).

### 3.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerin dirençlerini ve yüzey hassasiyetlerini analiz etmede kullanılan çok etkili ve kullanışlı bir yöntemdir. Bir impedans spektrumundan, yüzeylerin, tabakaların veya membranların değişim ve difüzyon prosesleri ve karakterizasyonu hakkında bilgi sağlanır. İmpedans temelde, yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır.

Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı devrenin gösterdiği direnci ölçer ancak, ideal direncin sahip olduğu basit özelliklerin yanında impedansla, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift faz tabakası ve diğer devre elemanlarının değerleri, uygulanan alternatif akıma bağlı olarak belirlenebilmektedir. EIS, biyosensörlerde, metal kaplama çalışmalarında, biyolojik sistemlerde, ince organik film özelliklerinin tespitinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, yarı iletken ve

iletken elektrotlarda kullanılmaktadır. EIS, modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelenmesinde, özellikle ECO<sub>2</sub>RR'nin kinetik incelemelerinde kullanılan yöntemlerden biridir.

Tez çalışması kapsamında elektrot-elektrolit arayüzeyinde CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesine ait reaksiyon kinetiğinin karakterize edilebilmesi amacıyla EIS tekniği kullanılmıştır. EIS çalışmaları, ışık altında 0,1 molL<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş KHCO<sub>3</sub> sulu çözeltisi içinde 0,1 Hz ile 1 MHz frekans aralığında 5 mV AC voltaj ile açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Tüm EIS çalışmaları Gamry Interface, Model 1010 potansiyometre/galvanometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.5. Mekanistik Çalışmalar

Mekanistik çalışmalar, bir kimyasal reaksiyonun nasıl gerçekleştiğini ve reaksiyonun adım adım mekanizmasını anlamaya yönelik araştırmalardır. Bu çalışmalar, reaksiyonun hızını, ürün oluşumunu ve reaksiyon mekanizmasını etkileyen faktörleri belirlemeye çalışır, reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasına ve genellikle daha etkin ve seçici reaksiyonlar tasarlamaya yardımcı olur.

Elektrokimyasal reaksiyonların mekanistik çalışmaları için kullanılan yöntemlerden biri Tafel polarizasyon eğrileridir. Özellikle elektrokimyasal reaksiyonlarda, elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyonların mekanizmasını anlamak için Tafel polarizasyon eğrilerinden yararlanır. Bu yöntem, elektrot potansiyelini değiştirerek ve akım-voltaj (i-V) eğrilerini elde ederek elektrokimyasal reaksiyon hızını ve reaksiyon mekanizmasını anlamayı sağlar.

Tafel polarizasyon eğrilerinin analizi, özellikle metal elektrotlar üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların mekanistik anlamda incelenmesinde yaygın olarak kullanılır.

Bu çalışmada, ECO<sub>2</sub>RR sırasındaki kinetik davranışı anlamak ve reaksiyon mekanizmasını tahmin etmek için Sn ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların Tafel polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisindeki potansiyele karşı çizilen kısmi akım yoğunluğu grafiğinden türetilmiştir. Grafiklerinin doğrusal kısımları daha sonra Tafel denklemine uydurulmuştur:

$$\eta = b \log i + a \quad (3.2)$$

burada  $i$  akım yoğunluğu ve  $b$  Tafel eğimini ifade etmektedir [107].

Bu tez çalışması kapsamında geliştirilen elektrotların  $N_2$  ve  $CO_2$  doymun 0,1 M  $KHCO_3$  çözeltisi içinde Tafel polarizasyon eğrileri çizilerek gerekli değerlendirmeler yapılmıştır.

### 3.6. Sn/SnO<sub>x</sub> Elektrot Üzerinde ECO<sub>2</sub>RR

Tez çalışmasının bu kısmında, elektrokimyasal metotlar kullanılarak farklı aşamalardan oluşan 2 katmanlı bir Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu kapsamda öncelikle, saf Sn metali, gerekli temizleme işlemlerinden sonra herhangi bir ilave kimyasal kullanılmadan 0,01 M  $SnSO_4$  - 0,5 M  $H_2SO_4$  çözelti içerisinde asidik ortamda dört farklı sabit potansiyelde (-0,5 V; -0,6 V; -0,7 V; -0,8 V) 300 s  $SnO_x$  ince film tabakası ile kaplanmıştır. Daha sonra uygun elektrodpozisyon voltajı belirlenmiş olup en yüksek performansı gösteren elektrot ile (Sn/SnO<sub>x</sub>) dört farklı sabit potansiyelde (-1,4 V; -1,6 V; -1,8 V; -2,0 V) kontrollü potansiyel elektroliz yöntemi ile 100 dk süre ile  $CO_2$  indirgenerek format üretilmiştir.

#### 3.6.1. Kullanılan Materyal ve Kimyasallar

Potasyum bikarbonat ( $KHCO_3$ ), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve etanol Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Kalay (II) sülfat ( $SnSO_4 \geq 98\%$ ) and Nafion 117® sırasıyla Acros Organics ve Dupont'tan satın alınmıştır. Tüm bu kimyasallar analitik saflıktadır ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. Tüm sulu çözeltiler, distile su (18,2 M $\Omega$  cm, 25°C) ile hazırlanmıştır.

### 3.6.2. Elektrotların Hazırlanması

Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların hazırlanması için 1 cm<sup>2</sup> geometrik yüzey alanına sahip Sn plakaları (% 99,997, Soldex) kullanılmıştır. Sn metali, çubuk halinde ticari olarak satın alınmış olup preslenerek kesilmiştir. Deneylerden önce, Sn plakaları zımpara kağıtları (1000'lük, 1500'lük ve 2500'lük) ile zımparalanmış olup daha sonra bu metal yüzeyler 0,05 µm alümina süspansiyonu ile parlatılmıştır. Ardından Sn plakalar, yüzey safsızlıklarını gidermek amacıyla sırasıyla etanol ve distile su ile yıkanmıştır. Sn plakaların bir yüzeyi yalıtkan epoksi ile kaplanıp 1 gün bekletildikten sonra Sn plakalar, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ve distile su ile yıkandıktan sonra kurutulmuştur. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için, her bir Sn plaka sadece bir kez kullanılmıştır.

Elektrodepozisyon çalışmaları, çeşitli konsantrasyonlarda (0,005 M; 0,01 M ve 0,02 M) SnSO<sub>4</sub> içeren 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde gerçekleştirilmiş olup sonuçlar 0,01 M SnSO<sub>4</sub> içeren çözeltinin optimum konsantrasyon olduğunu göstermiştir. Elektrolit içerisinde herhangi bir ilave kimyasal kullanılmamıştır. Elektrolit, kalay (II) sülfatın (≥ 98%) önce distile su içerisinde çözünmesi, daha sonra içerisine gerekli miktarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (≥ 99,5%) ilave edilerek karıştırılması ile oda şartlarında hazırlanmış olup pH değeri yaklaşık 0,3 olarak ölçülmüştür. Çözeltiler her bir deney öncesinde taze olarak hazırlanmış olup yaklaşık 16 saat karıştırılmıştır. Deneylere başlamadan önce çözeltideki iyonlarının olası oksidasyonunu önlemek için çözeltilerden azot gazı geçirilmiştir.

Uygulanan elektrodepozisyon potansiyelleri -0,5 V; -0,6 V; -0,7 V ve -0,8 V olarak belirlenmiştir. Bu bölümde, -0,6 V'ta elektrodepozisyon yapılarak elde edilen elektrot Sn/SnO<sub>x</sub> olarak belirtilmiştir. Diğer elektrotlar elektrodepozisyon voltajları ile birlikte ayrıca belirtilmiştir. Optimum SnO<sub>x</sub> filmini incelemek için seçilen potansiyeller 300 s uygulanmıştır. Elektrotlar 30 dk distile su içerisinde bekletildikten sonra etüvde 24 saat 75°C'de tutulmuştur.

### 3.6.3. Elektroindirgenme Çalışmaları

Elektrodepozisyon potansiyelini belirlemek için bir dizi deney yapılmıştır. Bu amaçla, CO<sub>2</sub> elektroindirgenme deneylerinde çalışma elektrotları olarak Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar kullanılmıştır. İndirgenme deneyleri, CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> içerisinde -1,8 V'ta 60 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, en yüksek Faraday verimi elde edilen Sn/SnO<sub>x</sub> (-0,6 V) elektrotun katalitik aktivitesini daha iyi incelemek amacıyla dört farklı sabit potansiyelde (-1,4 V; -1,6 V; -1,8 V; -2,0 V) 100 dk süre ile elektroliz yapılarak CO<sub>2</sub> indirgenmiştir. Her bir elektrolizden önce elektrolit 30 mLdk<sup>-1</sup> akış hızında 30 dakika CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş olup elektroliz süresince 10 mLdk<sup>-1</sup> akış hızında sürekli olarak sisteme CO<sub>2</sub> gazı beslenmiştir. KHCO<sub>3</sub> çözeltisinin pH'ı, çözelti CO<sub>2</sub> ile doyurulduktan sonra yaklaşık 6,8 olarak ölçülmüştür. Tüm deneyler, oda sıcaklığında ve ortam basıncında gerçekleştirilmiştir.

### 3.7. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> Elektrot Üzerinde ECO<sub>2</sub>RR

Tez çalışmasının bu kısmında, düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntemle verimli CO<sub>2</sub> indirgeme için Sn- ve rGO-bazlı yeni bir elektrot yüzeyi elde etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal yöntemler kullanılarak yenilikçi Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotlar geliştirilmiştir. Çıplak bir Sn plakasının yüzeyi, daha kararlı bir kompozit yapı elde etmek için kitosan varlığında indirgenmiş bir grafen oksit tabakası ile modifiye edilmiştir. SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri, elektrokimyasal olarak aktif noktalar ve kanallar sağlamak için Sn/chi-rGO kompozit filmi üzerinde elektrodepozisyon yöntemiyle dekore edilmiştir. Elektrolit ortamında birçok farklı türde katkı maddesinin kullanılmasının gerekli olduğu bildirilen çalışmalarla [25], [124] karşılaştırıldığında, bu çalışmada gerçekleştirilen elektrodepozisyon deneyleri asitli bir ortamda herhangi bir katkı kimyasalı kullanılmadan yapılmıştır. CO<sub>2</sub> dönüşüm teknolojisinin ancak kendisinin düşük karbon ayak izine sahip olması durumunda gerçekten faydalı olabileceği açıktır. Bu açıdan bu dönüşümün daha az enerji ve malzeme girdisi ile yapılabilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, atık CO<sub>2</sub> akışlarından katma değerli ürünleri basit, uygun maliyetli ve çevre dostu bir şekilde üretmek için nanopartiküllerle modifiye edilmiş oldukça verimli bir elektrot elde geliştirilmesi amaçlanmıştır.

### 3.7.1. Kullanılan Materyal ve Kimyasallar

Potasyum bikarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), grafen oksit ( $2 \text{ mgmL}^{-1}$ , suda çözünmüş), kitosan (orta molekler ağırlık) ve etanol Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Kalay (II) sülfat ( $\text{SnSO}_4 \geq 98\%$ ) and Nafion 117® sırasıyla Acros Organics ve Dupont'tan satın alınmıştır. Tüm kimyasallar analitik saflıkta olduğundan daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Kitosan çözeltisi (% 2 w/v), kitosan taneciklerinin % 1'lik asetik asit çözeltisinde sonikatörde en az 8 saat çözülmesiyle hazırlanmış olup stabil bir çözelti elde edebilmek amacıyla 24 saat karıştırılmıştır. Tüm sulu çözeltiler, distile su ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) ile hazırlanmıştır.

### 3.7.2. Elektrotların Hazırlanması

Saf Sn plakası, öncelikle zımpara kağıtları (1000'lik, 1500'lük ve 2500'lük) ile parlatılmıştır. Daha sonra 0,5 mm alümina tozu ile mikro bez üzerinde polisaj işlemine devam edilmiştir. Sn plakası, ultrasonik banyoda 5 dakika boyunca etanol-distile su çözeltisinde tutulmuş olup ve modifikasyondan önce distile su ile durulanmıştır. Sn plakasının bir tarafı yalıtkan epoksi ile kaplanmış ve 24 saat oda şartlarında bekletilmiştir. Daha sonra Sn plaka 10 mL grafen oksit ( $0,5 \text{ mgmL}^{-1}$ ) – kitosan (% 2 w/v) çözeltisine daldırılmış ve 5 dk çözelti içerisinde bekletilmiştir. Kitosan (chi)-indirgenmiş grafen oksit (rGO) filmi, Sn plaka yüzeyinde +0,6 V ila -1,6 V aralığında,  $50 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 100 döngü boyunca dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile oluşturulmuştur. Elde edilen kompozit yapıdan safsızlıkları uzaklaştırmak için elektrot distile su ile yavaş ve dikkatlice yıkandıktan sonra elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için her Sn plakası yalnızca bir kez kullanılmıştır.

Çıplak Sn yüzeyini rGO ile kaplamak için ilk olarak damla döküm yöntemi uygulanmıştır. Sn plakası üzerinde rGO filmi oluşmasına rağmen, kararlı bir film oluşmamış ve elektrot yüzeyini tamamen kaplanmamıştır. Hem bu sorunun üstesinden gelmek hem de yapıya daha fazla fonksiyonel grup eklemek için destekleyici malzeme olarak doğal bir biyopolimer matris olan kitosan kullanılmaya karar verilmiştir. CV çalışmaları farklı konsantrasyonlarda GO çözeltisinde ( $0,25\text{-}1 \text{ mgmL}^{-1}$ ) - kitosan (%)

1 - 2 w/v) gerçekleştirilmiş olup sonuçlar grafen oksit ( $0,5 \text{ mgmL}^{-1}$ ) – kitosan (% 2 w/v) optimum konsantrasyon olduğunu göstermiştir.

Elektrot yüzeyi chi-rGO filmi ile modifiye edildikten sonra yüzeyindeki safsızlıkları uzaklaştırmak için elektrot 15 dakika distile suda bekletilmiştir. Daha sonra elektrot  $0,01 \text{ M SnSO}_4 - 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisine daldırılmış olup 20 dakika çözelti içinde bekletilmiştir.

Optimum  $\text{SnO}_2$  filmini elde etmek amacıyla  $\text{SnO}_2$  elektrodepozisyonu, 300, 600 ve 900 s olarak belirlenen 3 farklı süre için  $-0,6 \text{ V}$ 'da gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, 600 s elektrodepozisyon yapılarak elde edilen elektrot Sn/chi-rGO/ $\text{SnO}_2$  elektrotu ifade etmektedir. Diğer elektrotlar elektrodepozisyon süreleri (300 s ve 900 s) ile birlikte ayrıca belirtilmiştir. Hazırlanan elektrotlar 15 dakika boyunca damıtılmış suda bekletilmiş ve 24 saat boyunca  $75^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur.

Optimum elektrodepozisyon banyosu bileşimi,  $0,01 \text{ M SnSO}_4 - 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  sulu çözeltisi olarak belirlenmiştir. Elektrolit, önce  $\text{SnSO}_4$ 'ün distile suda çözülmesi, ardından gerekli miktarda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilavesi ile karıştırılarak oda koşullarında hazırlanmıştır. Elektrolitler, her elektrodepozisyon işleminden önce taze olarak hazırlanmış olup yaklaşık 16 saat karıştırılmıştır. İyonların olası oksidasyonunu önlemek için elektrolit içinden azot gazı geçirilmiştir.

### 3.7.3. Elektroindirgenme Çalışmaları

Elektroindirgenme deneyleri,  $\text{CO}_2$ -doygun  $0,1 \text{ M KHCO}_3$  içerisinde Sn/chi-rGO/ $\text{SnO}_2$  (300, 600, 900 s) elektrotlar üzerinde  $-1,8 \text{ V}$ 'ta 60 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Buna ilaveten, en yüksek Faraday verimi elde edilen Sn/chi-rGO/ $\text{SnO}_2$  (600 s) elektrotun katalitik aktivitesini daha iyi incelemek amacıyla beş farklı sabit potansiyelde ( $-1,6 \text{ V}$ ;  $-1,7 \text{ V}$ ;  $-1,8 \text{ V}$ ;  $-1,9 \text{ V}$ ;  $-2,0 \text{ V}$ ) 120 dk elektroliz yapılarak  $\text{CO}_2$  indirgenmiştir. Her bir elektrolizden önce elektrolit  $30 \text{ mLdk}^{-1}$  akış hızında 30 dakika süreyle  $\text{CO}_2$  ile doyurulmuştur.  $\text{KHCO}_3$  çözeltisinin pH'ı,  $\text{CO}_2$  ile doyurulduktan sonra yaklaşık 6,8 olarak ölçülmüştür. Ayrıca, elektroliz süresince  $10 \text{ mLdk}^{-1}$  akış hızında sürekli olarak sisteme  $\text{CO}_2$  gazı beslenmiştir. Tüm deneyler, oda sıcaklığında ve ortam basıncında gerçekleştirilmiştir.

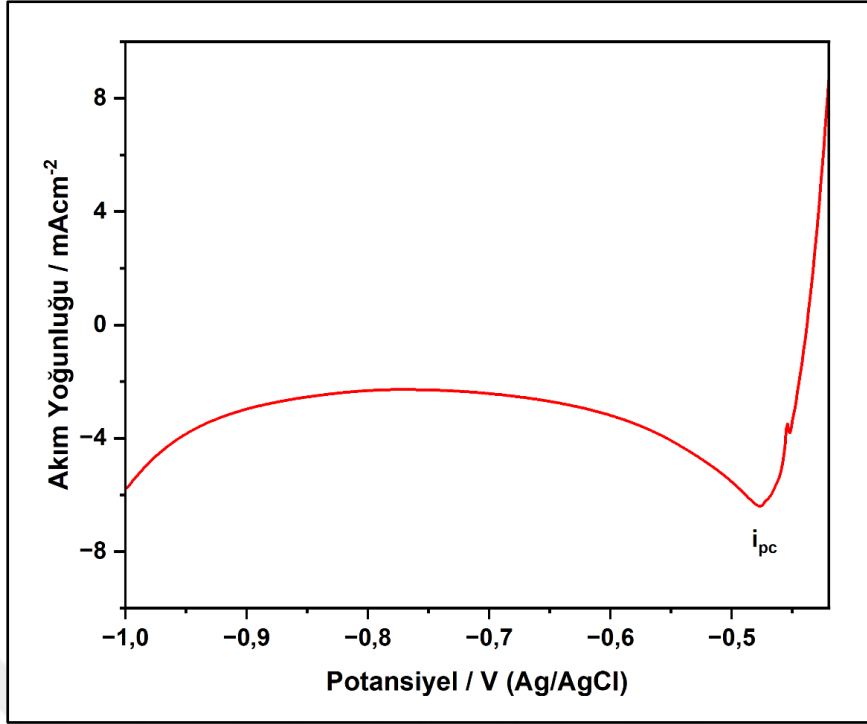
## 4. BULGULAR

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular bu kısımda sunulmuştur. İlk bölümde potansiyostatik elektrodepozisyon yöntemiyle elde edilen Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun ECO<sub>2</sub>RR performansı değerlendirilmiştir. Öncelikle, SnO<sub>x</sub> ince film tabakasının oluşumu sunulmuş olup Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların karakterizasyonu, ECSA hesaplama sonuçları değerlendirilmiş ve ECO<sub>2</sub>RR performansları incelenmiştir. Bu amaçla farklı sabit potansiyellerde kontrolü katot potansiyelinde elektroliz yapılmış olup Faraday verimleri ve akım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. İkinci bölümde ise grafen oksit ve kitosan kullanılarak elektrokimyasal yöntemlerle geliştirilen Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit hazırlanırken Sn metali üzerinde chi-rGO yapısının oluşumu gösterilmiş olup Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların karakterizasyonu ECSA hesaplama sonuçları değerlendirilmiş olup ECO<sub>2</sub>RR performansları incelenmiştir. Daha sonra her iki tip elektrot için reaksiyon mekanizmasını ve kinetik davranışı anlayabilmek amacıyla Tafel polarizasyon eğrileri çizilerek Tafel eğimleri incelenmiştir. Üçüncü bölümde, tez kapsamında geliştirilen elektrotların performansları karşılaştırılmış olup, son bölümde deney sonuçları literatürle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

### 4.1. Sn/SnO<sub>x</sub> Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar

#### 4.1.1. Sn/SnO<sub>x</sub> İnce Film Tabakasının Oluşumu

Sn plakası üzerinde 0,01 M SnSO<sub>4</sub> - 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde SnO<sub>x</sub> ince-film oluşumunun katodik polarizasyon eğrisi kaydedilmiş olup Şekil 4.1'de gösterilmektedir. LSV ölçümleri, 50 mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile 0,4 V ile -1,0 V arasında gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda hidrojen oluşumunu kinetik olarak baskılamak ve daha yüksek seçicilik elde etmek amacıyla Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 4.1: Saf Sn plakasının 0,01 M SnSO<sub>4</sub> - 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki doğrusal taramalı voltamogramı,  $v=50\text{mVs}^{-1}$ .

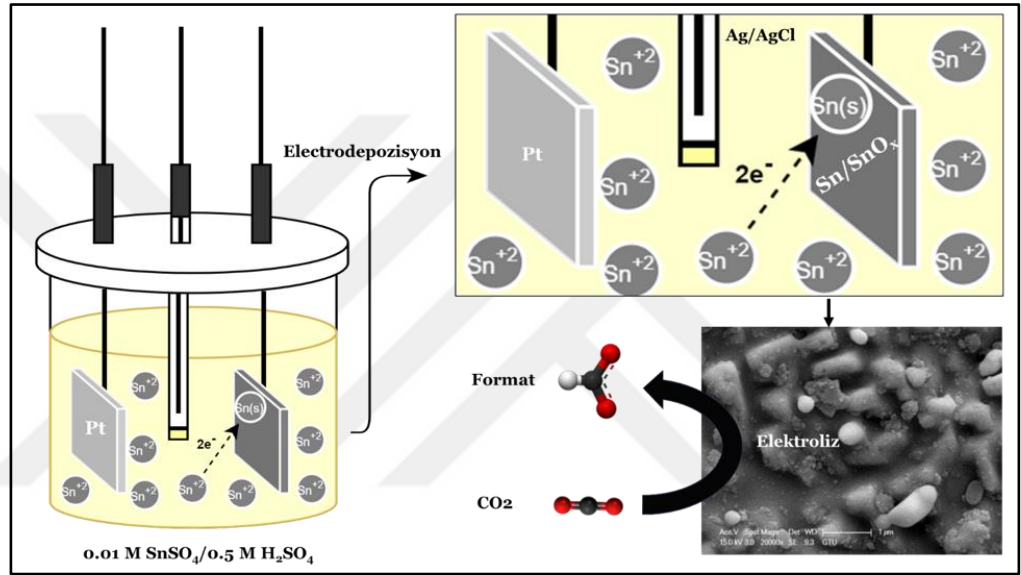
Negatif tarama sırasında gözlemlenen katodik indirgeme piki ( $i_{pc}$ ) yaklaşık -0,48 V civarındadır. Bu pik, katodik polarizasyon sırasında aşağıdaki reaksiyona göre oluşan metalik kalaya karşılık gelmektedir:



Katodik akım yoğunluğunda -0,8 V'den sonra bir artış gözlemlenmektedir. Bu artışın, ikincil bir reaksiyon olan HER (Hidrojen Oluşum Reaksiyonu) reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



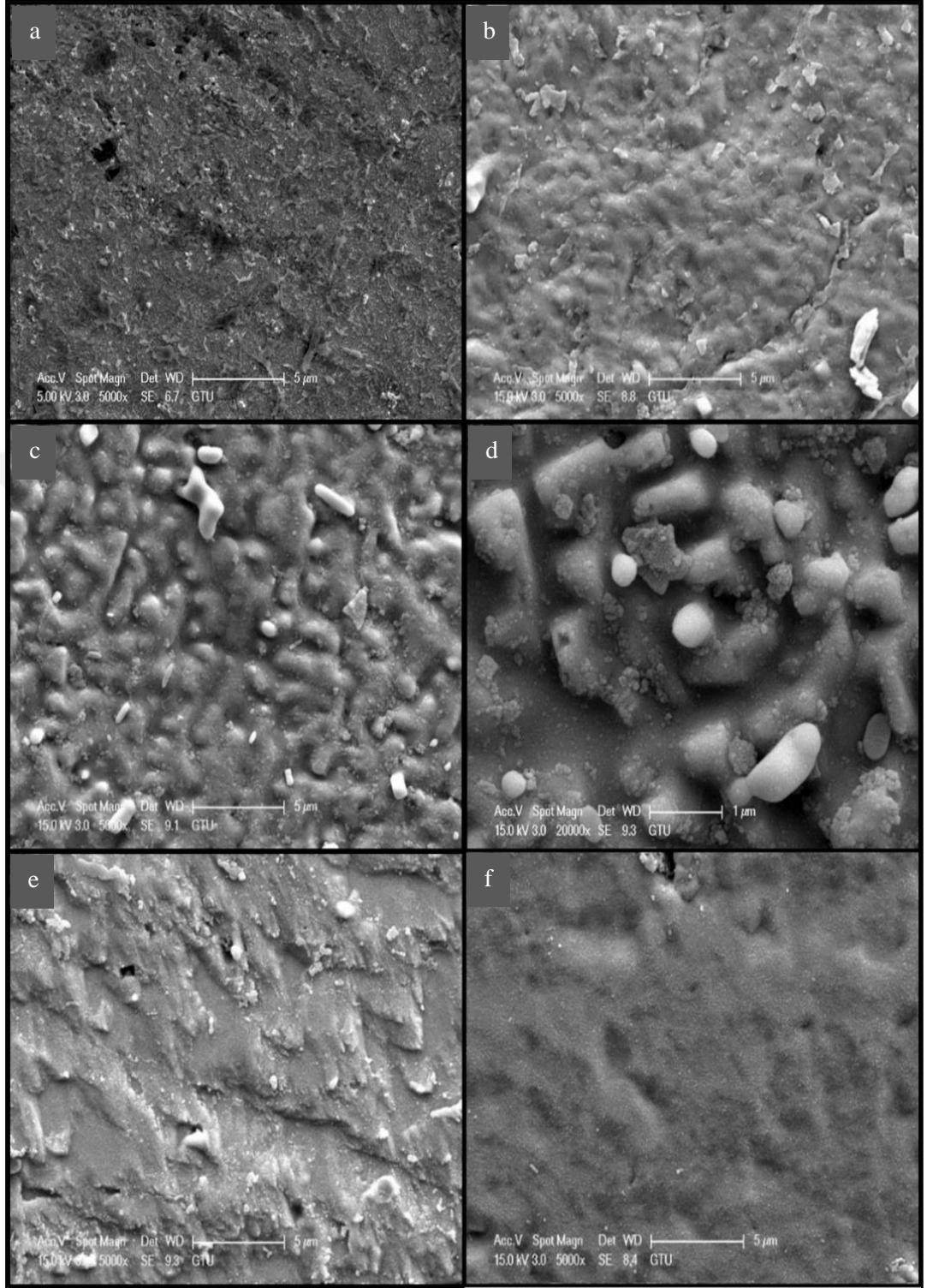
Elektrot yüzeyinde  $-0,8$  V'den sonra  $\text{Sn}^0$  biriktirilmesinin tamamlandığı düşünülmektedir [133]. Bu nedenle, elektrodepozisyon potansiyelleri  $-0,5$  V;  $-0,6$  V;  $-0,7$  V ve  $-0,8$  V olarak seçilmiştir. Sn metali, hava ile temas ettiğinde yüzeyinde kendiliğinden doğal bir  $\text{SnO}_x$  tabakası ( $\text{SnO}$  ve  $\text{SnO}_2$ ) oluştuğu bilinmektedir. Ancak, elektrodepozisyon tekniği ile  $\text{CO}_2$  indirgeme aktivitesini büyük ölçüde artıran  $\text{SnO}_x$  ince-film tabakası, Sn plakasının yüzeyinde rastgele değil, düzgün bir şekilde oluşturulmuştur [29], [33]. Şekil 4.2'de Sn metal plakası üzerinde  $\text{SnO}_x$  ince filmin oluşturulması gösterilmektedir.



Şekil 4.2: Sn metal plakası üzerinde  $\text{SnO}_x$  ince filmin oluşturulması.

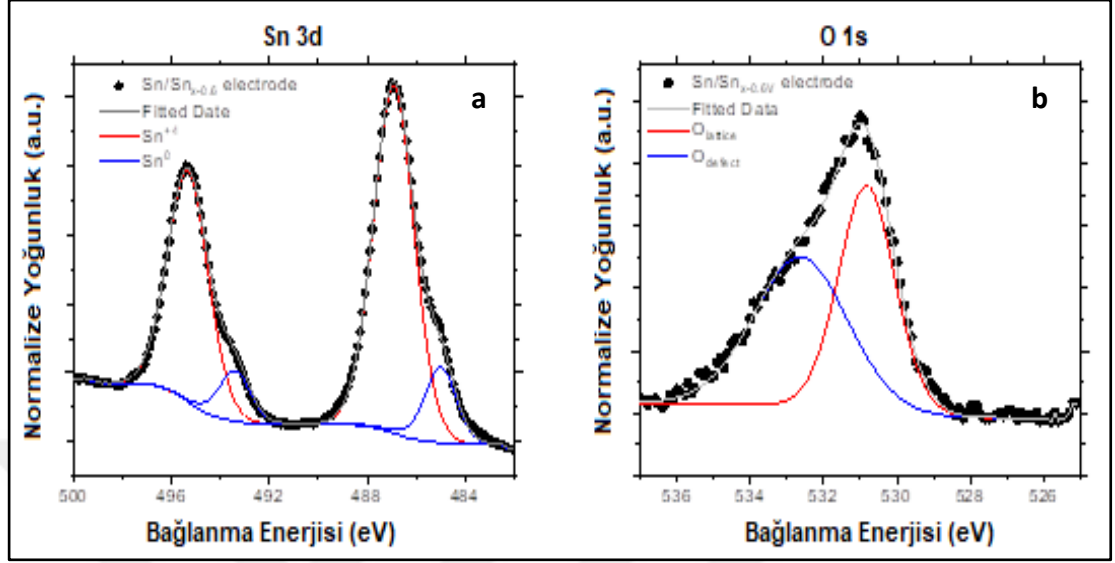
#### 4.1.2. $\text{Sn/SnO}_x$ Elektrotların Karakterizasyonu

Sn plaka ve  $\text{Sn/SnO}_x$  elektrotların morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Şekil 4.3.a, Sn plakasının yüzeyini gösterirken, Şekil 4.3.b, Şekil 4.3.c, Şekil 4.3.e, Şekil 4.3.f sırasıyla  $-0,5$  V;  $-0,6$  V;  $-0,7$  V ve  $-0,8$  V'ta elektrodepozisyon sonucu elde edilen elektrotların mikrografiklerini göstermektedir.  $\text{Sn/SnO}_x$  ( $-0,6$  V)'nin büyütülmüş görüntüsü ise Şekil 4.3.d'de gösterilmektedir. Yüzeyde  $\text{SnO}_x$  ince film oluşumu gözlenmekte ve diğer yüzeyler ile kıyaslandığında  $\text{Sn/SnO}_x$  ( $-0,6$  V) elektrot yüzeyinde çok sayıda nanopelet oluşumu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.3: SEM fotoğrafları a) Sn plaka b) Sn/SnO<sub>x</sub> (-0,5 V) c) Sn/SnO<sub>x</sub> (-0,6 V) d) Sn/SnO<sub>x</sub> (-0,7 V) e) Sn/SnO<sub>x</sub> (-0,6 V) büyütülmüş görüntüsü f) Sn/SnO<sub>x</sub> (-0,8 V).

Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun kimyasal durumu ve yüzey bileşimi XPS ile daha ayrıntılı olarak incelenmiş olup sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4: Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotta a) Sn 3d ve b) O 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları.

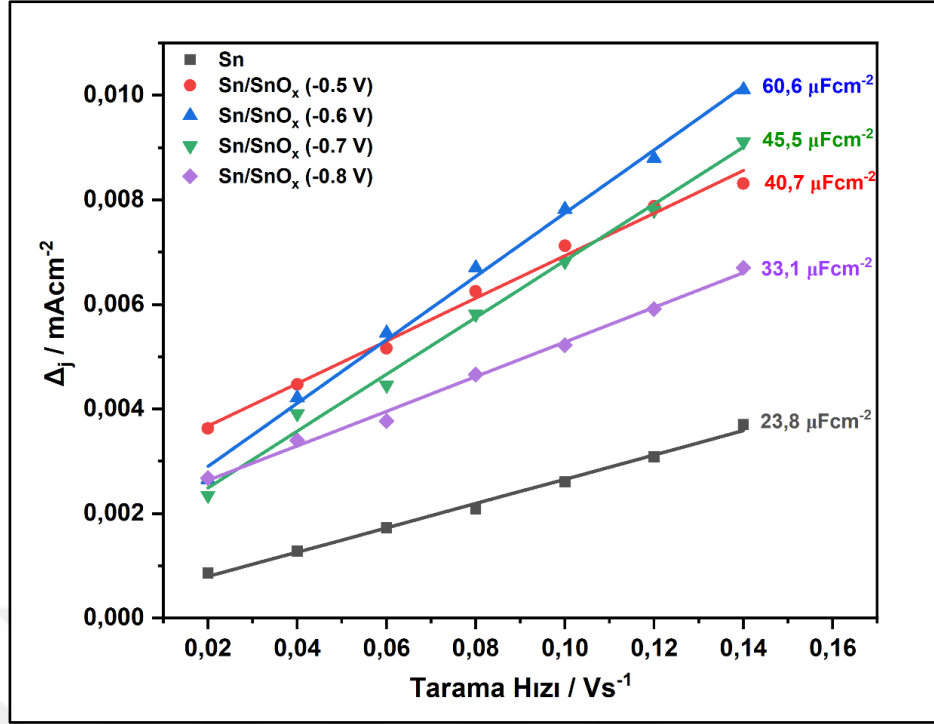
Tam araştırma spektrumu yalnızca Sn, O ve C elementlerinden gelen pikleri temsil eder (burada gösterilmemiştir). Şekil 4.4, Sn/SnO<sub>x</sub> elektrottaki Sn 3d ve O 1s bölgelerinin XPS spektrumlarını temsil etmektedir. Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot için Sn metalik yüzeye kıyasla (metalik Sn için literatür değeri 485,0 eV'dir [134]). Sn 3d spektrumu, kationun daha yüksek elektronegatifliği nedeniyle daha yüksek bağlanma enerjisine doğru kaymaktadır [135]. XPS ölçümleri sonucunda elde edilen pikler, Gaussian-Lorentzian karışım fonksiyonuna uydurulmuştur. Şekil 4.4.a, Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun Sn 3d<sub>3/2</sub> ve Sn 3d<sub>5/2</sub> pikleri iki spin-yörünge çiftine ayrıştırılmıştır: düşük enerjideki daha küçük pikler (yaklaşık 484,95 eV ve 493,35 eV) Sn<sup>0</sup>'a karşılık gelirken, yaklaşık 486,9 eV ve 495,3 eV'deki baskın pikler Sn<sup>+4</sup>'e atfedilmektedir [136], [137]. Metalik bileşenin yüksek bağlanma enerjisi tarafındaki asimetric kuyruk, Fermi enerji seviyesi boyunca sürekli dağılımı nedeniyle dikkate alınmıştır [134]. Hassasiyet faktörleri ile düzeltmeler yapıldıktan sonra XPS entegre yoğunluklarından elde edilen Sn<sup>+4</sup> ve Sn<sup>0</sup> atomik oranları sırasıyla yaklaşık % 85 ve % 15 olarak hesaplanmış olup bu değerler yüzeyde oluşan ince-filmin metalik Sn özelliklerinden daha fazla oksitlenmiş Sn içerdiğini göstermektedir. Şekil 4.4.b, dekonvolüsyon analizi ile O 1s bölgesinin XPS spektrumunu göstermektedir. 529,7 eV civarındaki yoğun pik kalay okside (SnO<sub>2</sub>)

atfedilmekte olup daha yüksek bağlanma enerjisindeki omuz piki kusurlara (oksijen boşlukları) karşılık gelmektedir.  $[Sn^{+4}]/[O]$  atomik oranı 0,56 olarak tahmin edilmiş olup bu değer  $SnO_2$  için stokiyometrik değer olan 0,5'e yakındır.

### 4.1.3. Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanının Hesaplanması

Sn plaka ve  $Sn/SnO_x$  elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA), dönüşümlü voltamogramlardan (CV'ler) sistemin çift katmanlı kapasitansı ( $C_{dl}$ ) belirlenerek tahmin edilmiştir. ECSA,  $N_2$ -doygun 0,1 M  $KHCO_3$  çözeltisi içinde Faradaik olmayan bölgede (-0,4 V ila -0,6 V) 20, 40, 60, 80, 100, 120 ve 140  $mVs^{-1}$  tarama hızlarında elde edilen CV eğrilerinden tahmin edilen  $C_{dl}$  ile orantılıdır. Her katalizörün ECSA'sı;  $ECSA = C_{dl}/C_s$  eşitliğine göre hesaplanmıştır ( $C_s$ = Spesifik kapasitans). CV eğrilerine bağlı olarak,  $\Delta i/2$  ( $\Delta i = [i_a - i_c]$ ) grafikleri tarama hızının bir fonksiyonu olarak çizilebilir ve oluşan grafiğin doğrusal eğimi  $C_{dl}$ 'yi vermektedir [62], [138].

Şekil 4.5'te Sn elektrotun hesaplanan çift katmanlı kapasitansının yalnızca 23,8  $\mu Fcm^{-2}$  olduğu görülmektedir. Dikkat çekici bir şekilde,  $Sn/SnO_x$  elektrotun kapasitansı ise, aynı koşullar altında Sn plakadan 2,5 kat büyük olup 60,6  $\mu Fcm^{-2}$ 'dir. Ayrıca, sırasıyla -0,7 V; -0,5 V ve -0,8 V'ta elektrodpozisyonla elde edilen  $Sn/SnO_x$  elektrotların  $C_{dl}$  değerleri sırasıyla 45,5; 40,7 ve 33,1  $\mu Fcm^{-2}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5: Sn ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların N<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisindeki çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri.

Elektrokatalizörlerin çift katmanlı kapasitans değerleri, Sn ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar için elektrotun geometrik alanı göz önünde bulundurularak sırasıyla 0,0238 ve 0,0606 mF olarak hesaplanmıştır. Elektrokatalizörlerin gerçek elektrokimyasal yüzey alanının doğru şekilde belirlenmesi zor olduğundan, alkali ortamda C<sub>s</sub> değerinin 0,022 ile 0,130 mFcm<sup>-2</sup> arasında olduğu raporlanmıştır. Bu çalışmadaki C<sub>s</sub> değeri, daha önceki çalışmalara dayanılarak 0,029 mFcm<sup>-2</sup> olarak belirlenmiştir [138], [139]. Buna karşılık gelen ECSA değerleri, Sn ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar için sırasıyla 0,82 cm<sup>2</sup> ve 2,08 cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmış olup ve elektrokimyasal aktif yüzey alanının elektrodepozisyon yoluyla önemli ölçüde artırıldığı doğrulanmıştır. Sırasıyla -0,7 V, -0,5 V ve -0,8 V'ta elektrodepozisyon ile elde edilen Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar için hesaplanan ECSA değerleri ise sırasıyla 1,57; 1,40 ve 1,14 cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır.

#### 4.1.4. CO<sub>2</sub> İndirgeme Performansının Değerlendirilmesi

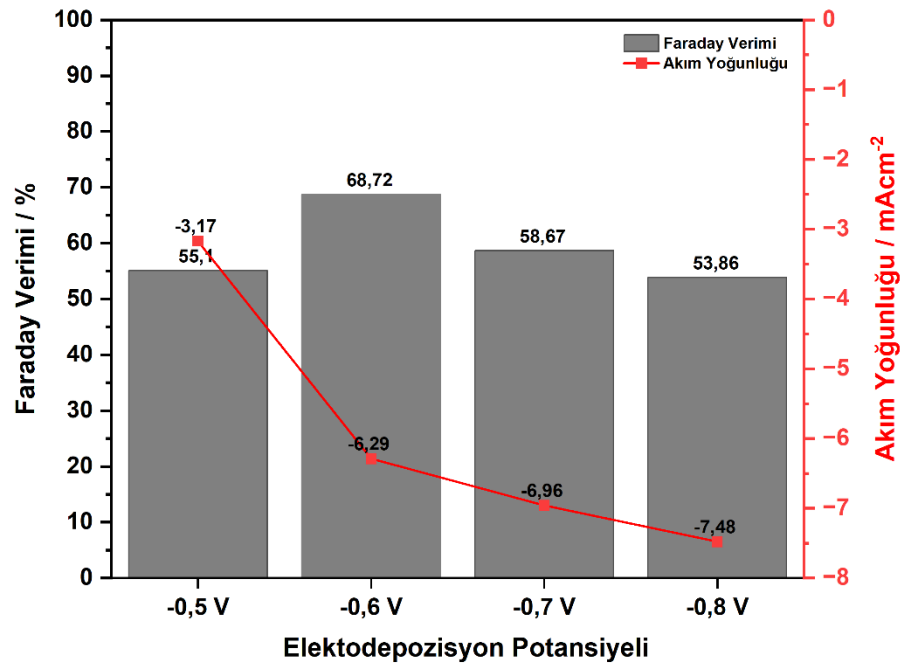
Birçok laboratuvar çalışmasında CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi için H-tipi hücre sistemleri kullanılmaktadır. Bu tür hücre sistemleri karbondioksit dönüşümünün yüksek verimlilikte gerçekleşmesine izin vermekte olup özellikle büyük ölçekli uygulamalar için tercih edilmektedir. H-tipi hücreler ile formik asit yüksek verimlilikte üretilebilmekte ve katalizör olarak Sn-bazlı elektrotlar kullanıldığında HER reaksiyonu baskılanabilmektedir [19], [24], [25], [32]. Bu hücrelerde, katot ve anot bölümleri mevcut olup bu bölmeler, iyon değiştirici membranlar (Nafion 115, Nafion 117 vb.) ile ayrılmaktadır. Bu şekilde, formik asitin yeniden oksitlenmesi sorunu yüksek oranda geciktirilmekte ancak Nafion membranlar formik asitin difüzyonunu tamamen durduramadığından bu sorun tamamen çözülememektedir.

Bu tez çalışmasında, karşıt elektrot üzerindeki formik asit oksidasyonunu mümkün olduğunca engellemek ve daha yüksek oranda format üretilebilmek amacıyla elektroliz deneylerinde H-tipi bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalarda -1,8 V (vs. Ag/AgCl) sulu çözeltilerde verimli format üretimi için uygun bir elektroliz potansiyeli olarak rapor edilmiştir [125], [132], [140]–[143]. Bu kapsamda, kontrollü potansiyel elektroliz deneyleri, CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,1 molL<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar üzerinde -1,8 V (vs. Ag/AgCl)'ta 60 dk süresince gerçekleştirilmiştir. Elektrolit ortamında üretilen format konsantrasyonu, Faraday verimi ve ortalama akım yoğunluğu değerleri Tablo 4.1 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.1: Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içinde -1,8 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonuçları.

Elektrot	Toplam Coulomb (C)	Format Konsantrasyonu (mgL <sup>-1</sup> )
Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,5 V)	18,93	121,69
Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,6 V)	22,66	181,70
Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,7 V)	25,17	172,30
Sn/SnO <sub>x</sub> (-0,8 V)	26,78	168,30

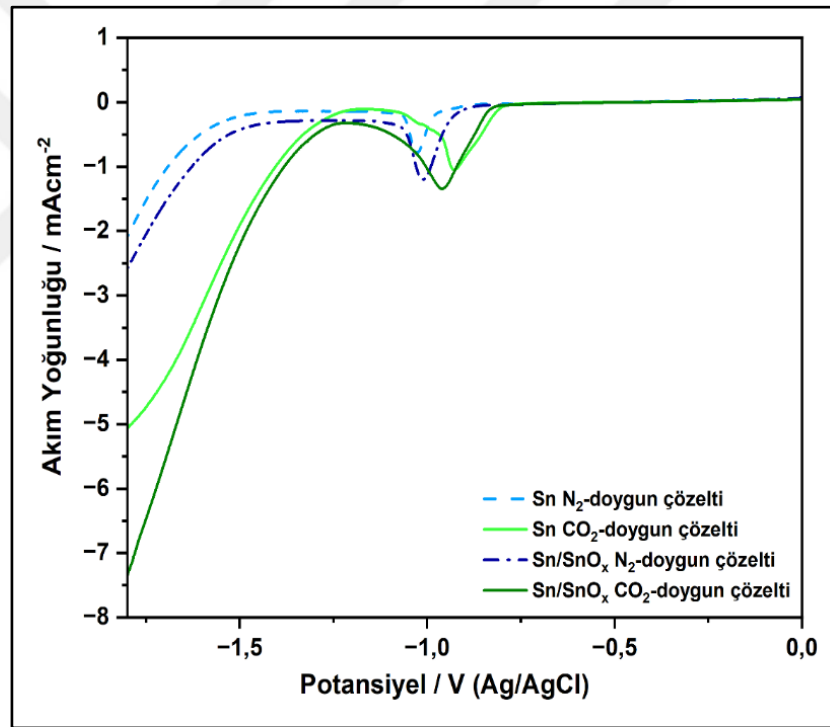
Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun aktif yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle CO<sub>2</sub> elektroindirgenmesi için Sn plakadan daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Tüm elektrokatalizörler arasında en yüksek Faraday verimine Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot ile (% 68,7) ulaşılmıştır. 1 saatlik elektroliz sonrasında 181,7 mgL<sup>-1</sup> format tespit edilmiş olup ortalama akım yoğunluğu ise -6,29 mAcm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.6 ve Tablo 4.1). -0,7 V; -0,5 V ve -0,8 V'ta elde edilen Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar için hesaplanan Faraday verim değerleri sırasıyla % 58,7; % 55,1 ve % 53,9 olarak kaydedilmiştir. Ayrıca ortalama akım yoğunlukları sırasıyla -3,17; -6,96 ve -7,48 mAcm<sup>-2</sup> olarak kaydedilmiştir. Elektrolizler sırasında her dört elektrot için de akım yoğunluğu değerleri sabit kalmıştır.



Şekil 4.6: Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar üzerinde elde edilen Faraday verimi ve ortalama akım yoğunluğu değerleri.

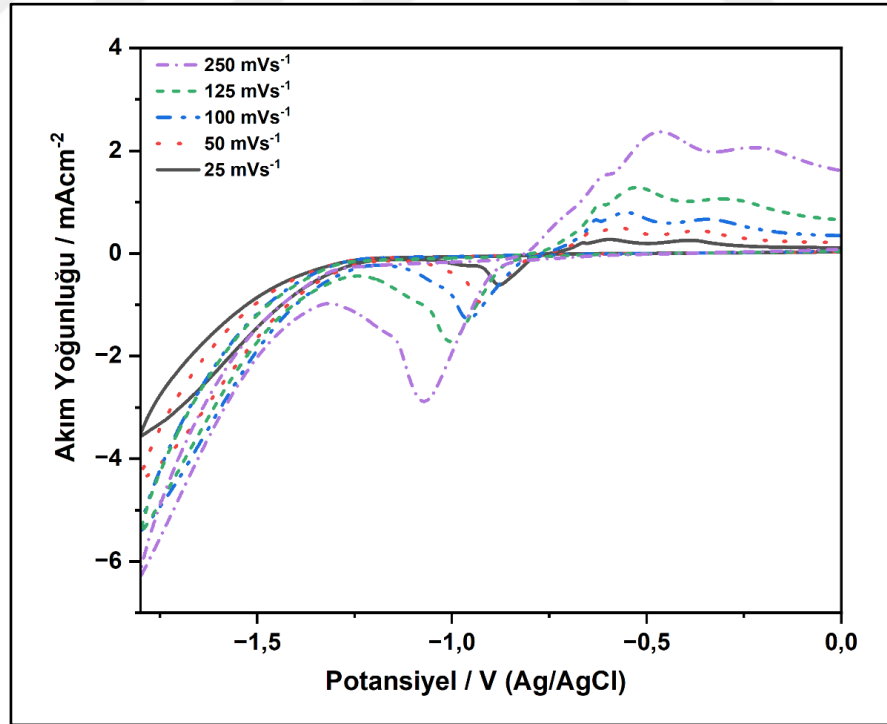
Daha sonraki çalışmalara en yüksek performans elde edilen Sn/SnO<sub>x</sub> (-0,6 V) ile devam edilmiştir. N<sub>2</sub>- ve CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> sulu çözeltileri içerisinde Sn ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlara ait LSV ölçümleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, hem Sn hem de Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların her ikisi için de N<sub>2</sub>-doygun ortamda -1,5 V'tan sonra HER nedeniyle akım yoğunluğunun yavaş yavaş arttığı görülmektedir. Elektrolit, CO<sub>2</sub> ile doyurulduktan sonra ise akım yoğunluğundaki

artışın -1,2 V'tan sonra başladığı ve çok daha keskin olduğu görülmektedir. Bunun ana nedeni HER'nin yanı sıra CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonudur [132], [142]. Ayrıca, SnO<sub>x</sub> tabakası ile kaplanmış elektrotta elde edilen katodik akım yoğunluğunun, çıplak Sn plakasından daha yüksek olduğu açık şekilde görülmektedir. Başka bir deyişle, Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun, Sn plakaya kıyasla daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu söylenebilir [23]. Bununla birlikte deneylerde gözlemlediğimiz üzere, elektroliz sırasında Sn/SnO<sub>x</sub> yüzeyinde kabarcıklar oluşmakta ve tarama daha negatif potansiyellere doğru ilerledikçe kabarcıklar daha hızlı bir şekilde oluşmaktadır. Bu durum H<sub>2</sub> oluşum reaksiyonunun daha negatif potansiyellerde hızlanmasına bağlanabilir. Bu literatürle de uyumlu bir durumdur [29], [125].

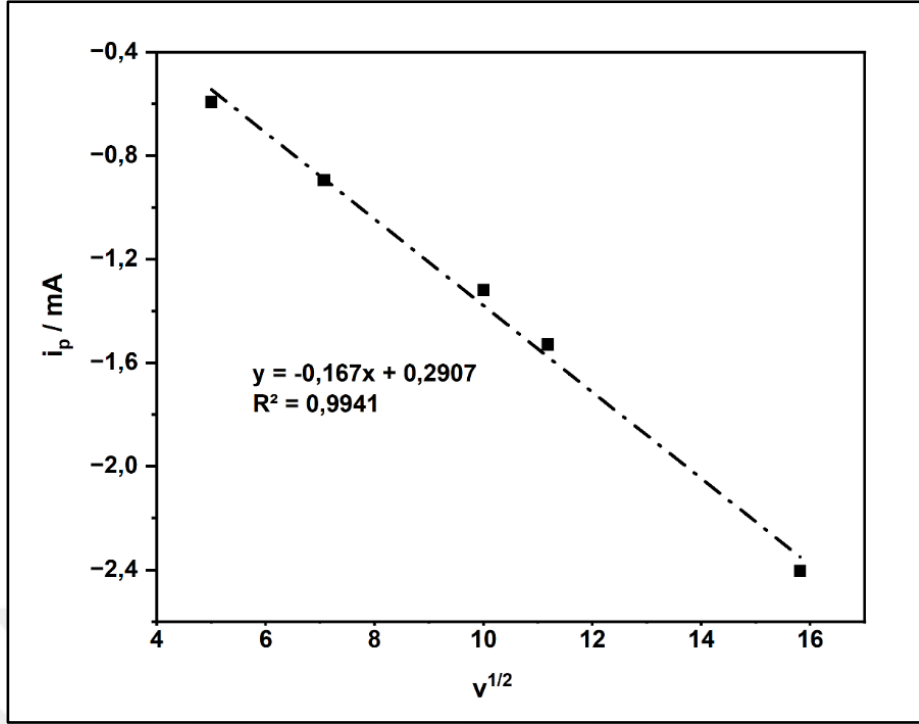


Şekil 4.7: Sn plaka ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların N<sub>2</sub>- ve CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisindeki doğrusal taramalı voltamogramları,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Şekil 4.8’de, Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot için, nispeten yüksek tarama hızlarında, CV eğrilerinin geleneksel dikdörtgen şeklinden biraz saptığı gözlemlenmektedir. Bu durum, yüksek elektroaktif yüzey alanı sağlayabilen ve katalitik aktivitesi yüksek olan gözenekli elektrotlar için tipik bir davranıştır [32]. Sn plaka ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrota ait SEM görüntüleri de bu durumla örtüşmektedir (Şekil 4.3). Buna ilaveten, voltametrik yöntemlerde uygulanacak teknik, akımın tipine bağlı olduğundan akım tipinin belirlenmesi önemli ve gereklidir. Örneğin, difüzyon kontrollü akım türleri için normal teknikler, adsorpsiyon kontrollü akım türleri için ise sıyırma teknikleri kullanılır. Voltametricde akım türü çeşitli yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bunlardan CV tekniğiyle akım türünü belirlemek oldukça kolay ve yaygın bir tekniktir. Bu teknikle akım belirlemek için 10-1000 mVs<sup>-1</sup> aralığındaki tarama hızlarında voltamogramlar alınır ve tarama hızlarına bağlı olarak akım değişimi belirlenebilmektedir [144]. Şekil 4.9’da ise CV’lerden elde edilen  $i_p-v^{1/2}$  grafiğinin korelasyon katsayısının ( $R^2$ ) 0,9941 ( $\sim 1$ ) olması prosesin kinetik olarak difüzyon kontrollü şekilde ilerlediğini göstermektedir.

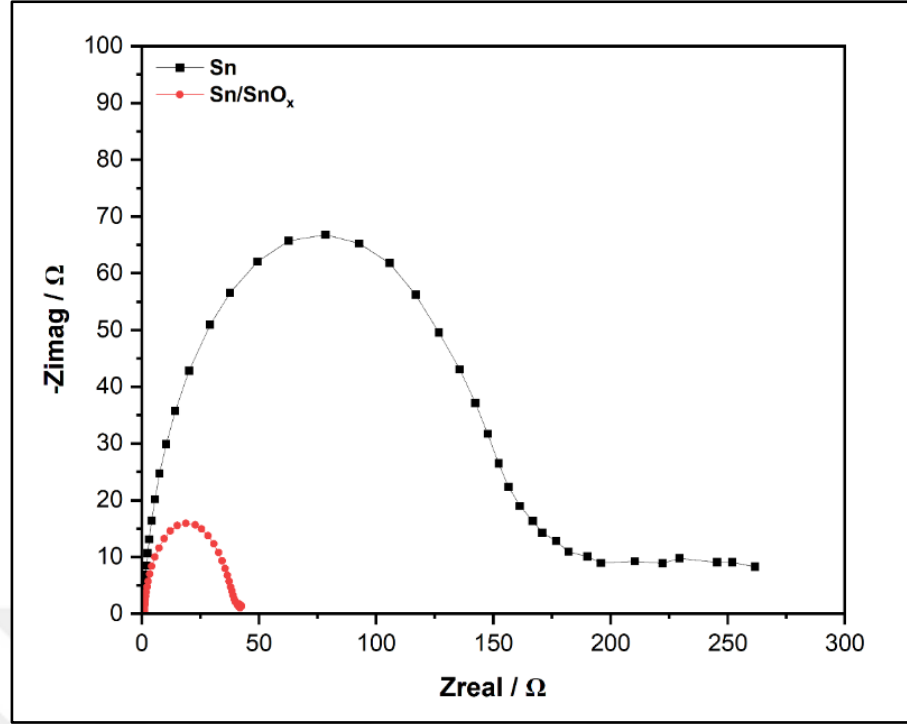


Şekil 4.8: Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içindeki farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.9: Sn/SnO<sub>x</sub> elektrota ait CV'lerden elde edilen  $i_p$ - $v^{1/2}$  grafiği.

Elektrot ve elektrolit arayüzeyindeki yük transfer mekanizmasını anlamak da oldukça önemlidir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında EIS tekniği kullanılmıştır. Nyquist diyagramlarından elde edilen yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) değerleri Sn ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar için sırasıyla 200  $\Omega$  and 46  $\Omega$ , olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.10). Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun daha küçük  $R_{ct}$  değeri, indirgeme işleminden sorumlu olan elektrot ve elektrolit arayüzeyi arasındaki üstün yük transferini temsil etmektedir [107].

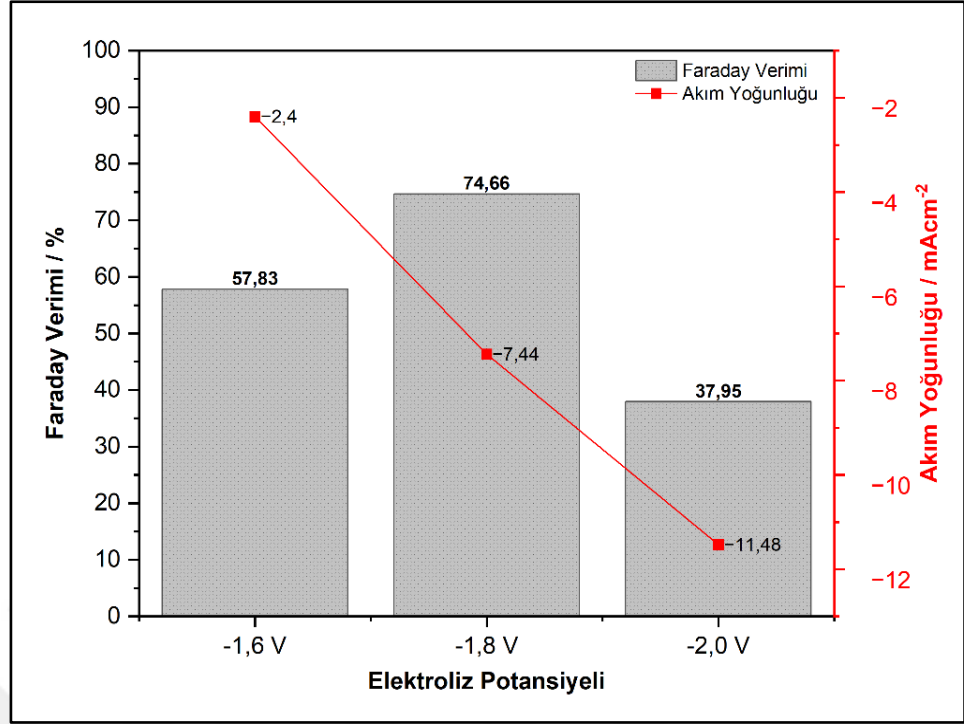


Şekil 4.10: Sn plaka ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlara ait Nyquist diyagramları.

Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun katalitik aktivitesini daha iyi incelemek ve en yüksek Faraday veriminin elde edileceği potansiyeli belirlemek amacıyla dört farklı sabit potansiyelde (-1,4 V; -1,6 V; -1,8 V; -2,0 V) H-tipi hücre içinde 100 dk kontrollü katot potansiyelinde elektroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Format oluşumu için Faraday verimi ve ortalama akım yoğunluğu değerleri Tablo 4.2 ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Tüm elektroliz potansiyelleri için hata aralığı % 10’dan düşük olmakla birlikte burada elde edilen maksimum Faraday verimleri sunulmuştur.

Tablo 4.2: Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde farklı potansiyellerdeki elektroliz sonuçları.

Elektrot	Elektroliz Potansiyeli (V)	Toplam Coulomb (C)	Format Konsantrasyonu (mgL <sup>-1</sup> )
Sn plaka	-1,8	56,51	130,80
Sn/SnO <sub>x</sub>	-1,4	2,37	Tespit edilememiştir.
	-1,6	14,97	50,50
	-1,8	46,49	202,49
	-2,0	71,77	158,90



Şekil 4.11: Sn ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar ile 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde farklı potansiyelerde 100 dk boyunca gerçekleştirilen elektroliz sonuçları.

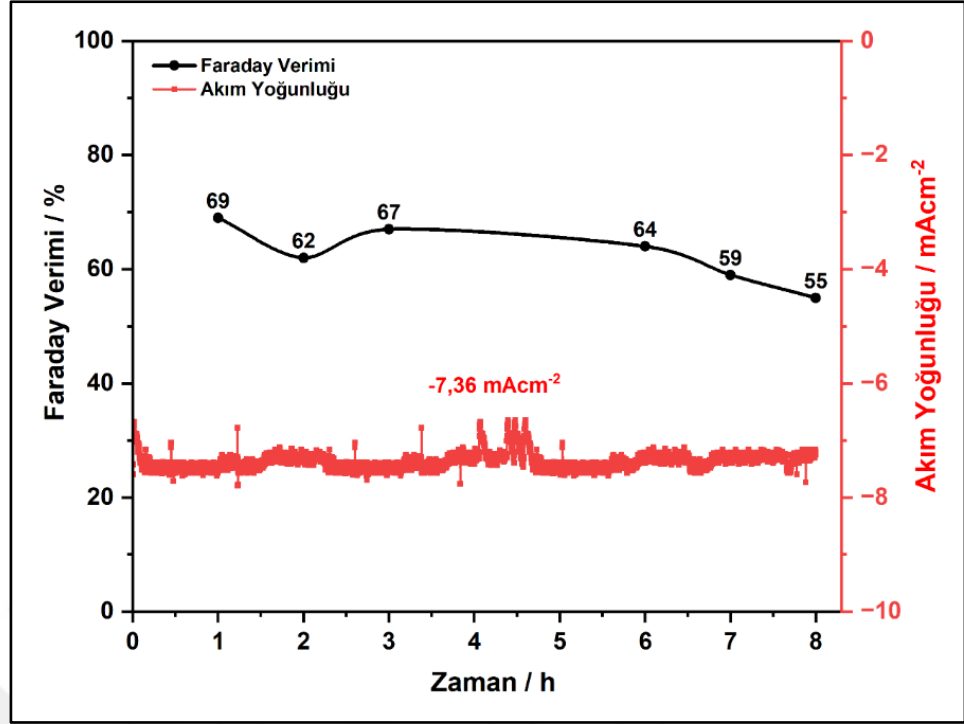
Tablo 4.2 ve Şekil 4.11'den elde edilen deneysel sonuçlara göre, yüksek bir Faraday verimi elde edebilmek için optimum elektroliz potansiyeli -1,8 V'a yakın olmalıdır. Buna ilaveten, -1,8 V'ta Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun katalitik aktivitesi, Sn plakasından açıkça daha yüksektir. Bu sonuçlar, LSV verileriyle de uyumludur (Şekil 4.7). Dikkat çekici bir şekilde, Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot üzerinde elde edilen maksimum format Faraday verimi (% 74,7), Sn plakanın (% 39,7) yaklaşık iki katıdır. Ayrıca elektroliz işlemi sonunda Sn/SnO<sub>x</sub> üzerinde 202,49 mgL<sup>-1</sup> format tespit edilmiştir (Tablo 4.2). Daha önceki çalışmalarda da Sn-bazlı elektrotlar üzerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir [125], [132], [140], [143]. Buna ilaveten, Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot üzerinde -1,6 V ve -2,0 V'de Faraday verimi sırasıyla % 57,8 ve % 37,9 olarak elde edilirken -1,4 V'ta format tespit edilmemiştir. Elde edilen sonuçlar, uygulanan potansiyelin, Faraday verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum literatürle de uyumludur [145].

Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun -1,8 V'deki ortalama akım yoğunluğu -7,44 mAcm<sup>-2</sup> olarak kaydedilirken, aynı potansiyelde Sn plaka için ortalama akım yoğunluğu -7,04 mAcm<sup>-2</sup> olarak kaydedilmiştir. Ayrıca, -1,6 V ve -2,0 V'ta Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot üzerindeki akım yoğunlukları sırasıyla -2,40 mAcm<sup>-2</sup> ve -11,48 mAcm<sup>-2</sup> olarak kaydedilmiştir. Sonuç olarak, SnO<sub>x</sub> ince-film tabakasının, çıplak Sn plakasına kıyasla daha yüksek elektroaktif yüzey alanı nedeniyle CO<sub>2</sub> indirgenmesini teşvik ettiği belirlenmiştir [30], [146].

#### 4.1.5. Stabilitenin Değerlendirilmesi

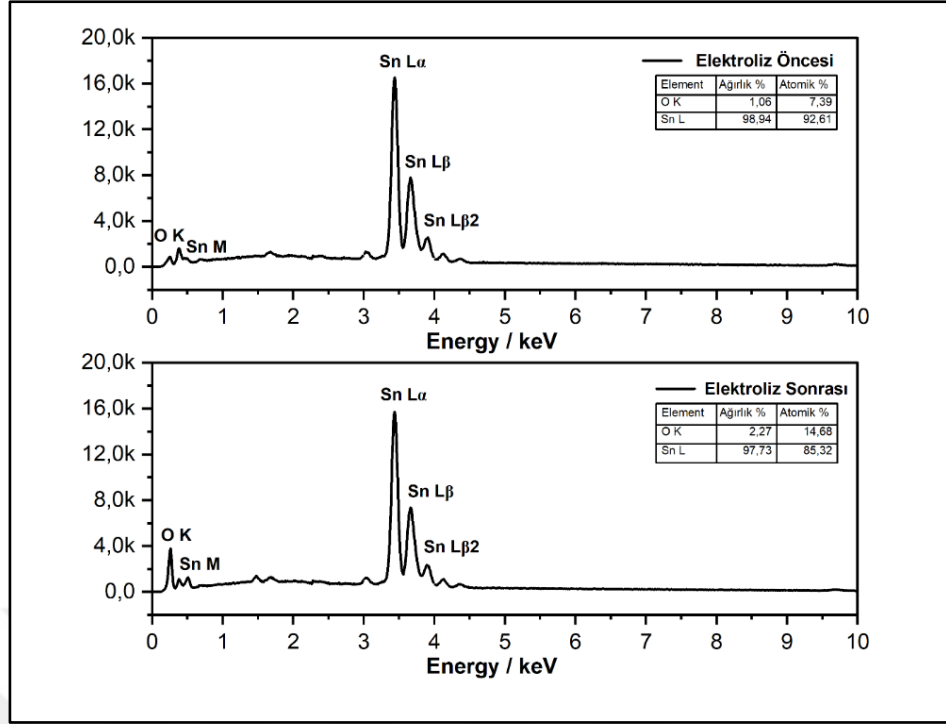
Bu çalışmada, zamana bağlı olarak elektroliz sırasında Faraday verimliliğinin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Şekil 4.12'de, Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotta -1,8 V'de elektroliz süresi ile Faraday verimi ve akım yoğunluğunun nasıl değiştiği gösterilmektedir. Daha önceki çalışmalarda; elektrolizin ilk 6 saatinde yüksek Faraday verimi gözlemlendiği, ancak daha sonra verimin düştüğü bildirilmiştir [132].

Bu çalışmada ise, 8 saat boyunca Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun akım yoğunluğunun neredeyse sabit kaldığı, Faraday veriminin ise yavaşça azaldığı gözlemlenmiştir. Maksimum Faraday verimi 1 saat sonra % 69 olarak elde edilirken, 8 saat sonunda % 55'e kadar düşmüştür. Ayrıca ortalama akım yoğunluğu ise -7,36 mAcm<sup>-2</sup> olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde; katodik reaksiyonun doğasının önemli ölçüde değişmediği ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun CO<sub>2</sub> elektro indirgenmesine karşı iyi bir stabiliteye sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.12: CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> içinde -1,8 V'ta CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi sırasında akım yoğunluğunun elektroliz süresiyle değişimi.

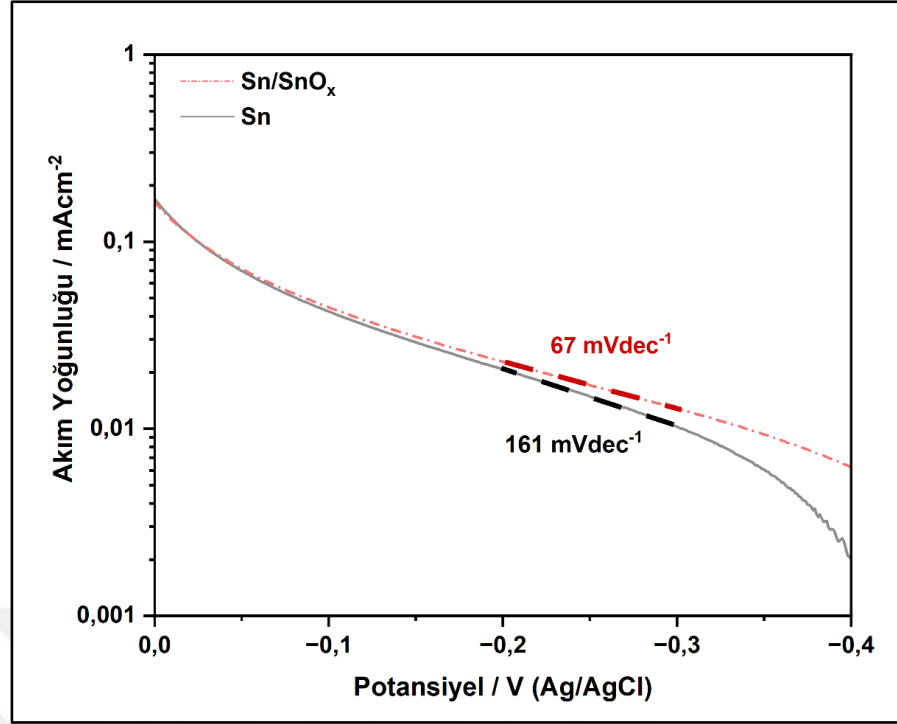
Sn/SnO<sub>x</sub> elektrota ait elektroliz öncesi ve sonrası EDS sonuçları, elektrot yüzeyinde Sn ve O elementlerinin varlığına işaret etmektedir. Şekil 4.13'te Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun elektroliz öncesi ve sonrası kimyasal bileşimi gösterilmektedir. Kimyasal kompozisyonun elektroliz öncesinde ve sonrasında neredeyse aynı kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.13: Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun elektroliz öncesi ve sonrası EDS sonuçları.

#### 4.1.6. Mekanistik Çalışmalar

Bu çalışmada, Sn plaka ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların reaksiyon mekanizmasını ve kinetik davranışını anlamak için Tafel polarizasyon eğrileri çizilerek Tafel eğimleri incelenmiştir. Tafel polarizasyon eğrileri 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisindeki potansiyele karşı çizilen kısmi akım yoğunluğu grafiğinden türetilmiştir. Grafiklerinin doğrusal kısımları daha sonra Tafel denklemine uydurulmuştur [107]. Tafel eğimleri sırasıyla 161 ve 67 mVdec<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.14). Bu değerler, Sn plaka ve Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot için hız belirleme adımının muhtemelen radikal ara madde CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>'yi (Basamak 2) oluşturan ilk elektronun transferine karşılık gelmektedir [24], [29], [36], [124]. Daha düşük bir Tafel eğiminin ECO<sub>2</sub>RR için daha hızlı reaksiyon kinetiğine karşılık geldiği bilinmektedir [24], [147]. Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun Tafel eğiminin Sn plakadan daha düşük olması ECO<sub>2</sub>RR için reaksiyon kinetiğinin Sn/SnO<sub>x</sub> katalizörü üzerinde çok daha hızlı olduğunu göstermektedir.



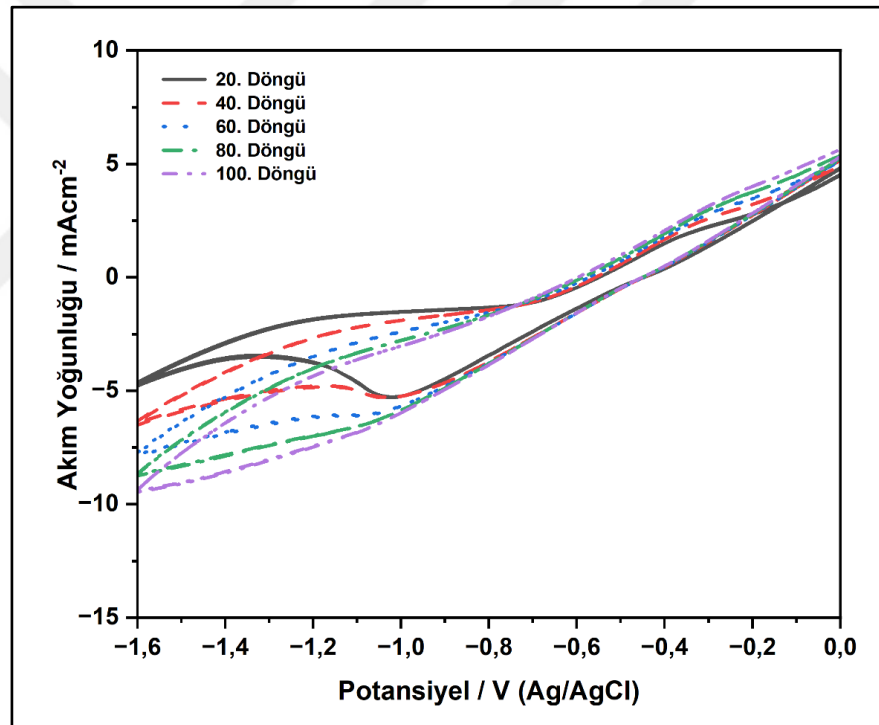
Şekil 4.14: Sn plaka and Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotların Tafel polarizasyon eğrileri.

## 4.2. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar

### 4.2.1. Sn Plakası Üzerinde chi-rGO Kompozit Yapısının Oluşturulması

Elde edilen sonuçlar, grafen oksit (GO)'in indirgenmiş formu olan indirgenmiş grafen oksit (rGO)'nun, yüksek aktif yüzey alanı ve fonksiyonel grupları ile, metal nanopartiküllerin reaksiyon kinetiğini, prosesin Faraday verimini ve tek başına kullanılan bir katalizöre kıyasla seçiciliği daha da artırdığını göstermiştir. Bununla birlikte kitosan (chi), metal kompleksleri daha fazla işlevselleştirerek uygulanabilirliğini artırdığından bu çalışmada destek materyali olarak kullanılmıştır. Tez çalışmasının bu kısmında hem elektrokimyasal aktif yüzey alanının artırılması hem de işlevselliğinin artırılması amacıyla Sn metali yüzeyi öncelikle chi-rGO kompozit yapısıyla modifiye edilmiştir.

Sn plakası gerekli temizleme işlemlerinden sonra 10 mL grafen oksit ( $0,5 \text{ mgmL}^{-1}$ ) - kitosan (% 2 w/v) çözeltisine daldırılmış ve GO, +0,6 V ile -1,6 V potansiyel aralığında  $50 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 100 döngü boyunca CV tekniği ile kitosan varlığında indirgenmiştir. Elde edilen Sn/chi-rGO kompozit elektrot daha sonra yüzeydeki safsızlıkları gidermek için suyla yıkanmış, ardından elektrokimyasal ölçümler için hazır hale getirilmiştir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için her Sn plaka yalnızca bir kez kullanılmıştır. CV çalışmaları farklı konsantrasyonlarda kitosan (% 1 - 2 w/v) ve GO çözeltisinde ( $0,25 - 1 \text{ mgmL}^{-1}$ ) gerçekleştirilmiş olup sonuçlar grafen oksit ( $0,5 \text{ mgmL}^{-1}$ ) – kitosan (% 2 w/v) konsantrasyonunun optimum konsantrasyon olduğunu göstermiştir. Sn plaka üzerinde chi-rGO kompozit yapısının oluşumu Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



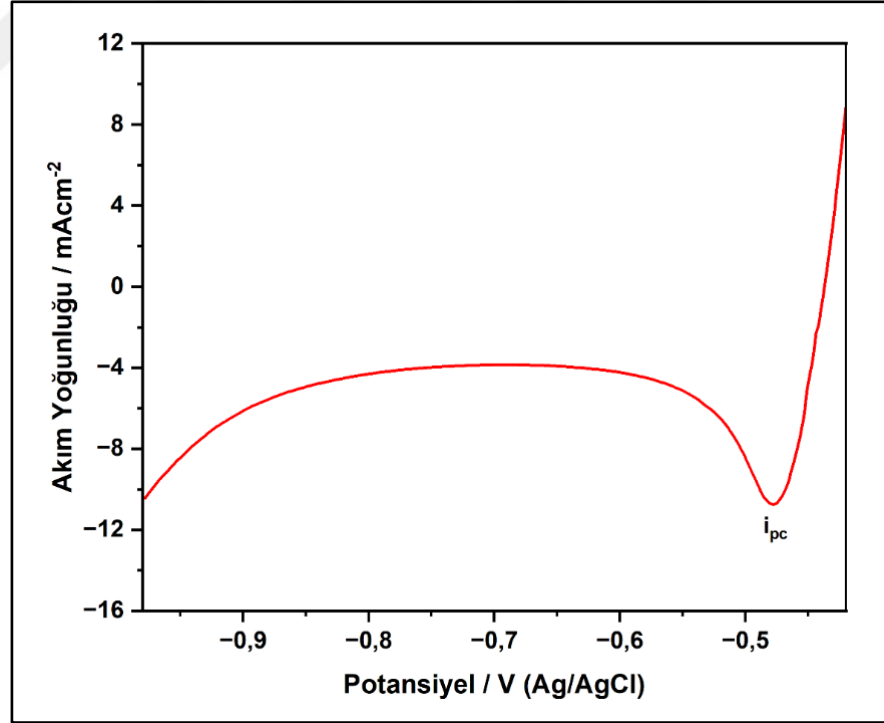
Şekil 4.15: Sn plakası üzerinde chi-rGO kompozit yapısının oluşturulmasına ait dönüşümlü voltamogramlar,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### 4.2.2. Sn/chi-rGO Kompozit Yapısı Üzerinde SnO<sub>2</sub> NP Oluşturulması

Sn/chi-rGO kompozit yapısı üzerinde SnO<sub>2</sub> NP oluşumunun katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.16'da gösterilmiştir. LSV ölçümleri -0,42 V ile -0,98 V arasında 50 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Katodik polarizasyon sırasında metalik kalay oluşumu yaklaşık -0,47 V'da gözlenmiştir. Bu katodik indirgeme (*i*<sub>pc</sub>), aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir:



Geliştirdiğimiz Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotunun sonuçlarına dayanılarak elektrodepozisyon potansiyeli -0,6 V olarak seçilmiştir. Elektrodepozisyon tekniği kullanılarak, gözenekli chi-rGO katmanı üzerinde CO<sub>2</sub> indirgeme aktivitesini artıran SnO<sub>2</sub> tabakası homojen şekilde oluşturulmuştur.

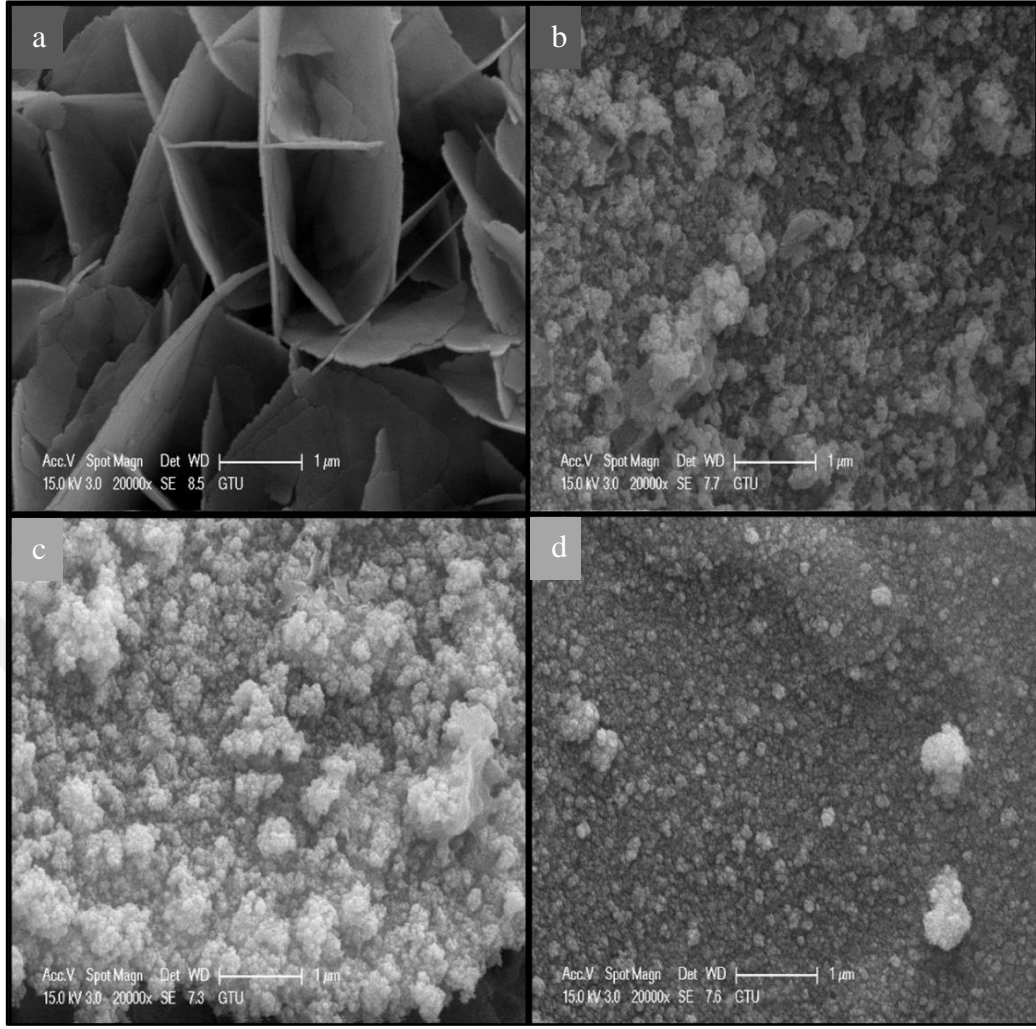


Şekil 4.16: Sn/chi-rGO kompozit yapısı üzerinde SnO<sub>2</sub> NP oluşumuna ait katodik polarizasyon eğrisi,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ .

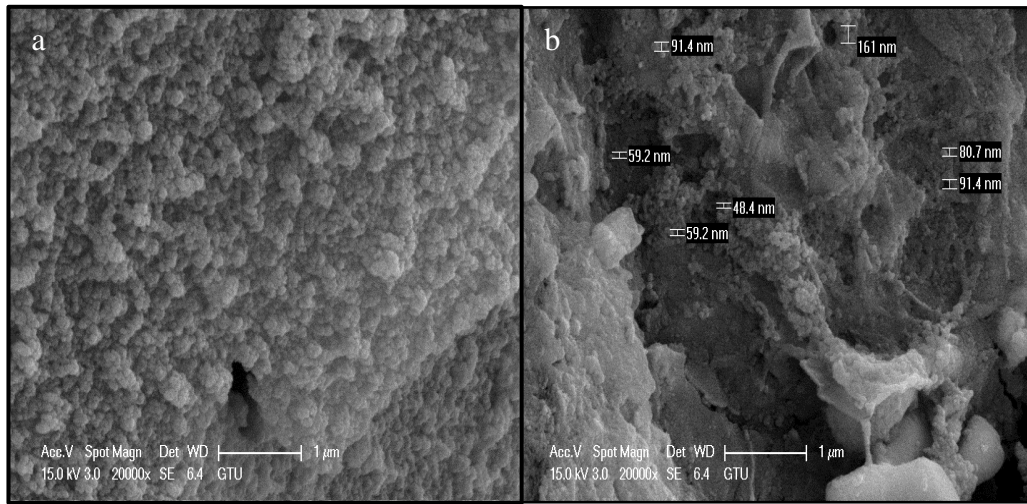
### 4.2.3. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> Elektrotların Karakterizasyonu

Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlarının morfolojileri SEM ve EDS ile analiz edilmiştir. Şekil 4.17.a, Sn/chi-rGO kompozit elektrotun yüzeyini gösterirken Şekil 4.17.b, Şekil 4.17.c ve Şekil 4.17.d sırasıyla 300, 600 ve 900 s süreyle elektrodpozisyon tekniği ile elde edilmiş Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotlara ait mikrografikleri göstermektedir. chi-rGO yüzeyi, Şekil 4.17.a'da gösterildiği gibi farklı yönlerde birbiriyle örtüşen plaka benzeri yapılar sergilemektedir.

Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) kompozit elektrotun elektroliz elektroliz öncesi ve sonrası arasındaki morfolojik farklılıklar da Şekil 4.18'de açıkça görülmektedir. Şekil 4.17.b ve Şekil 4.17.c, Sn/chi-rGO katmanı üzerinde 60-100 nm nanopartikül çap aralığına sahip üç boyutlu (3D) mercanimsi SnO<sub>2</sub> yapısını göstermektedir. Ayrıca bu nanopartiküller yüzeyde büyük bir yoğunlukla dağılmaktadır. Elektrodpozisyon periyodu 300 s'den 600 s'e çıkarıldığında elektrot yüzey alanının arttığı ve daha homojen bir yüzey elde edildiği görülmektedir. Bu benzersiz morfoloji ve yapının, aşağıda ayrıntıları verildiği şekilde ECO<sub>2</sub>RR için daha aktif alanlar sağladığı düşünülmektedir. Bununla birlikte Şekil 4.17.d, düzgün dağılmayan küçük parçacıklara sahip gevşek bir SnO<sub>2</sub> aglomerasyonu göstermektedir. Sonuç olarak, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) elektrot, Sn/chi-rGO ve çıplak Sn plakası ile karşılaştırıldığında, elektrotun yüzey alanının önemli ölçüde arttığı açıkça görülmektedir.

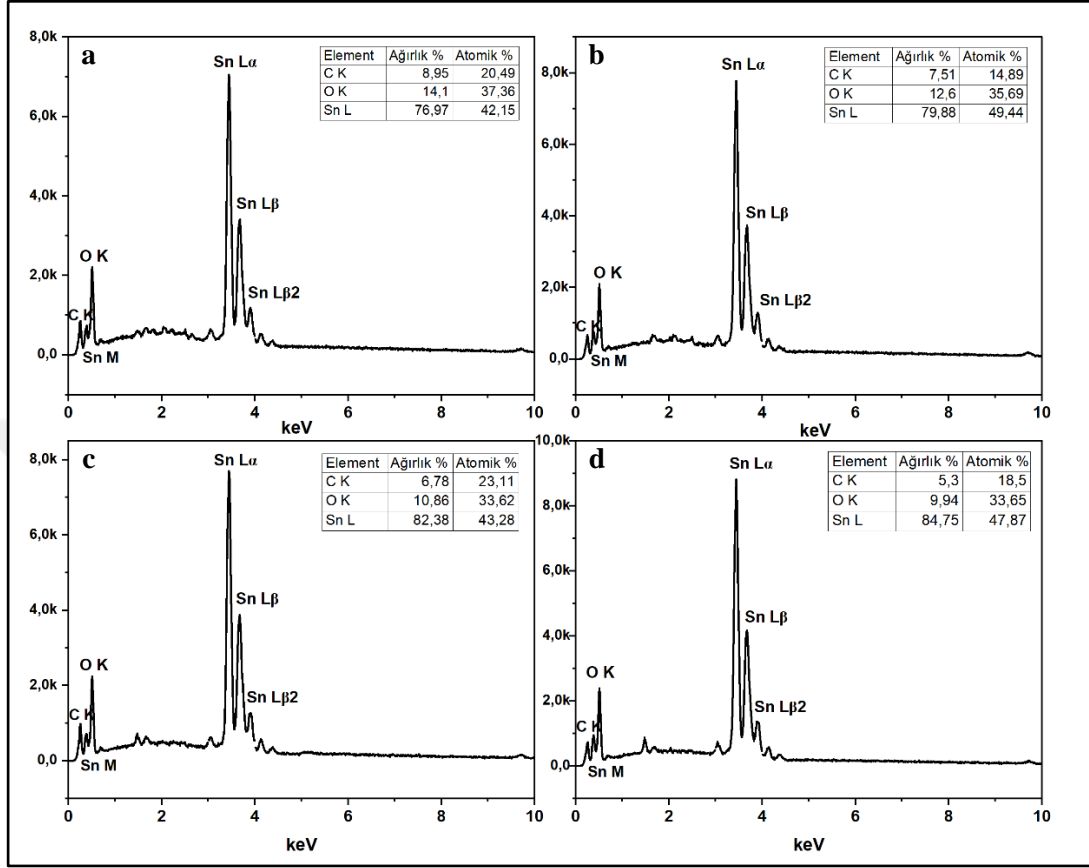


Şekil 4.17: SEM fotoğrafları a) Sn/chi-rGO, b) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (300 s), c) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s), d) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (900 s).



Şekil 4.18 SEM fotoğrafları a) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) kompozit elektrot elektroliz öncesi b) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) kompozit elektrot elektroliz sonrası.

Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlara ait EDS sonuçları, elektrotların yüzeyinde C, O ve Sn elementlerinin varlığını göstermektedir (Şekil 4.19).

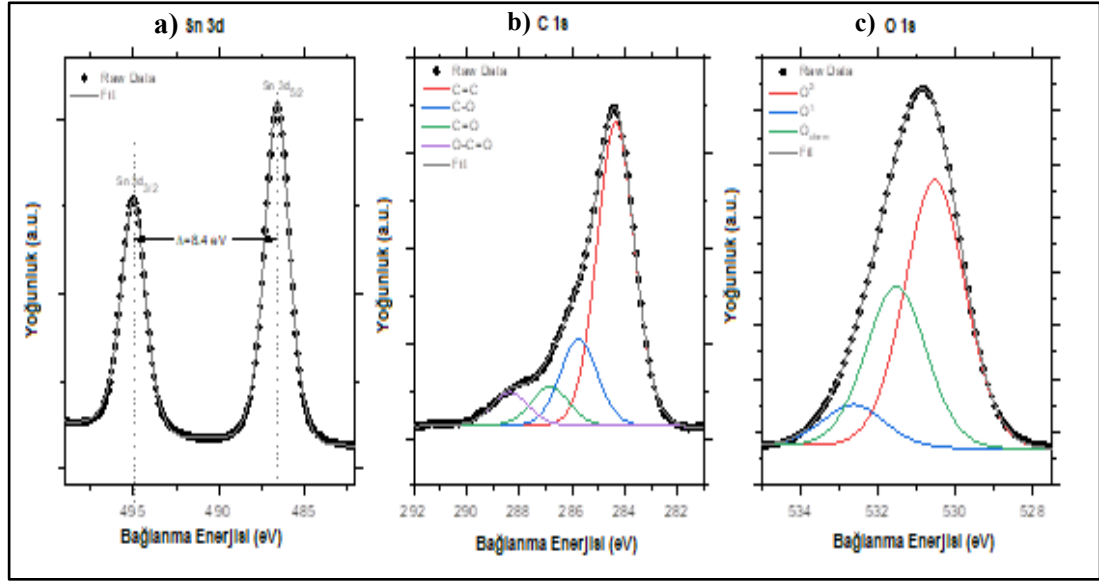


Şekil 4.19: Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlara ait EDS sonuçları a) Sn/chi-rGO, b) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (300 s), c) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s), d) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (900 s).

Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun kimyasal durumu ve yüzey bileşimi ile Sn ve C atomlarının oksidasyon durumunu anlamak için ayrıntılı XPS analizi yapılmıştır. Şekil 4.20, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrot yüzeyinin Sn 3d, C 1s ve O 1s bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarını göstermektedir. Sn 3d, C 1s ve O 1s spektrumlarının her biri Gauss-Lorentzian fonksiyonuna uydurulmuştur. Sn 3d spektrumu 486,58 eV (Sn 3d<sub>5/2</sub>) ve 496,98 eV (Sn 3d<sub>3/2</sub>) merkezli bileşenleri göstermektedir ki bunlar Sn<sup>+4</sup> oksidasyon durumuna karşılık gelen karakteristik piklerdir. Bu çekirdek seviyeleri arasındaki bağlanma enerjisi (BE) farkı, SnO<sub>2</sub> için bildirilen enerji ile uyumlu olarak 8,4 eV olarak belirlenmiştir [148], [149]. Bu da elektrot yüzeyinin metalik formun katkısı olmaksızın sadece kalay dioksit SnO<sub>2</sub> formunda olduğunu doğrulamaktadır.

Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub>'nin C 1s bölgesindeki çekirdek seviyesi spektrumları, sırasıyla BE  $\approx$  284,34; 284,74; 286,8 ve 288,34 eV merkezli C-C, C-O, C=O ve O-C=O bantlarıyla ilişkili dört pik bileşenine ayrıştırılabilir (Şekil 4.20.b). Bu piklerin konumu kitosanla işlevselleştirilmiş grafen oksit ile uyumludur [150]. Temel C-C bileşeni (karbonun yaklaşık % 65'i) grafene atanmıştır. O 1s'lerin bağlanma enerjisi üç pike ayrılmıştır. O 1s spektrumunun neredeyse % 57'sini oluşturan 530,5 eV'de bulunan alt BE piki, Sn ve C'ye bağlı doğal O<sup>2-</sup> iyonları ile ilişkilidir, % 34'lük orta BE piki oksijen eksikliği olan bölgelere (O<sup>1-</sup> iyonları) atanmaktadır ve daha yüksek olan BE piki yüzeyde kimyasal olarak adsorbe edilmiş oksijen ile ilişkilidir.

İlgili elementler için atomik hassasiyet faktörleri dikkate alındığında, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrottaki elementlerin hem XPS hem de SEM-EDS analizinden elde edilen bağıl atomik yüzdesi Tablo 4.3'te verilmiştir. C, O ve Sn konsantrasyon seviyeleri % 34; % 46,7 ve % 19,3'tür. Elektrot yüzeyindeki bağıl [Sn]/[O] konsantrasyonu 2,41 değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, elektrot yüzeyi C ve Sn için birden fazla oksidasyon durumuna sahiptir ve yüzeyde farklı oksidasyon durumlarının varlığı, yüzeydeki Sn:O oranında 2'den sapmalara yol açar. Karbon atomlarının % 35'inin oksijen atomlarıyla bağ kurduğu düşünüldüğünde, Sn ile reaksiyona giren oksijen miktarı SnO<sub>2</sub> için stokiyometrik değere yakındır. SEM-EDS analizinden de aynı C:O oranı elde edilmesine rağmen, Sn atomik konsantrasyonu XPS'e kıyasla oldukça yüksektir. İki teknikte elde edilen atomik yüzdelere arasındaki farklar, XPS için fotoelektronların kaçış derinliğinin düşük olmasına, SEM-EDS ölçümünün örnekleme derinliğinin ise alt tabaka olarak bulunan Sn plakasının derinliklerine inmesine bağlanabilir.



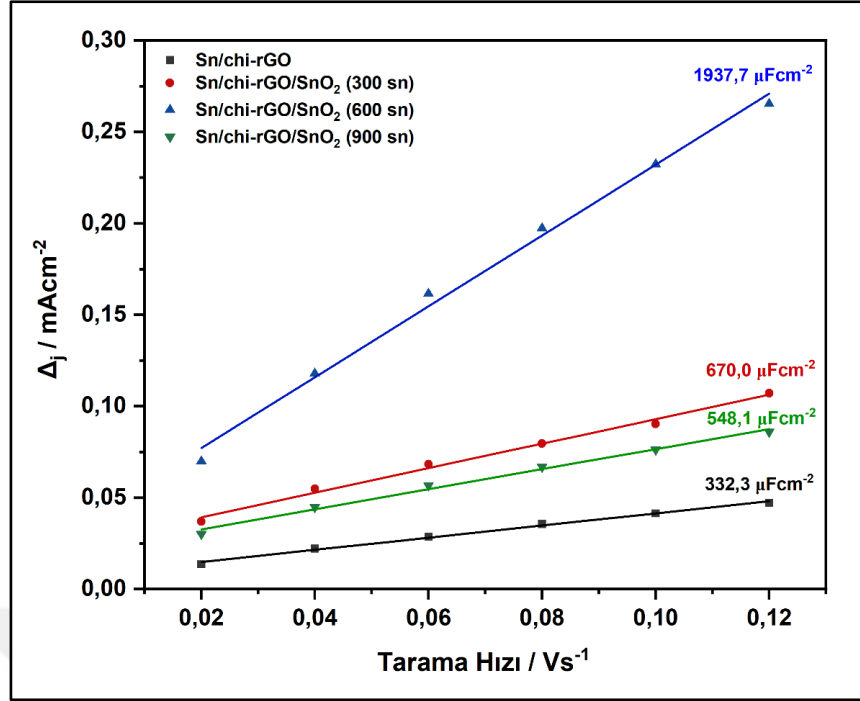
Şekil 4.20: Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun a) Sn 3d, b) C 1s ve c) O 1s bölgelerinden alınan XPS spektrumları.

Tablo 4.3: Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrota ait temel yüksek çözünürlüklü spektrumlarından elde edilen atomik konsantrasyonlar [% at].

Atomik Konsantrasyon [% at]	XPS Sonuçları			EDS Sonuçları		
	[C]	[O]	[Sn]	[C]	[O]	[Sn]
Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (600 s)	34,05	46,65	19,3	23,11	33,62	43,28

#### 4.2.4. Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanının Hesaplanması

Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA), dönüşümlü voltamogramlardan (CV'ler) sistemin çift katmanlı kapasitansı (C<sub>dl</sub>) belirlenerek hesaplanmıştır (Şekil 4.21). ECSA, N<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içinde Faradaik olmayan bölgede (-0,4 V ila -0,6 V) 20, 40, 60, 80, 100, 120 mVs<sup>-1</sup> tarama hızlarında elde edilen CV eğrilerinden tahmin edilen çift katmanlı kapasitans ile orantılıdır. Her bir elektrokatalizörün ECSA'sı; ECSA = C<sub>dl</sub>/C<sub>s</sub> eşitliğine göre hesaplanmıştır (C<sub>s</sub>= Spesifik kapasitans). CV eğrilerine bağlı olarak ( $\Delta i = [i_a - i_c]$ )  $\Delta i/2$  grafikleri tarama hızının bir fonksiyonu olarak çizilmiş olup ve grafiğin doğrusal eğimi C<sub>dl</sub>'yi vermiştir [151].



Şekil 4.21: Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlarının N<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> içerisindeki çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri.

Sn/chi-rGO kompozitinin hesaplanan çift katmanlı kapasitansı 332,3 µFcm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) elektrotun kapasitansı ise 1937,7 µFcm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu değer, aynı koşullar altında Sn/chi-rGO'dan 5,8 kat daha büyük olmakla birlikte ve çıplak Sn plakasından (23,8 µFcm<sup>-2</sup>) 81,4 kat daha büyüktür. Bu durum SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri ve rGO'nun bir arada bulunmasının elektrokimyasal olarak aktif bölgeleri artırdığını göstermektedir. Ayrıca 300 s ve 900 s elektrodepozisyon ile elde edilen Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotlar için C<sub>dl</sub> değerleri sırasıyla 670 ve 548,1 µFcm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.21). Elektrokatalizörlerin C<sub>dl</sub> değerleri, elektrotun geometrik alanı göz önünde bulundurularak Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> ve Sn/chi-rGO için sırasıyla 1,94 mF ve 0,332 mF olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan C<sub>s</sub> değeri, daha önceki bir çalışma baz alınarak 0,035 mFcm<sup>-2</sup> olarak belirlenmiştir [151]. Buna karşılık gelen ECSA değerleri; Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> ve Sn/chi-rGO için sırasıyla 55,4 cm<sup>2</sup> ve 9,5 cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmış olup bu sonuçlar elektrodepozisyonun chi-rGO kompozit yapısı üzerindeki SnO<sub>2</sub> filminin elektrokimyasal aktif yüzey alanını önemli oranda artırdığını doğrulamıştır. 300 s ve 900 s elektrodepozisyon ile elde edilen Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotlar için hesaplanan ECSA değerleri ise sırasıyla 19,1 cm<sup>2</sup> ve 15,7 cm<sup>2</sup>'dir.

#### 4.2.5. CO<sub>2</sub> İndirgeme Performansının Değerlendirilmesi

Sulu çözeltilerde Sn-bazlı katot malzemeleri üzerinde verimli format üretimi için -1,8 V (vs. Ag/AgCl)'un uygun bir elektroliz potansiyeli olduğu kabul edilmektedir [125], [132], [140]–[143]. En verimli şekilde format üretecek elektrodu belirlemek için Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlar üzerinde -1,8 V'ta CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içinde 120 dk süreyle CO<sub>2</sub> elektroindirgenme deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlara ait elektroliz sonuçları.

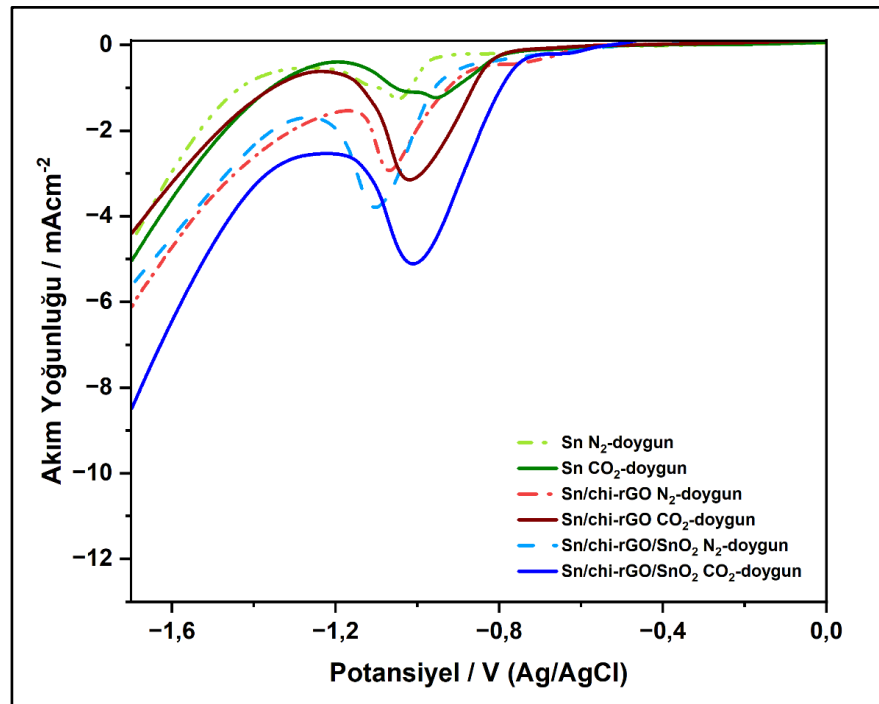
Elektrot	Toplam Coulomb (C)	Format Konsantrasyonu (mgL <sup>-1</sup> )	Max. Faraday Verimi (f) (%)	Ortalama Akım Yoğunluğu (-j <sub>a</sub> ) (mAcm <sup>-2</sup> )
Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (300 s)	62,35	426,73	85,05	7,33
Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (600 s)	62,30	447,48	87,86	7,36
Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub> (900 s)	62,46	415,82	82,73	7,29

Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) elektrot, aynı koşullar altında diğer kompozit elektrotlar arasında % 88'e ulaşan Faraday verimi ile en yüksek CO<sub>2</sub> indirgeme performansını göstermiştir. 2 saatlik elektroliz sonucu 447,5 mgL<sup>-1</sup> format tespit edilmiştir (Tablo 4.4). Bu durum, ECO<sub>2</sub>RR ile rekabet eden H<sub>2</sub> oluşum reaksiyonuna rağmen akımının çoğunun Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> üzerindeki CO<sub>2</sub> indirgemesi için kullanıldığını göstermektedir. Sistemden geçen toplam Coulomb ve ortalama akım yoğunlukları her üç elektrot için de birbirine yakındır. 300 s ve 900 s süreyle elektrodpozisyon yapılarak elde edilen Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (300 s) ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (900 s) kompozit elektrotlar için elde edilen Faraday verimi değerleri sırasıyla % 85 ve % 83 olarak kaydedilmiştir.

Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) elektrotun gözenekli mercanimsi yapısının (Şekil 4.17), daha büyük bir aktif yüzey alanı sağlayarak ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu için daha aktif bölgeler vererek, SnO<sub>2</sub> nanopartiküllerin CO<sub>2</sub>'nin elektroindirgenmesi açısından daha iyi bir katalitik aktivite sergilemesine yol açtığı düşünülebilir. Ayrıca, ECSA sonuçları da bu sonuçlarla uyumludur (Şekil 4.21). Tüm sonuçlar dikkate alınarak, araştırmalara devam etmek için Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) seçilmiştir.

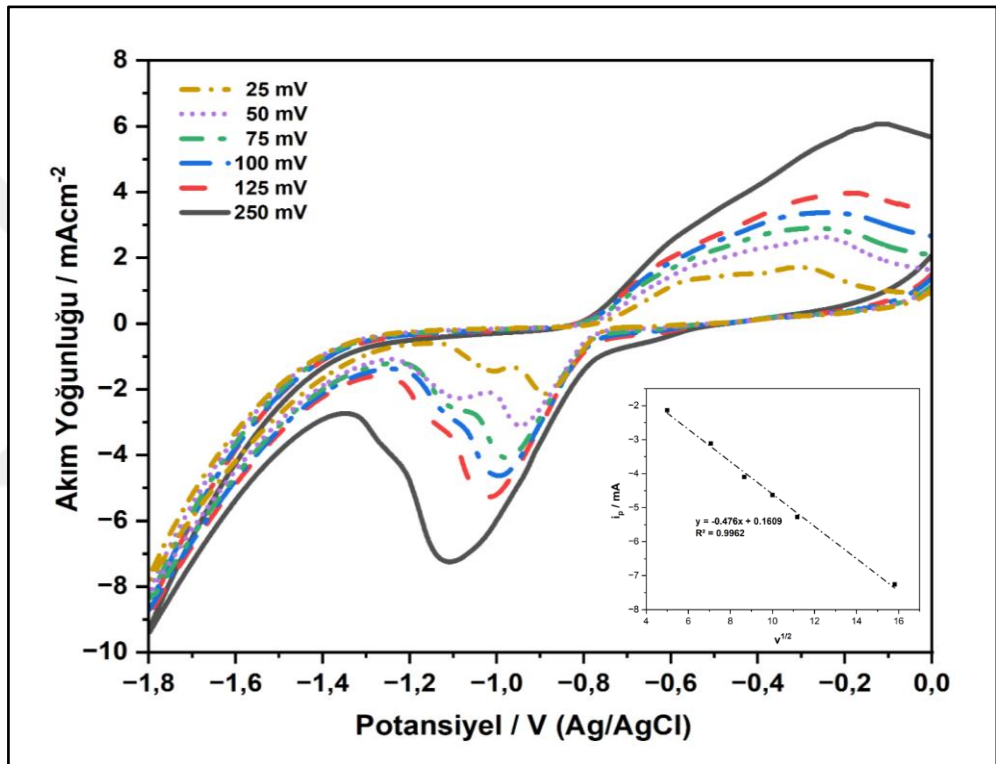
Sn plakası, Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların katalitik davranışı, hem N<sub>2</sub>- hem de CO<sub>2</sub>-doygun ortamda LSV ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 4.22’de Sn plaka, Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 0 V ve -1,7 V potansiyel aralığında kaydedilen LSV grafikleri gösterilmektedir. -0,8 V ile -1,2 V arasındaki katodik pik, kalay oksitlerin oluşumuna ve indirgenmesine bağlanabilir [117]. Yaklaşık -1,3 V’luk yüksek bir aşırı potansiyelde, hem N<sub>2</sub>- hem de CO<sub>2</sub>-doygun elektrolitler içerisinde akım yoğunluklarında keskin bir artış gözlemlenmiştir.

N<sub>2</sub>-doygun ortamda akım yoğunluğundaki bu artış, H<sub>2</sub> oluşum reaksiyonundan (HER) kaynaklanırken, CO<sub>2</sub>-doygun ortamdaki artan akım yoğunluğu, CO<sub>2</sub> indirgeme kinetiğine atfedilebilir. Artan akım ise, HER ile yarışmalı olarak devam eden CO<sub>2</sub>’nin formata dönüşme reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Burada çıplak Sn plakasının katalitik aktivitesi de referans olarak kaydedilmiştir. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrot, Sn/chi-rGO ve Sn elektrotlardan açıkça daha yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Ayrıca, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> için N<sub>2</sub>- ve CO<sub>2</sub>-doygun LSV eğrileri arasında büyük bir fark gözlenirken, Sn ve Sn/chi-rGO elektrotlarının LSV’leri arasında daha küçük farklılıklar görülmektedir (Şekil 4.22).



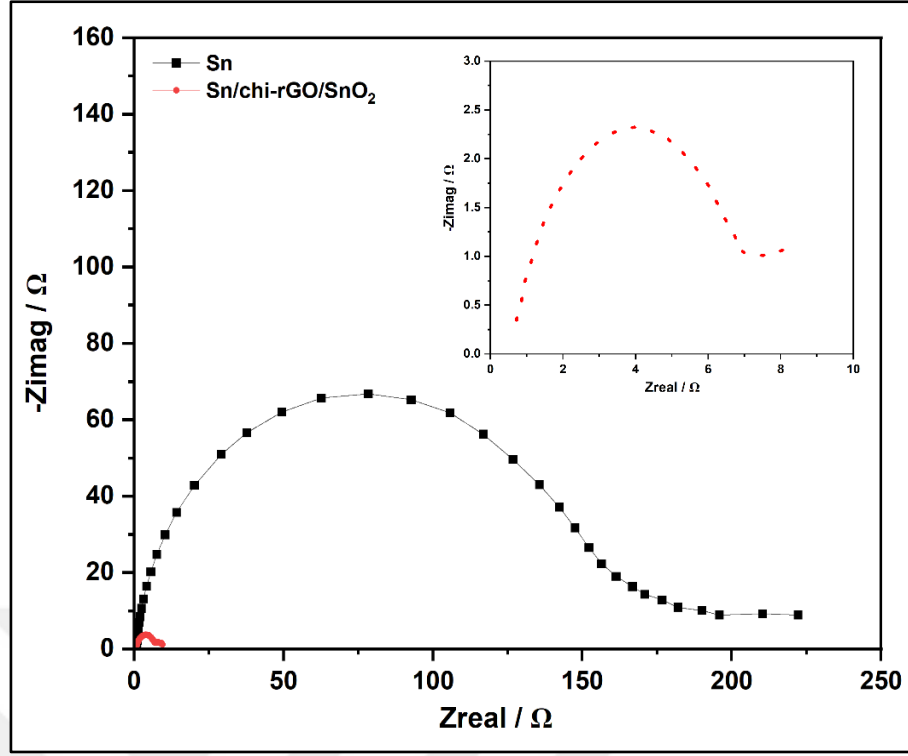
Şekil 4.22: Sn plaka, Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların N<sub>2</sub>- ve CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisindeki doğrusal taramalı voltamogramları, v=100 mVs<sup>-1</sup>.

Şekil 4.23'te, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun CV eğrilerinde nispeten yüksek tarama hızlarında geleneksel dikdörtgen şeklinden biraz sapmalar gözlemlendiğinden tipik bir gözenekli elektrot davranışı gösterdiği söylenebilir. 25 - 250 mVs<sup>-1</sup> tarama hızlarında alınan CV'ler ile akım değişimi belirlenmiştir. Şekil 4.23'te CV'lerden elde edilen  $i_p-v^{1/2}$  grafiğinin korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9962 ( $\sim 1$ ) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç prosesin kinetik olarak difüzyon kontrollü şekilde ilerlediğini göstermektedir [144].



Şekil 4.23: Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları.

Tez çalışması kapsamında elektrotların CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,1 M KHCO<sub>3</sub> sulu çözelti içerisindeki CO<sub>2</sub> indirgeme kinetiklerini araştırmak amacıyla EIS tekniği kullanılmıştır. Nyquist diyagramlarından elde edilen yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) Sn ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlar için sırasıyla 200  $\Omega$  and 7  $\Omega$  olarak hesaplanmıştır. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun Sn elektrottan yaklaşık 28 kat daha küçük olan  $R_{ct}$  değeri, CO<sub>2</sub> indirgeme kinetiği için faydalı olmakla birlikte elektrot ile elektrolit ara yüzeyi arasındaki iyileştirilmiş yük transferini göstermektedir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24: Sn plaka ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrota ait Nyquist diyagramları.

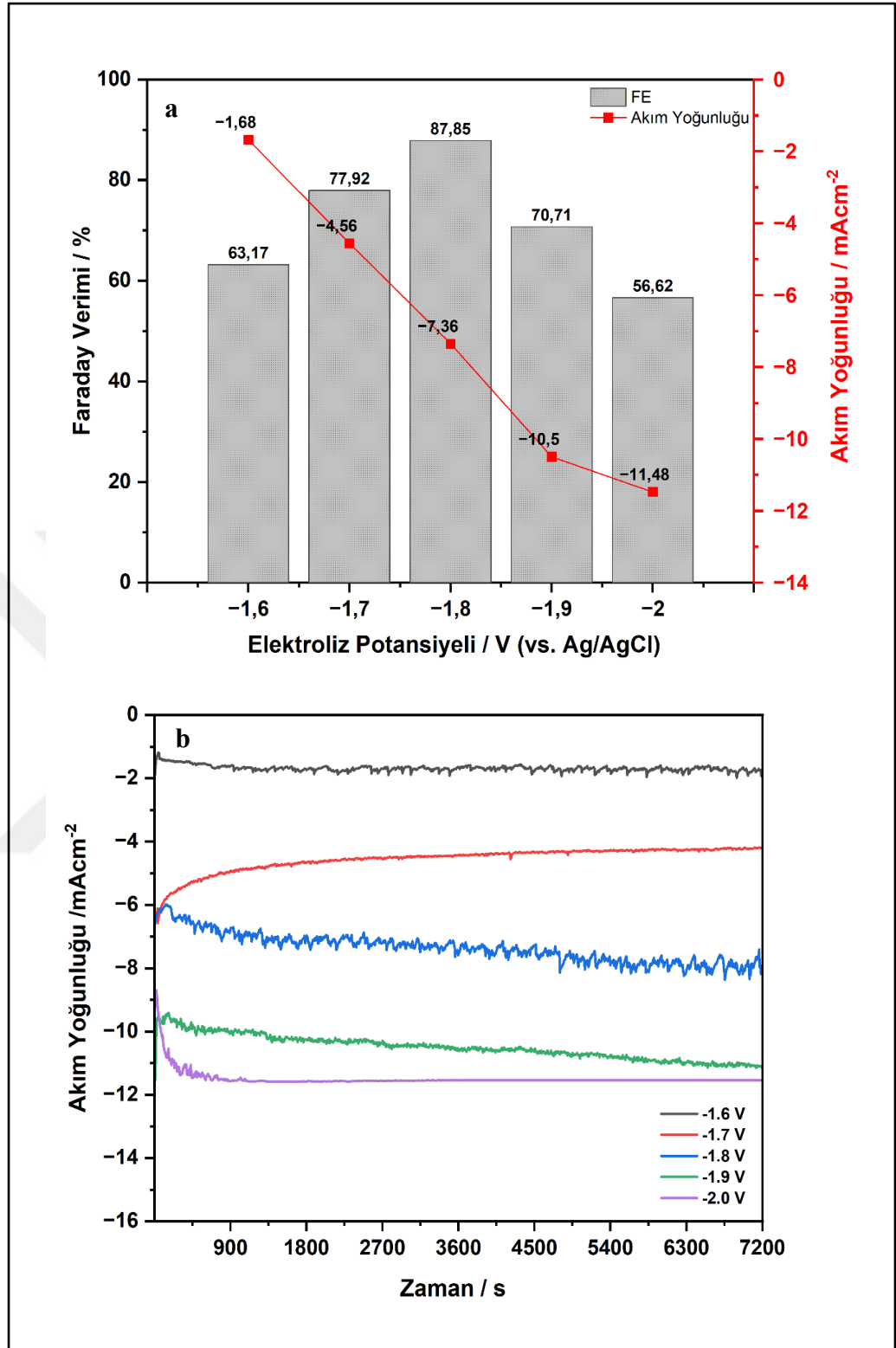
Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun katalitik aktivitesini daha iyi inceleyebilmek ve uygulanan potansiyelin Faraday verimi üzerindeki etkisini daha iyi anlayabilmek için -1,6 V ile -2,0 V aralığında, beş farklı sabit potansiyelde ve 120 dk süreyle kontrollü katot potansiyelinde elektroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tüm elektroliz potansiyelleri için hata aralığı % 10'dan düşük olmakla birlikte Şekil 4.25.a'da maksimum Faraday verimi değerleri sunulmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre elektrot potansiyelinin Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrot üzerinde format üretimi için önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Daha önceki çalışmalarımıza dayanarak, Sn-bazlı katotlarda -1,4 V'de format tespit edilmediğinden bu potansiyelde elektroliz gerçekleştirilmemiştir. -1,6 V'ta format üretilmiştir ancak tespit edilen miktar yalnızca 70,08 mgL<sup>-1</sup> olup -1,68 mAcm<sup>-2</sup> ortalama akım yoğunluğu ile % 63,17 Faraday verimi elde edilmiştir. Katot potansiyeli -1,6 V'tan -1,8 V'a yükseltildiğinde Faraday veriminin arttığı, maksimum % 87,9 seviyesine ulaştığı görülmektedir. Aynı şekilde akım yoğunluğunda da artış olmakla birlikte ortalama akım yoğunluğu -7,36 mAcm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır. Çıplak Sn plakasında ise aynı potansiyelde elde edilen maksimum Faraday verimi % 52,7 olarak hesaplanmış olup 198,74 mgL<sup>-1</sup> format tespit edilmiştir.

Potansiyel -2,0 V olduğunda akım yoğunluğunda da artış gözlenmiştir ancak hem Faraday verimi hem de format miktarı azalmıştır. -2,0 V'ta Faraday verimi yalnızca % 56,7 iken ortalama akım yoğunluğu  $-11,48 \text{ mAcm}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır. Faraday verimindeki bu düşüş, daha negatif potansiyelerde artan HER'den kaynaklanmaktadır [132], [142]. Bu durum elektrot yüzeyindeki kabarcıkların yoğunluğundan da gözlemlenmiştir. Elde edilen Faraday verimi ve akım yoğunluğu için Şekil 4.25.a'da verilen değerler, Sn-bazlı elektrotlar ile yapılan önceki araştırma sonuçları ile tutarlıdır [125], [132], [140], [143]. Maksimum Faraday verimleri ve ortalama akım yoğunlukları Şekil 4.25.a'da gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde tespit edilen format miktarı ve sistemden geçen toplam yük miktarı.

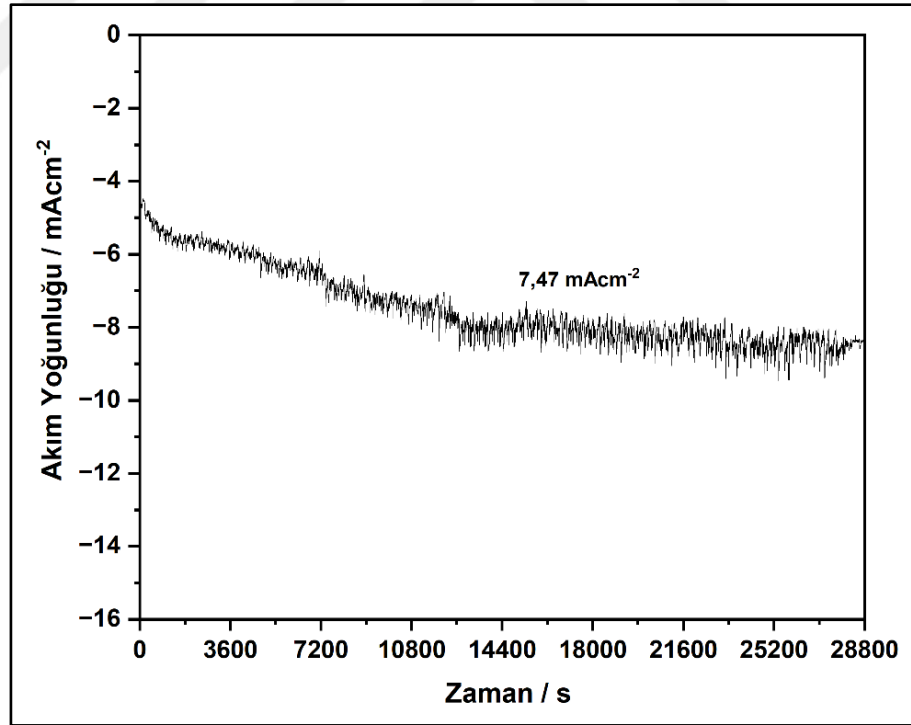
Elektroliz Potansiyeli (V)	Toplam Coulomb (C)	Format Konsantrasyonu (mgL <sup>-1</sup> )
-1,6	15,45	70,08
-1,7	32,88	183,95
-1,8	63,30	447,48
-1,9	76,14	386,54
-2,0	84,23	342,43



Şekil 4.25: a) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotun CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> içindeki Faraday verimi ve ortalama akım yoğunluğu değerleri b) Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrot üzerinde farklı sabit potansiyelerde elektroliz sonuçları.

#### 4.2.6. Stabilitenin Değerlendirilmesi

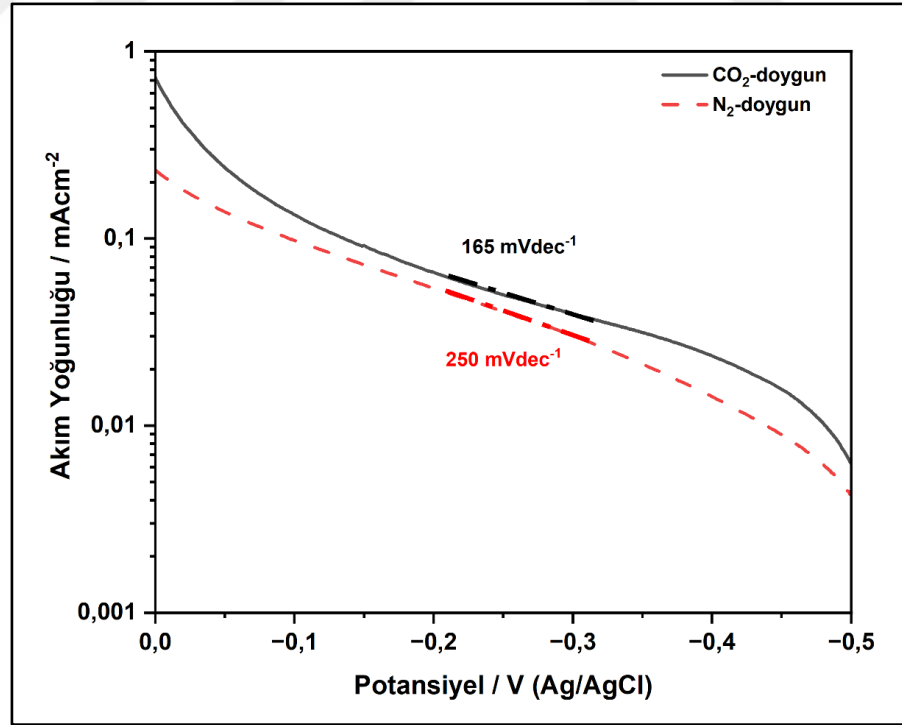
Pratik uygulamalar için katalitik aktivitenin yanı sıra iyi bir stabilite de gereklidir. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun kararlılığı, -1,8 V'ta 8 saat süren bir çalışma ile incelenmiştir. Daha önceki bir çalışmada, Faraday veriminin elektrolizin ilk 6 saatinde yüksek olduğu, ancak daha sonra azaldığı bildirilmiştir [132]. Ancak, Şekil 4.26'da gösterildiği gibi, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrot 8 saatlik elektroliz boyunca oldukça iyi bir stabilite sergilemiştir. Reaksiyonlar sırasında elektrolitin pH değeri de önemli ölçüde değişmemiştir. Bu çalışmada, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun akım yoğunluğunun ilk 3 saat boyunca -5 mAcm<sup>-2</sup>'den hafifçe arttığı, -8 mAcm<sup>-2</sup>'ye ulaştığı ve ardından elektrolizin sonuna kadar neredeyse sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Ortalama akım yoğunluğu ise -7,47 mAcm<sup>-2</sup> olarak kaydedilmiştir. Ayrıca, elektrolizden sonra, Sn plakası üzerinde geliştirilen chi-rGO/SnO<sub>2</sub> filminin diğer kompozit elektrotlardan daha kararlı olduğu ve reaksiyonun doğasının da önemli ölçüde değişmediği anlamına gelebilir.



Şekil 4.26: Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,1 M KHCO<sub>3</sub> içerisinde -1,8 V'ta gerçekleştirilen stabilite testi.

#### 4.2.7. Mekanistik Çalışmalar

Bu çalışmada, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun reaksiyon mekanizmasını ve kinetik davranışını anlamak için Tafel polarizasyon eğrileri çizilerek Tafel eğimleri incelenmiştir. Tafel polarizasyon eğrileri 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisindeki potansiyele karşı çizilen kısmi akım yoğunluğu grafiğinden türetilmiştir. Grafiklerinin doğrusal kısımları daha sonra Tafel denkleminde uydurulmuştur [107]. Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun CV eğrilerinden türetilen Tafel eğimi, CO<sub>2</sub>-doygun elektrolitte 165 mVdec<sup>-1</sup>'lik, N<sub>2</sub>-doygun elektrolitte 250 mVdec<sup>-1</sup>'lik eğim sergilemiştir (Şekil 4.27). Bu değerler, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrot için hız belirleme basamağı muhtemelen radikal ara madde CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>'yi (Basamak 2) oluşturan ilk elektronun transferine karşılık gelmektedir. Daha düşük bir Tafel eğiminin ECO<sub>2</sub>RR için daha hızlı reaksiyon kinetiğine karşılık geldiği bilinmektedir [24], [147]. Tafel eğimleri literatürdeki değerler ile karşılaştırıldığında katalizör yüzeyindeki CO<sub>2</sub>'ye ilk elektron transferinin yavaş olduğunu söylenebilir. Bununla birlikte N<sub>2</sub>-doygun ortamda radikal ara madde CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> oluşumunun çok daha yavaş olduğu ifade edilebilir [24], [29], [36], [44], [124].

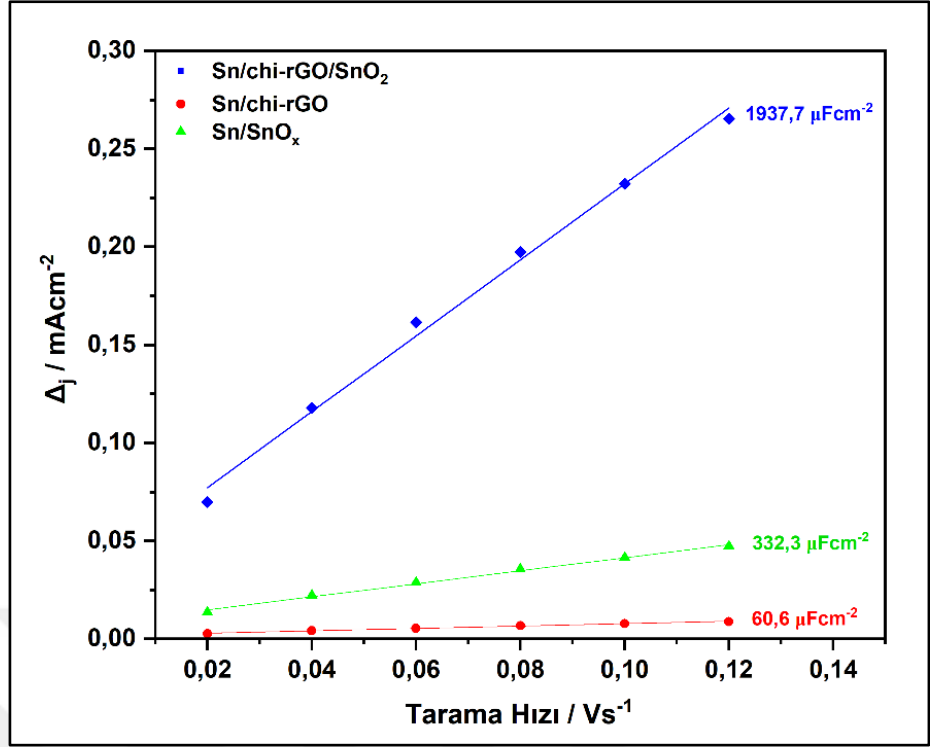


Şekil 4.27: Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotun N<sub>2</sub>- ve CO<sub>2</sub>- doygun ortamlardaki Tafel polarizasyon eğrileri.

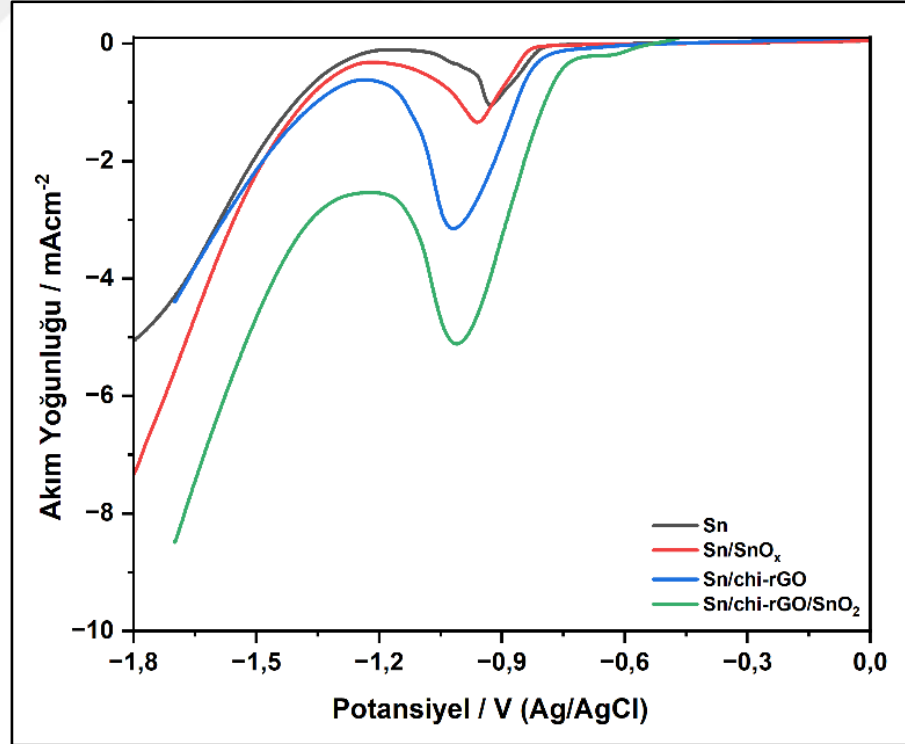
### 4.3. Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi ve Literatürle Karşılaştırılması

Bu tez çalışmasının ilk kısmında uygulanması kolay bir yöntem olan potansiyostatik elektrodepozisyon yöntemi ile Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar geliştirilmiştir. Burada kullanılan yöntemin diğerlerine üstünlüğü, yalnızca iki bileşen içeren elektrodepozisyon banyosu, elektrodepozisyon için uygulanan nispeten düşük aşırı potansiyel ve kısa elektrodepozisyon süresi ile -0,6 V potansiyel uygulanarak üretilen Sn/SnO<sub>x</sub> (-0,6 V) üzerinde yüksek verimle (% 74,7) format üretilmesi olarak ifade edilebilir. Tez çalışmasının ikinci kısmında ise aktif yüzey alanı ve CO<sub>2</sub> indirgeme aktivitesi oldukça yüksek olan Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlar geliştirilerek bu elektrotlar üzerinde CO<sub>2</sub> indirgenmiştir. SnO<sub>2</sub> elektrodepozisyon süresi 600 s olan Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> (600 s) üzerinde % 87,9 gibi oldukça yüksek Faraday verimiyle format üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, elektrolit ortamında birçok farklı türde katkı maddesinin kullanılmasının gerekli olduğu bildirilen çalışmalarla karşılaştırıldığında kimyasal ve enerji kullanımının düşük olması, CV ve elektrodepozisyon gibi basit ve maliyet etkin teknikler kullanılması ile ucuz ancak elektron iletme kabiliyeti çok yüksek olan karbon-bazlı malzemeler kullanılarak yüksek verimle format üretilmesi olarak ifade edilebilir.

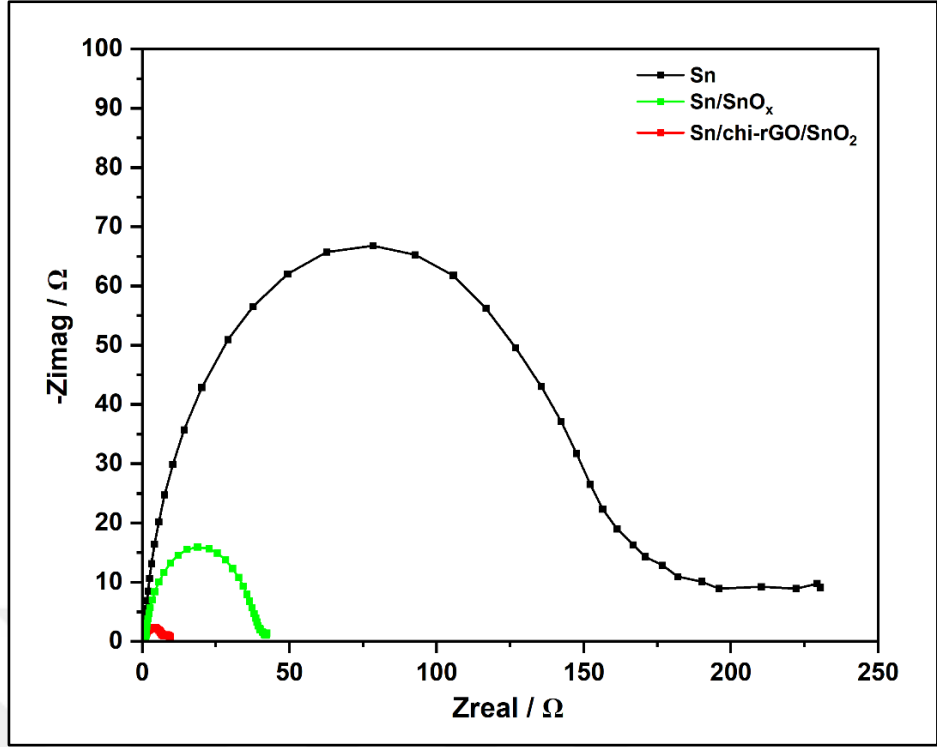
Tez kapsamında geliştirilen Sn/SnO<sub>x</sub>, Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlarla ilgili sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de sunulmuştur.



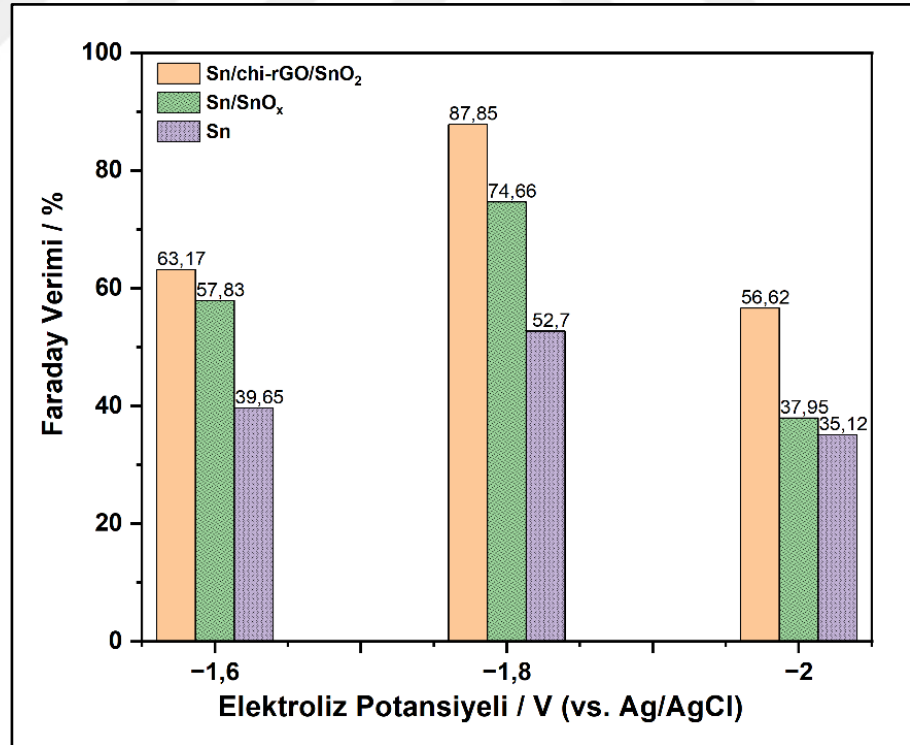
Şekil 4.28: Sn/SnO<sub>x</sub>, Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının karşılaştırılması.



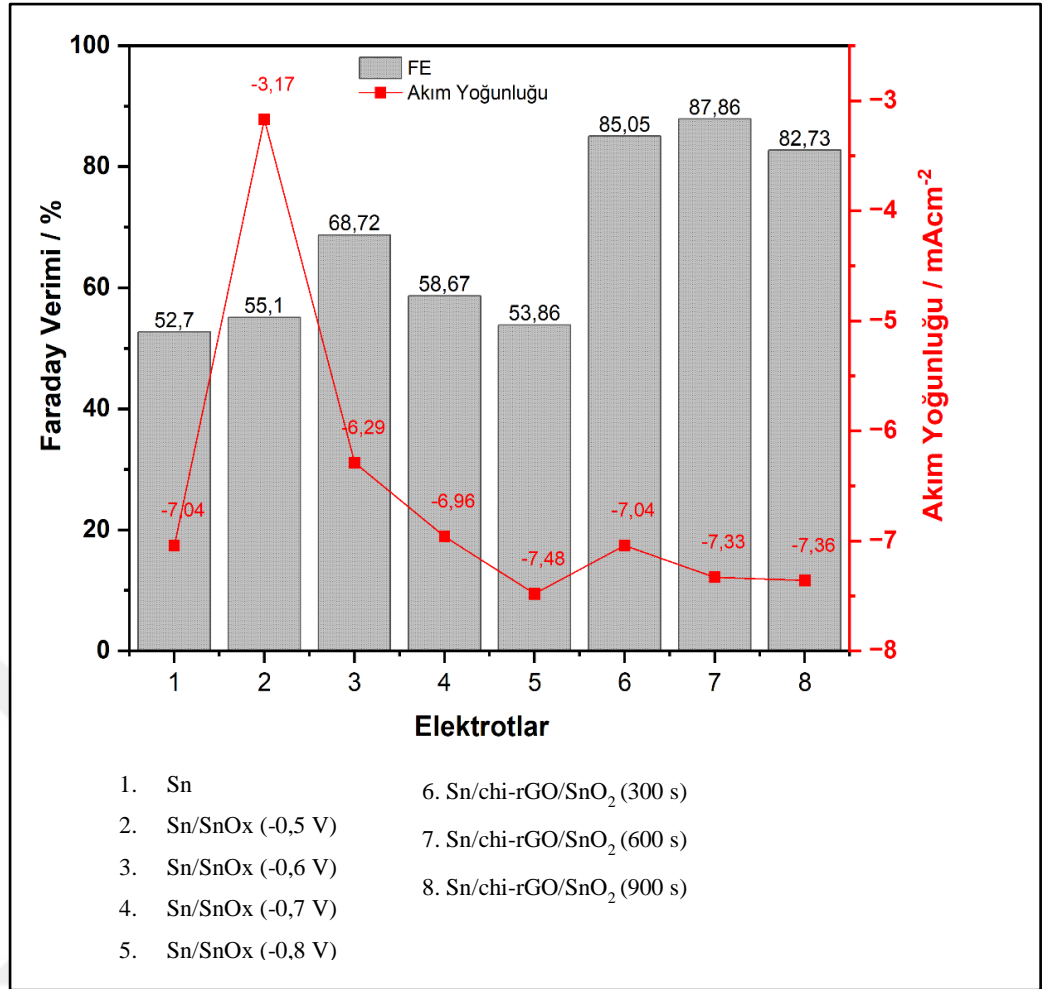
Şekil 4.29: Sn plaka, Sn/SnO<sub>x</sub>, Sn/chi-rGO ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisindeki LSV'lerinin karşılaştırılması, v=100 mVs<sup>-1</sup>.



Şekil 4.30: Sn plaka, Sn/SnO<sub>x</sub> ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotlara ait Nyquist diyagramları.



Şekil 4.31: Sn plaka, Sn/SnO<sub>x</sub> ve Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrotların CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde farklı potansiyelerde gerçekleştirilen elektroliz sonuçları.



Şekil 4.32: Tez çalışması kapsamında geliştirilen tüm elektrotların CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde -1,8 V'ta elde edilen maksimum Faraday verimi ve ortalama akım yoğunluğu değerleri.

ECO<sub>2</sub>RR için kullanılan kalay ve kalay oksit-bazlı elektrotların çoğu kimyasal ve hidrotermal yöntemlerle üretilmiştir ve Faraday verimleri % 62 ile % 89,6 aralığında değişmektedir. Karbon-bazlı malzemelerin Sn ve kalay oksitlerle kompozit olarak geliştirildiği elektrotlarla yapılan ECO<sub>2</sub>RR çalışmalarında ise Faraday verimi % 69 ile % 93,6 arasında değişmektedir. Bununla birlikte, elektrokimyasal olarak üretilen Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotlar ile (chi-rGO) ve SnO<sub>2</sub>-bazlı elektrotlar üzerinde şu ana kadar az sayıda ECO<sub>2</sub>RR çalışması yapılmıştır (Tablo 4.6).

Tablo 4.6:  $\text{KHCO}_3/\text{NaHCO}_3$  çözeltisi içerisinde  $\text{CO}_2$ 'nin  $\text{HCO}_2^-$ 'ye elektroindirgenmesi amacıyla geliştirilen Sn-,  $\text{SnO}_x$ - ve karbon-bazlı elektrokatalizörlerle yapılan çalışmaların özeti.

Elektrot	Hazırlama Metodu	Elektrolit Kompozisyonu	Uygulana Potansiyel (E)	f (%)	$-j_a$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	Referans
Deniz Kestanesi (Urchin) Nanoyapılı $\text{SnO}_2$	550 °C'de 2 saat kalsinasyonu takiben 180 °C'de 5 saat ısıtma işlemi uygulanan hidrotermal bir yöntem ile hazırlanmıştır.	Öncü kimyasal olarak $\text{SnCl}_2$ , katkı kimyasalları olarak $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , $\text{NaOH}$ , Nafion çözeltisi vb. kullanılmıştır.	-1,0 $\text{V}_{\text{SHE}}$	~62	~2	[116]
$\text{SnO}_2$ -86/Gaz Difüzyon Tabakası	24 saat boyunca 180 °C'de ısıtma işlemi uygulanan hidrotermal bir yöntem ile hazırlanmıştır.	$\text{SnCl}_4$ ve D-glikoz monohidrat, etanol ve distile su içinde çözülerek kullanılmıştır.	-1,7 $\text{V}_{\text{SHE}}$	62	~12	[117]
Tüp Yapılı (WIT) $\text{SnO}_2$ Nanofiber	Elektroçirgeme yöntemi (electrospinning) prosesi ile hazırlanmıştır.	Öncü kimyasal olarak $\text{SnCl}_2$ , katkı kimyasalları olarak poli(vinilpirolidon) (PVP), etil alkol (EtOH) ile N,N-dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır.	-0,99 $\text{V}_{\text{SHE}}$	63	~7	[123]
$\text{SnO}_x$ -Karbon Fiber	Üç farklı $\text{SnO}_x$ -bazlı malzeme: (i) mikro boyutlu $\text{SnO}$ ; (ii) mikro boyutlu $\text{SnO}_2$ ; ve (iii) 200 °C'de 4 saat boyunca hidrotermal işleme hazırlanan nano boyutlu $\text{SnO}_2$ kullanılarak hazırlanmıştır.	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , susuz etanol ve distile su içinde çözülerek kullanılmıştır.	-1,0 $\text{V}_{\text{SHE}}$	69	~5	[127]

Tablo 4.6: Devamı.

Sn/SnO <sub>x</sub>	-2 V potansiyelde 60 saniye boyunca elektrodepozisyon ve 180 °C'de 3 saat boyunca ısıtma işlemi uygulanarak hazırlanmıştır.	1 M HCl içerisinde çözölen SnCl <sub>2</sub> kullanılmıştır.	-1,36 V <sub>SHE</sub>	71,6	17,1	[33]
SnO <sub>x</sub> /Gaz Tabakası	Difüzyon Homöjen bir presipitasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.	SnCl <sub>2</sub> , karbon siyahı içeren sulu bir çözelti içinde üretilen ve karıştırılarak kullanılmıştır.	1,0 V <sub>SHE</sub>	75	400	[120]
SnO/C	400°C'de presipitasyon ve piroliz işlemleri uygulanarak hazırlanmıştır.	SnCl <sub>2</sub> ile birlikte birçok kimyasal kullanılmıştır: Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , HCl, KCl, HNO <sub>3</sub> , karbon siyahı vb.	-0,86 <sub>SHE</sub>	75	27,23	[128]
Sn/SnO <sub>x</sub>	<b>-0,6 V sabit potansiyelde 300 saniye potansiyostatik elektrodepozisyon yöntemi uygulanarak hazırlanmıştır.</b>	<b>0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde çözölmüş olan SnSO<sub>4</sub> kullanılmıştır.</b>	<b>-1,8 V<sub>Ag/AgCl</sub></b>	<b>75</b>	<b>7,4</b>	<b>Tez kapsamında yapılan ilk çalışma</b>
SnO <sub>x</sub> /Sn	15 V sabit potansiyelde 30 dakika anodizasyon yöntemi uygulanarak hazırlanmıştır.	NaF, etilen glikol ve deiyonize su çözeltisi kullanılmıştır.	-1,09 V <sub>SHE</sub>	77,4	4,8	[24]

Tablo 4.6: Devamı.

C-SnO <sub>2</sub>	180 °C'de 15 saat ve 550 °C'de 5 saat süren farklı ısı işlem adımlarından oluşan kalsinasyon prosesi kullanılarak hazırlanmıştır.	SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O; heksadesil trimetil amonyum bromür (CTAB), NaOH, alkol ve deiyonize su çözeltisi içinde çözülerek kullanılmıştır.	-0,8 V <sub>SHE</sub>	~80	5	[152]
SnO <sub>2</sub> Gözenekli Nanoteller	5 farklı adımda plazma teknolojisi kullanılarak hazırlanmıştır.	KOH/SnO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O ve HCl vb. kimyasallar kullanılmıştır.	-0,8 V <sub>SHE</sub>	80	~6	[121]
Camsı Karbon/SnO <sub>2</sub> NP	Lityum Elektrokimyasal Ayarlama Yöntemi (LiET) kullanılarak hazırlanmıştır.	Etil karbonat/dietil karbonat (EC/DEC = 1:1, v/v) içerisinde çözülen 1 M LiPF <sub>6</sub> kullanılmıştır.	-1,2 V <sub>SHE</sub>	81	9	[147]
Sn/SnO <sub>2</sub> Gözenekli Hollow Fiber	20 kV potansiyel uygulanan elektroğirme prosesi ile 1 saat 500 °C'de ve 3 saat 700 °C'de farklı ısı işlemler uygulanarak hazırlanmıştır.	Polivinilpirolidon (PVP) ve N, N-dimetilformamid (DMF) çözeltisi içinde çözülmüş olan SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O kullanılmıştır.	-1,6 V <sub>SCE</sub>	82,1	22,9	[124]
Sn/SnO <sub>2</sub> @NC	Eritip yeniden kristalleştirme (melt-recrystallization) yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.	Öncü kimyasal olarak SnCl <sub>2</sub> ile birlikte NH <sub>4</sub> F, tris, etanol, nitrik asit, karbon bezi vb. katkı kimyasalları kullanılmıştır.	-0,9 V <sub>SHE</sub>	83	-17	[122]

Tablo 4.6: Devamı.

SnS <sub>2</sub> /rGO	Hidrotermal bir yöntemle hazırlanmıştır.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SnCl<sub>4</sub> ile GO tozu, NaOH çözeltisi (5,0 M) ve L-sistein, vb. kimyasallar kullanılmıştır.</li> </ul>	-0,9 V <sub>SHE</sub>	84,5	13,9	[55]
SnO <sub>x</sub> /Gaz Tabakası	Difüzyon 140°C'de 4-12 saat süreyle ısıtıl işlem kullanılan bir hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır	<ul style="list-style-type: none"> <li>• SnCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O ve deiyonize suda çözünmüş CO(NH<sub>2</sub>),</li> <li>• Bağlayıcı hazırlamak için izopropil alkol ve Nafion çözeltisi kullanılmıştır.</li> </ul>	-1,6 V <sub>SHE</sub>	87,1	~10	[118]
Sn/chi-rGO/SnO <sub>2</sub>	<i>Sn/chi-rGO kompozit yapısı CV yöntemiyle sentezlenmiştir. SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri, -0,6 V sabit potansiyelde 600 s potansiyostatik elektrodepozisyon yoluyla kompozit yüzey üzerine dekore edilmiştir.</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Grafen oksit (0,5 mgmL<sup>-1</sup>-kitosan (% 2 w/v) çözeltisi,</i></li> <li>• <i>0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde SnSO<sub>4</sub> çözülerek kullanılmıştır.</i></li> </ul>	-1,8 V <sub>Ag/AgCl</sub>	88	7,36	<i>Tez kapsamında yapılan 2. çalışma</i>

Tablo 4.6: Devamı.

Grafen İçine Hapsedilmiş Kalay Tabakaları	İçine Metalik Kuantum Ultra ince SnO <sub>2</sub> tabakaları, 30 dakika süreyle hafif karıştırma içeren bir hidrotermal yöntemle sentezlenmiş olup ardından 10 saat boyunca 180 ° C'de tavlama yapılarak hazırlanmıştır.	SnO <sub>2</sub> tabakaları SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O ve etilendiamin arasındaki kimyasal reaksiyon ile sentezlenmiştir.	-1,8 V <sub>SCE</sub>	89	21,1	[31]
SnO <sub>x</sub> /Karbon Kağıt	-1,0 V potansiyelde Tek Kutuplu Puls Elektrodpozisyon Yöntemi (UPED) kullanılarak hazırlanmıştır.	SnCl <sub>2</sub> , sodyum sitrat (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisi içinde çözülerek kullanılmıştır.	-1,7 V <sub>Ag/AgCl</sub>	89	6	[25]
Sn/SnO/SnO <sub>2</sub> Nanotabakaları	Sıralı hidrotermal reaksiyonlar ve kalsine kristalizasyon prosesleri kullanılarak hazırlanmıştır.	Öncü kimyasal olarak SnCl <sub>2</sub> , katkı kimyasalları olarak heksametilentetramin (HMT), polietilen glikol 200 (PEG-200), üre, aseton, nitrik asit vb. kullanılmıştır.	-0,9 V <sub>SHE</sub>	89,6	17,1	[119]

Tablo 4.6: Devamı.

Sn/SnO <sub>x</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 80°C'deki su banyosunda 20 dakika boyunca 100 mA'de elektrokaplama uygulanmıştır.</li> <li>• 50 dakika süreyle 6 V potansiyelde bir anodik oksidasyon yöntemi kullanılmıştır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektrokaplama için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COONa ve NaOH içinde çözünmüş Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>,</li> <li>• Anodizasyon için 0,3 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.</li> </ul>	-1,2 V <sub>SHE</sub>	89,6	11,2	[32]
Sn/rGO800	SnCl <sub>2</sub> ve GO kompozitleri, Ar gazı altında 20 dakika boyunca 800°C'de termal olarak indirgenerek hazırlanmıştır.	Grafit tozu modifiye Hummer yöntemiyle hazırlanmış olup elde edilen GO çözeltisi SnCl <sub>2</sub> ile karıştırılarak kullanılmıştır.	-0,83 V <sub>SHE</sub>	90	10	[44]
SnO <sub>2</sub> /Grafen	Kalay oksit NP'ler modifiye edilmiş bir hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.	SnCl <sub>2</sub> , eser miktarda su ile etilen glikol içinde çözülerek, termal genleşme yöntemiyle hazırlanmış olup uygun miktarda grafen ilave edilerek kullanılmıştır.	-1,8 V <sub>SCE</sub>	93.6	~10,2	[36]

## 4.4. Büyük Ölçekli ECO<sub>2</sub>RR Sürecindeki Güncel Zorluklar

### 4.4.1. Elektrolizör Düzeyindeki Zorluklar

#### 4.4.1.1. Düşük Akım Yoğunluğu

CO<sub>2</sub> elektrolizörlerinin ticarileştirilmesinde karşılaşılan temel zorluklar; akım yoğunluğu, enerji verimliliği ve sulu elektrolitlerde CO<sub>2</sub>'nin düşük çözünürlüğünün dönüşüm oranını sınırlamasıdır (0,033 molL<sup>-1</sup>, 298 K'de) [96]. Özellikle, gözenekli elektrotların yüzeyine CO<sub>2</sub> transfer hızı, kesikli H-tipi hücrelerde yüksek akım yoğunluklarında sınırlı kalmaktadır [91]. Bu tip hücrelerde CO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğü, çözünen CO<sub>2</sub>'nin nötr-pH'lı bir karbonat karışımı oluşturacak şekilde hızla tüketilmesinden dolayı, özellikle alkali elektrolitlerde CO<sub>2</sub> transfer hızı düşüktür [153]. Diğer bir deyişle, CO<sub>2</sub>'nin hidroksit (OH<sup>-</sup>) ile karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) oluşturmak için hızlı ve termodinamik açıdan uygun reaksiyonu engel oluşturmaktadır. Bu durum, performansın iyileştirilmesine engel teşkil etmekle birlikte büyük voltaj kayıplarına yol açmaktadır. Ancak H-tipi hücreler, basit bir yapıya sahip olduğu için elektrokimyasal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmakta olup geri dönüşüm olmadan temiz ve kolay işletilebilir bir konfigürasyon olduğundan çeşitli katalizörlerin hızlı bir şekilde incelenmesi amacıyla kullanılabilir [154]. Ancak gelecekteki elektrolizörlerin uzun süreli çalışmalarda (>20000 saat) önemli akım yoğunluklarında (>200 mAcm<sup>-2</sup>) kararlı olmaları, ekonomik olarak cazip kalmaları açısından gereklidir [154] Bu açıdan H-tipi hücreler, büyük ölçekli uygulamalar için pek uygun olmamakla birlikte sürekli akış hücreleri (continuous flow cells), alternatif elektrolizörler olarak karşımıza çıkmaktadır [155].

#### 4.4.1.2. Elektrolit pH Yönetimi

İyon değiştirici membranlar, katot üzerinde oluşan ürünlerin yeniden oksidasyonunu önleyerek ve gaz halindeki ürünlerin karışmasını engelleyerek ürünlerin ayrıştırılmasını kolaylaştırmak için kullanılmaktadır. Ancak, içsel kütle transferi, membran boyunca bir pH gradyenti oluşturabilir ve bu da ek direnç

oluşturarak sistemin enerji verimliliğini düşürebilir veya sisteme zarar verebilir. Bu sorun, güçlü asidik veya bazik koşullar altında meydana gelmez çünkü akım tamamen mobil  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının göçü ile taşınır ve bunlar yüksek konsantrasyonda her yerde bulunur. Ancak, nötrden hafif bazik bir pH'da optimal çalışan bir katalizörle (kobalt-fosfat (Co-Pi) ve nikel-borat (Ni-Bi) vb.), akım artık  $H^+$  ve  $OH^-$  tarafından taşınmaz ve potansiyel kayıplara neden olur. Bununla birlikte, bu katalizörlerin yeryüzünde bol miktarda bulunması dolayısıyla düşük maliyetli olmaları, ılımlı aşırı gerilimler altında oksijen evrim reaksiyonunu (OER) harekete geçirmek açısından kullanışlı olabilir. Bu nedenle, pH gradyenti sorununun çözülmesi, bir katalizör seçerken ek seçenekler sunabilir ve böylece ekonomik uygunluk artırılabilir [155].

## **4.4.2. Proses Düzeyindeki Zorluklar**

### **4.4.2.1. Ürünlerin Ayrılması**

$CO_2$ 'nin sulu sistemlerdeki düşük çözünürlüğü, düşük dönüşüm oranlarına yol açmakta olup ticarileştirme için aşılması gereken ana engellerden biridir. Weng ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada; 50 sccm besleme akışıyla çalışırken bile yalnızca % 30  $CO_2$  tüketiminin elde edilebildiği bildirilmiştir [155].

Bununla yakından ilişkili bir diğer sorun, dönüşüm tamamlandıktan sonra elektrolizör içerisinde oluşan ürünlerin ayrıştırılma maliyetidir.  $ECO_2RR$ 'deki düşük dönüşüm oranı nedeniyle tepkimeye girmemiş  $CO_2$  ürün akışında gaz halinde kalabilir ve bu nedenle ürün ayrıştırma ünitesine ihtiyaç duyulabilir. Bu kapsamda Basınç Salınım Emilimi (PSA), elektroliz gazlarının endüstriyel ayrıştırılması ve saflaştırılması için yaygın olarak kullanılan maliyet-etkin teknolojilerden biri olup  $CO_2$ 'nin reaktöre geri dönüştürülmesi sağlanmaktadır [156]. Ancak, düşük dönüşüm oranı, ayrıştırma/geri dönüşüm döngüsünde giderek artan miktarda dönüşmemiş  $CO_2$ 'ye yol açabilmekte, böylece ayırma maliyetini ve dolayısıyla PSA sisteminin boyutunu ve sermaye maliyetini artırmaktadır [9].

Aynı zamanda sıvı ürünler de, H-tipi hücrelerde veya akış hücrelerinde kullanılan sıvı elektrolit içerisinde karışmaktadır. Sıvı ürünlerin tek geçişli birikimi genellikle çok küçüktür. Bu nedenle, elektrolit yüksek miktarda sıvı ürün birikimi olana ve kararlı durum ayrıştırması başlayana kadar geri dönüştürülebilir. Ancak,

elektrolitte yüksek oranda ürün birikimi, elektrolizör performansını olumsuz etkileyebilir [156]. Örneğin, formik asitten gelen format iyonları, ortamdaki diğer iyonlar (örneğin,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  vb.) ile karıştığından saf formik asit elde etmek için ek downstream ayrıştırma adımları gerekmektedir. Bu hem enerji hem de maliyet açısından yoğun bir prosestir [155], [157].

#### 4.4.2.2. Elektrik Maliyetleri

Elektrik maliyeti, işletmenin ana giderlerinden biridir [154]. Elektrokimyasal  $\text{CO}_2$  indirgeme sürecinin formik asit üretimindeki ekonomik uygunluğunu değerlendiren Rumayor ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada elektriğin etkisi belirlenmiştir. Bu kapsamda  $E_{\text{min-82}}$  ve  $E_{\text{min-21}}$  olarak adlandırılan iki senaryo ele alınmış olup bu senaryolarda fazla gerilim kaybı olmadan minimum miktarda elektrik enerjisi tüketilmiştir.  $E_{\text{min-21}}$  senaryosunda, elektrokimyasal reaksiyon yoluyla çıkışta elde edilen formik asit konsantrasyonu % 21'dir. Bu senaryo altında; faiz, genel giderler, denetim, vergiler, sigorta, işçilik maliyetleri, bakım, su, nehirler ve elektrik gibi değişken üretim maliyetleri (VCP) incelenmiştir. Toplam VCP  $0,26 \text{ Eurokg}^{-1}$  olarak hesaplanmış olup elektrik faturasının en büyük katkısı sağladığı belirlenmiştir ( $0,15 \text{ Eurokg}^{-1}$ ) [158]. Bu nedenle, minimum elektrik enerjisi tüketimi varsayılsa bile, toplam VCP içinde önemli miktarda elektrik tüketildiği ve elektrik maliyetini düşürmek için bir stratejiye ihtiyaç olduğu belirlenmiştir.

Jouny ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, çeşitli indirgeme ürünlerinin ekonomik uygunluğunu analiz etmek için genelleştirilmiş bir elektrokimyasal  $\text{CO}_2$  indirgeme ( $\text{ECO}_2\text{RR}$ ) tesisine yönelik bir teknik-ekonomik model geliştirilmiştir [156]. Burada elektrik fiyatının çoğu ürün için proses karlılığını etkileyen en önemli 3 faktörden biri olduğu belirlenmiştir. Özellikle n-propanol üretiminde 1 kW saatlik elektrik fiyatındaki sadece 0,01 dolarlık değişiklik, net bugünkü değer (NPV) farkında yaklaşık 40 milyon dolarlık bir farka neden olmaktadır. Bu sonuçlar, elektrik fiyatının NPV'yi etkileyen önemli bir faktör olduğunu ve ucuz elektriğin sürekli olarak sağlanması durumunda ticari bir  $\text{ECO}_2\text{RR}$  tesisinin inşa edilebileceğini göstermektedir.

Üretim maliyetini düşürmek için uygulanabilecek en iyi strateji, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması olacaktır. Yenilenebilir enerji teknolojilerinin ucuz

ve kolay erişilebilir kaynaklar olması dolayısıyla ECO<sub>2</sub>RR prosesi ile kimyasal hammaddelerin karbon-nötr bir şekilde üretilmesi gelecek vadeden bir yaklaşımdır [159].

Rüzgar, güneş, hidroelektrik ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları, CO<sub>2</sub>'nin faydalı kimyasallara elektrokimyasal dönüşümü için kullanılabilir. Özellikle, 2010 ile 2019 arasında küresel ağırlıklı ortalama seviyeleştirilmiş elektrik maliyeti (LCOE), modül fiyatlarının düşmesi nedeniyle büyük ölçekli güneş fotovoltaiklerinin maliyeti % 82 oranında düşmüştür (0,378 \$/kWh'den 0,068 \$/kWh'ye). Düşük maliyetinin yanı sıra, güneş enerjisi, elektrik ve termal enerjiyi sağlamak için kullanılabilmesi açısından da oldukça avantajlıdır [160].

#### **4.4.2.3. Entegre Proses Tasarımı**

Günümüzde birçok araştırmacı; katalizör, cihaz ve proses performansını ayrı ayrı inceleyerek ve geliştirerek CO<sub>2</sub>'nin elektroindirgenmesi prosesinin ticarileştirilmesi üzerinde çalışmaktadır. Bununla birlikte, çeşitli faktörler birbirini etkilemektedir. Örneğin, elektrolizörden elde edilen ürünlerin bileşimi, sonraki ayırma sürecini etkileyecek ve nihayetinde büyük ölçekli CO<sub>2</sub> elektroindirgenmesinin uygulanabilirliğini belirleyecektir. Bu nedenle, katalizör gibi küçük ölçekli unsurlardan başlayarak prosesin tamamı gibi büyük ölçekli unsurlara kadar CO<sub>2</sub> elektrokimyasal indirgenme prosesinin her yönünü kapsayan bir entegre proses tasarımı; petrokimyasal sistemleri değiştirmek ve kimyasalları ekonomik ve çevre dostu bir şekilde üretmek için temiz bir elektrokimyasal sistem geliştirmek açısından gereklidir.

Bu kapsamda, elektrokimyasal CO<sub>2</sub> indirgeme sisteminin ticarileştirilmesi için büyük ölçekli sistemlerin optimize edilmesi üzerine detaylı çalışmalar yapılması gerekmektedir. Henüz pek çalışma yapılmamış olmasına rağmen, Kim ve arkadaşları tarafından son zamanlarda bazı pilot ölçekli çalışmalar rapor edilmiştir. Örneğin, CO<sub>2</sub>'nin CO'ya dönüştürüldüğü sürekli pilot ölçekli bir elektroindirgeme sistemi inşa edilmiş ve işletilmiştir. 25 deney içinde maksimum CO kısmi akım yoğunluğu 51,14 mAcm<sup>-2</sup> olarak elde edilmiştir. Bu deney pilot ölçekli olarak yapılmış olsa da, bu tür optimizasyon proseslerinin seri üretime uygulanabilir olduğunu göstermiştir [155].

### 4.4.3. Stabilité ile İlgili Zorluklar

ECO<sub>2</sub>RR'nin ticarileştirilmesi için yüksek ürün seçiciliği ve üretim hızları ile düşük elektrik tüketimi tercih edilmektedir. Ancak, elektrokatalitik ECO<sub>2</sub>RR çalışmalarında genellikle gözden kaçırılan yaygın bir sorun, elektrokatalizörlerin dayanıklılığıdır. Ayrıca, büyük ölçekli üretimde maliyet etkinliğine ulaşmak için uzun işletme süreleri ele alınmalıdır. Elektrokimyasal indirgenme prosesi sonucu elde edilen kimyasalların seviyeleştirilmiş maliyetleri (LCC), net bugünkü değeri 0 olan bir satış maliyetini temsil eder ve en uygun senaryoda (elektrolitin % 100 geri dönüşümlü olduğu, işgücü maliyetinin sıfır olduğu ve sübvansé edilmiş güneş fotovoltatik elektrik maliyetinin 0,032 \$/kWh olduğu durum) en az 2000 saatlik işletmeden sonra piyasa fiyatlarından daha düşük olmaktadır. CO ve HCOOH'un LCC'si, deaktivasyona uğramış katalizörlerin değiştirilmesiyle ilişkili artan bakım maliyeti nedeniyle katalizör ömrüne son derece duyarlıdır. Kısa bir ömür, bakım maliyetinde eksponansiyel bir artışa yol açar ve dolayısıyla pratik ekonomik uygunluk açısından sorun teşkil eder. Bu nedenle, ekonomik değerlendirmeden önce rapor edilen elektrokatalizörlerin stabilite ve dayanıklılık sorunlarını dikkate almak çok önemlidir. [155].

#### 4.4.3.1. Katalizör Zehirlenmesi

Birçok çalışmada, ECO<sub>2</sub>RR performansının elektroliz sırasında bozulduğu belirtilmiştir [155]. Bu genellikle reaksiyon ara ürünlerinin adsorpsiyonu sonucu katalizörün deaktive olmasıyla ilişkilendirilir. CO<sub>2</sub> indirgeme sürecinin birden fazla adımında, katalizör yüzeyinde oluşan ve adsorplanan çeşitli ara ürünler ya toplu olarak elektrolite salınır ya da daha ileri reaksiyonlara girer. Adsorbe edilmiş türlerin katalizör yüzeyine çok güçlü bir şekilde bağlanması, katalizörün elektrokimyasal aktif alanlarının bloke olmasına ve dolayısıyla taze reaktanın girişini engelleyerek indirgeme reaksiyonuna katılmasını önler.

Weng ve arkadaşları, katalizör yüzeyinde karbonlu türlerin birikimini rapor etmiştir. 2 saatlik elektroliz süresince, metan ve etilen hidrokarbonlarının oluşumu için Faraday verimini % 56'dan % 13'e ve HER seviyesini % 30'dan % 80'e önemli ölçüde azalttığı gösterilmiştir. Elektroliz süresi boyunca C/Cu oranının C1s XPS

spektrumlarındaki değişikliklerinin analizi; katalizör üzerine metal türlerinin depolanmadığını, ancak  $\text{HCO}_3^-$  veya  $\text{CO}_2$ 'den türetilen karbonlu türlerin miktarının önemli ölçüde arttığını göstermiştir. C1s spektrumlarının daha ayrıntılı bir analizi, yüzeyde oluşan çeşitli bağ türlerini ortaya koymuştur. Bu şekilde karbon bileşiklerinin katalizör yüzeyini ciddi şekilde tıkadığını göstermiştir [161].

#### 4.4.3.2.Katalizör Kompozisyonu ve Değişimi

$\text{ECO}_2\text{RR}$  kapsamında katalizör aktivitesini artırmak genellikle elektroaktif katalitik alanları artırarak kristal morfolojisini şekillendirme stratejisini içermektedir. Elektrokatalitik  $\text{CO}_2$  indirgenmesi sırasında indirgeyici bir ortamda, nano boyutlu parçacıklar, yüksek enerji içerdikleri için yapılarını korumada nadiren başarılı olurlar. Bazı çalışmalar, yüzeyin yeniden yapılandırmasının taze bir kullanılabilir katalizör yüzeyi sağlama ve elektrokimyasal özelliklerini artırma açısından önemini belirtmiş olsa da, daha fazla çalışma, gözlenen katalizör aktivitesi ve seçiciliğinin bozulmasını mevcut yüzeylerin yapısal dönüşümlerine bağlamıştır.

Katalizörlerin yüzey morfolojisi, özellikle heterojen elektrokatalitik sistemlerde, katalizör aktivitesi ve seçiciliğini belirleyen en önemli faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir [162]. Yüzeydeki morfolojik özelliklerinin kontrolü; katalizörün elektronik yapısını kontrol edebilir ve ayrıca yüzeyin ıslanabilirliğini, çeşitli türlerin adsorpsiyon/desorpsiyon davranışını, kütle taşıma işlemlerini, lokal  $\text{CO}_2$  konsantrasyonu ve pH değeri gibi dış koşulları etkileyebilir. Üstün elektrokatalizörler, yüksek düzeyde düşük koordine atomları ve daha pürüzlü yüzeyleri olan yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanına (ECSA) sahip olma eğilimindedir. Yüksek ECSA, daha fazla reaktanın aktif katalizör bölgelerine ulaşmasına izin vererek toplam reaksiyon hızını etkilemektedir. Bununla birlikte, katalizörün belirli bir potansiyele maruz kaldığı elektrokatalitik  $\text{CO}_2$  indirgeme sistemlerinde, katalizörün kimyasal kompozisyonunu belirlemek zordur. Katalizör kompozisyonundaki değişiklikler aynı zamanda katalizörün aktivitesini de değiştirmektedir [155], [163].

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde, fosil yakıtlar küresel enerji talebinin yaklaşık % 75'ini oluşturmaktadır ve aşırı fosil yakıt tüketimi ile ilişkili CO<sub>2</sub> emisyonları küresel ölçekte aşırı iklim olaylarına, okyanusların asitlenmesine ve deniz seviyesinin yükselmesine neden olmaktadır. Küresel yıllık enerji talebinin 2010 ile 2050 yılları arasında yaklaşık % 80 oranında artacağı ve başta CO<sub>2</sub> olmak üzere sera gazlarında önemli bir artışa neden olacağı öngörülmektedir [1], [2]. Atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, sanayi devriminden önceki değeri olan 278 ppm'den mevcut durumda 418 ppm seviyesine kadar yükselmiştir [4]. Küresel İzleme Laboratuvarı'na göre (günlük küresel CO<sub>2</sub> trendi) küresel CO<sub>2</sub> seviyesinin 21 yy.ın sonuna kadar 580 ppm'e ulaşacağı tahmin edilmektedir [5], [6]. IPCC, uzun vadeli küresel ortalama sıcaklık artışının 2-2,4°C'larda kalabilmesi için 2050 yılına kadar CO<sub>2</sub> emisyonu miktarının % 50-85 oranında (2000 yılı ile kıyaslandığında) azaltılması gerektiğini belirtmiştir [5], [7], [8]. Atmosferdeki CO<sub>2</sub> miktarını azaltmak için kullanılan en etkin yöntemlerden birinin CO<sub>2</sub>'nin elektroindirgenmesi olduğu düşünülmektedir [10]. Reaksiyonların oda şartlarında gerçekleştirilebilmesi, elektrot/elektrolit ve elektrokimyasal koşulların kolaylıkla değiştirilebilmesi, ürün seçiciliğinin kontrol edilebilmesi gibi değişikliklerin kolay uygulanabilmesi dolayısıyla umut vaat eden bu teknik ile CO<sub>2</sub>'den formik asit, asetik asit, formaldehit, metanol, etilen vb. hidrokarbonlar üretilmektedir. Bu ürünler, sentetik yakıt olarak kullanılabilmesi gibi kimya, ilaç ve polimer sanayinde hammadde veya yardımcı hammadde olarak da kullanılabilir [11], [12]. Bu hidrokarbonlar arasında; tarım, boya ve deri endüstrisinde yaygın olarak kullanılan formik asit, potansiyel bir CO<sub>2</sub> dönüşüm ürünüdür. Ayrıca, formik asitin gelecek vaat eden bir sıvı hidrojen taşıyıcısı olacağı düşünülmektedir.

Elektrokimyasal CO<sub>2</sub> indirgenmesi için kullanılan metal elektrokatalizörlerden Sn, Pb, In ve Hg vb. metaller üzerinde birincil ECO<sub>2</sub>RR ürünü olarak format/formik asit üretilmektedir [20]. CO<sub>2</sub>'nin Sn-bazlı katot malzemeler üzerinde formata (3'ten yüksek pH'larda, format iyonu, HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> formundadır, bu nedenle birbirinin yerine kullanılmaktadır) indirgenmesi şu anda en umut verici ve en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Sn-bazlı katalizörler, nispeten düşük maliyetli, kolay ulaşılabilir oldukları ve toksik olmadıklarından, diğer yüksek performanslı malzemeler arasında

özellikle tercih edilmektedir [21], [22]. Sn üzerindeki ECO<sub>2</sub>RR, iki elektron transfer yolu ile ilerler ve sonuç olarak yüksek seçicilikle format elde edilebilir [24]. Ayrıca CO<sub>2</sub> elektroindirgenmesi için çoğunlukla bikarbonat tuzu ve nötre yakın elektrolitler tercih edilmektedir [20], [24], [25].

Tez çalışmasının birinci bölümünde CO<sub>2</sub>'yi etkin bir şekilde formata indirgeyen Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun üretimi için basit bir yöntem sunulmuştur. Elektrodpozisyon yoluyla geliştirilen Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot, CO<sub>2</sub>'nin HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>'ye elektrokimyasal indirgenmesi için Sn plaka ile karşılaştırıldığında nispeten yüksek katalitik aktivite ve seçicilik sergilemiştir. Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun morfolojisi ve yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, SnO<sub>x</sub> tabakasının Sn üzerine başarılı şekilde depozit edildiğini göstermektedir. Elektrot, daha az kimyasal ve enerji kullanılarak kısa sürede üretilmiştir. Sonuç olarak hazırlanan Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun ECO<sub>2</sub>RR için düşük maliyetli potansiyel bir elektrokatalizör olduğunu söylenebilir.

Sonuçlardan anlaşıldığı üzere, Format üretimi için Faraday verimi, elektroliz potansiyelinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Sn/SnO<sub>x</sub> elektrot, CO<sub>2</sub>-doygun 0,1 M KHCO<sub>3</sub> sulu çözeltisinde -1,8 V'ta en iyi performansı göstermiş olup ve Faraday verimi % 74,7'ye ulaşmıştır. Sulu çözeltilerde, CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi genellikle HER'ye eşlik etmekte ve katot potansiyeli elektrot üzerindeki akım yoğunluğunu belirleyerek H<sub>2</sub> oluşumunu kontrol etmektedir. Bu çalışmada, Sn plakası üzerindeki elektroaktif SnO<sub>x</sub> ince filmi HER'yi bastırması ve CO<sub>2</sub> indirgenme sürecinde daha yüksek performans elde edilmesinde çok önemli bir rol oynamıştır.

Sn/SnO<sub>x</sub> elektrotun, saf Sn plaka ile karşılaştırıldığında, gözenekli yapısı nedeniyle daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu söylenebilir. SnO<sub>x</sub> tabakasının CO<sub>2</sub> indirgeme reaksiyonuyla rekabet eden HER reaksiyonunu baskılayabilen bir oksit tabakası görevi görmekle birlikte CO<sub>2</sub>'nin elektrokatalitik olarak indirgenmesi için avantajlı olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle, elektrot yüzeyindeki oksit film, çıplak Sn plakasından daha iyi reaksiyon kinetiğine sahiptir. Bu durum literatürle de uyumludur [29], [125].

Sn plakası üzerindeki SnO<sub>x</sub> ince filmi, arayüzeyde daha yüksek miktarda oksijen sağlayarak CO<sub>2</sub>'nin formata dönüşümünü arttırmış olup, ayrıca mevcut elektrot yüzey alanını da artırmıştır. Ek olarak sonuçlar, elektrodpozisyon potansiyelinin ECO<sub>2</sub>RR verimliliğini artırmada önemli bir rol oynadığını doğrulamıştır. Bu nedenle, uygulanabilir voltaj aralığını ve çeşitli farklı alternatif malzemeler kullanarak aktif

yüzey alanını artırma olasılıklarının araştırılması gelecekte elektrokatalizörlerin performansını daha da artırmanın yollarını açacaktır.

Son zamanlarda, performansı yüksek elektrokatalizörlerin geliştirilmesi için dikkate değer katalitik, elektronik ve mekanik özelliklere sahip olan nano boyutlu malzemeler de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [20], [34]–[36]. Özellikle, maliyet etkinliği ve elektron iletme kabiliyeti nedeniyle, karbon-bazlı malzemeler enerji depolama ve dönüştürme uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafen oksit (GO) ve onun indirgenmiş formu olan indirgenmiş grafen oksit (rGO), yüksek yüzey alanı ve fonksiyonel grupları nedeniyle son zamanlarda çok fazla dikkat çekmektedir [39]–[42].

Metal nanopartiküller ve rGO ile modifiye edilmiş elektrokatalizörlerin CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi için mevcut yüzey alanlarının önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Tez çalışmasının ikinci kısmında bölümünde, chi-rGO destekli yeni bir Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrot geliştirilip karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu elektrot üzerinde CO<sub>2</sub> elektrokimyasal olarak indirgenerek çıplak bir Sn plakası üzerindeki chi-rGO/SnO<sub>2</sub> tabakasının işlevini araştırılmıştır. SEM ve XPS sonuçları, chi-rGO destekli SnO<sub>2</sub> elektrotun yüksek stokiyometrik oranda SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri içerdiğini ortaya koymuştur. Sn plakasının yüzeyi, elektrokimyasal yöntemlerle chi-rGO/SnO<sub>2</sub> tabakasıyla başarılı bir şekilde modifiye edilmiş olup hazırlanan Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> elektrot ECO<sub>2</sub>RR için yeni bir katot malzemesi olarak yakıt hücresi uygulamaları, sıvı hidrojen taşıma alanında umut verici olan, endüstride de yoğun şekilde kullanılan bir kimyasal olan format üretmek için değerlendirilmiştir.

Bulgularımıza göre, oksitlenmiş fonksiyonel gruplara sahip chi-rGO tabakası ve bu desteğin üzerindeki SnO<sub>2</sub> nanopartikülleri, CO<sub>2</sub> indirgeme kinetiğini iyileştirmiştir. İncelenen tüm elektrotlar arasında, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrot, diğer kompozitlere ve çıplak Sn plakasına göre dikkate değer bir CO<sub>2</sub> indirgeme performansı göstermiştir. CO<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,1 M KHCO<sub>3</sub> çözeltisinde -1,8 V'ta 2 saat elektroliz sonrasında Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> üzerinde elde edilen maksimum Faraday verimi yaklaşık % 88'e ulaşmış olup ve tespit edilen format miktarı 447,48 mgL<sup>-1</sup>'a kadar yükselmiştir. Çıplak Sn üzerinde elde edilen maksimum Faraday verimi, aynı koşullar altında yalnızca % 52,7 olarak kaydedilmiştir. EDS ve ECSA sonuçları ile SEM fotoğrafları da bu bulguları desteklemektedir.

Format için Faraday veriminin, uygulanan katodik potansiyele, elektrot yüzeyinin nanoyapısına, özellikle de elektrotun benzersiz morfolojisine büyük ölçüde bağlı olduğu görülmektedir. Bu morfolojik yapı, katalitik bölgelerin CO<sub>2</sub>'yi absorbe etmesini kolaylaştırabilmekte bu da gelişmiş katalitik aktivite ve yüksek oranda Faraday verimliliği ile sonuçlanmaktadır. Ayrıca, stabilite testi, hazırlanan Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotun, 8 saatlik elektroliz prosesi boyunca kararlı bir akım yoğunluğuna sahip olduğunu ve yüksek dayanıklılığa sahip olduğunu göstermiştir. Özetlemek gerekirse, Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> kompozit elektrotun, benzersiz morfolojisi nedeniyle yüksek verimle format üretimi gerçekleştirilebilmesi ve uzun süre stabilitesini koruyabilmesi nedeniyle elektrokimyasal CO<sub>2</sub> dönüşümü için umut verici bir potansiyel elektrokatalizör olduğu söylenebilir.

CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi, sera gazlarının azaltılması ve sürdürülebilir enerji dönüşümü gibi önemli hedeflere ulaşmada yardımcı olabilecek bir yöntem olduğundan bu alandaki çalışmaların artarak devam edeceği öngörülmektedir. Bu kapsamda; katalizör geliştirme çalışmaları ve yenilikçi elektrokimyasal hücre tasarımları önem arz etmektedir. Enerji tüketiminin azaltılması ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ise proses verimliliğini ve maliyetleri oldukça azaltacaktır. Ancak elektrokatalizörlerin ömürlerinin kısa olması, bakım maliyetinde artışlara neden olduğundan büyük ölçekli uygulamalar için sorun teşkil etmektedir. Bu açıdan, ekonomik değerlendirmelerden önce geliştirilecek elektrokatalizörlerin stabilite ve dayanıklılık sorunlarının dikkate alınması ve bu alandaki sorunların çözülmesi gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Rende K., Ercan Ö., Himioğlu B., Ergenekon P., Sadıkoğlu H., (2018), "Assessment of CO<sub>2</sub> reduction techniques of cement production in Turkey", *International Journal of Global Warming*, 16 (1), 18–38.
- [2] Özbilen Ş. K., Rende K., Kılıçaslan Y., Karal Önder Z., Önder G., Töngür Ü., et al., (2019), "Prediction of the resource-efficient potential of Turkish manufacturing industry: a country-based study", *Clean Technologies and Environmental Policy*, 21 (5), 1013–1037.
- [3] Mccollum D., Bauer N., Calvin K., (2014), "Fossil resource and energy security dynamics in conventional and carbon-constrained worlds", *Climatic Change*, 123 413–426.
- [4] Web 1, (2022), <https://gml.noaa.gov/ccgg/>, (Erişim Tarihi: 18/06/23).
- [5] Web 2, (2014), *Climate Change Synthesis Report*, <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>, (Erişim Tarihi: 15/05/23).
- [6] Mustafa A., Lougou B. G., Shuai Y., Wang Z., Tan H., (2020), "Current technology development for CO<sub>2</sub> utilization into solar fuels and chemicals: A review", *Journal of Energy Chemistry*, 49 96–123.
- [7] An X., Li S., Hao X., Xie Z., Du X., Wang Z., et al., (2021), "Common strategies for improving the performances of tin and bismuth-based catalysts in the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid/formate", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143 (February), 110952.
- [8] Web 3, (2019), *Global warming of 1.5 °C*, [https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/09/IPCC-Special-Report-1.5-SPM\\_zh.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/09/IPCC-Special-Report-1.5-SPM_zh.pdf), (Erişim Tarihi: 10/06/23).
- [9] 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), 1301–10.
- [10] Duarah P., Haldar D., Yadav V. S. K., Purkait M. K., (2021), "Progress in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid: A review on current trends and future prospects", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (6), 106394.
- [11] Jhong H. R. M., Ma S., Kenis P. J., (2013), "Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities", *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2 (2), 191–199.

- [12] Hu B., Guild C., Suib S. L., (2013), "Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and value-added products", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 1 18–27.
- [13] Web 4, (2022), *Global Energy Review: CO<sub>2</sub> Emissions in 2021*, <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c3086240-732b-4f6a-89d7-db01be018f5e/GlobalEnergyReviewCO2Emissionsin2021.pdf>, (Erişim Tarihi: 14/07/23).
- [14] 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 (2), 631–675.
- [15] Zhao S., Li S., Guo T., Zhang S., Wang J., Wu Y., et al., (2019), "Advances in Sn-Based Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction", *Nano-Micro Letters*, 11 (1), 1–19.
- [16] Le Quéré C., Moriarty R., Andrew R. M., Canadell J. G., Sitch S., Korsbakken J. I., et al., (2015), "Global Carbon Budget 2015", *Earth System Science Data*, 7 (2), 349–396.
- [17] Du D., Lan R., Humphreys J., Tao S., (2017), "Progress in inorganic cathode catalysts for electrochemical conversion of carbon dioxide into formate or formic acid", *Journal of Applied Electrochemistry*, 47 (6), 661–678.
- [18] Wiley, (2002), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley VCH.
- [19] Narayanan S. R., Haines B., Soler J., Valdez T. I., (2011), "Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide to Formate in Alkaline Polymer Electrolyte Membrane Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 158 167–173.
- [20] Li Q., Rao X., Sheng J., Xu J., Yi J., Liu Y., et al., (2018), "Energy storage through CO<sub>2</sub> electroreduction: A brief review of advanced Sn-based electrocatalysts and electrodes", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 27, 48–59.
- [21] Al-Tamreh S. A., Ibrahim M. H., El-Naas M. H., Vaes J., Pant D., Benamor A., et al., (2021), "Electroreduction of Carbon Dioxide into Formate: A Comprehensive Review", *ChemElectroChem*, 8 3207–3220.
- [22] Cheng F., Zhang X., Mu K., Ma X., Jiao M., Wang Z., et al., (2021), "Recent Progress of Sn-Based Derivative Catalysts for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>", *Energy Technology*, 9 (1), 1–18.
- [23] Zhao C., Wang J., (2016), "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts", *Chemical Engineering Journal*, 293 161–170.
- [24] Daiyan R., Lu X., Ng Y. H., Amal R., (2017), "Surface engineered tin foil for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate", *Catalysis Science and Technology*, 7 (12), 2542–2550.

- [25] An X., Li S., Yoshida A., Wang Z., Hao X., Abudula A., et al., (2019), "Electrodeposition of Tin-Based Electrocatalysts with Different Surface Tin Species Distributions for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to HCOOH", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7 9360–9368.
- [26] 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", *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (12), 1107–1123.
- [27] Choi S. Y., Jeong S. K., Kim H. J., Baek I. H., Park K. T., (2016), "Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Tin-Lead Alloys", *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4 (3), 1311–1318.
- [28] Hori Y., (2008), "Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes", *Modern Aspects of Electrochemistry*, (42), 89–189.
- [29] Chen Y., Kanan M. W., (2012), "Tin oxide dependence of the CO<sub>2</sub> reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysis", *Journal of the American Chemical Society*, 134 (4), 1986–1989.
- [30] Cui C., Han J., Zhu X., Liu X., Wang H., Mei D., et al., (2016), "Promotional effect of surface hydroxyls on electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> over SnO<sub>x</sub>/Sn electrode", *Journal of Catalysis*, 343 257–265.
- [31] Lei F., Liu W., Sun Y., Xu J., Liu K., Liang L., et al., (2016), "Metallic tin quantum sheets confined in graphene toward high-efficiency carbon dioxide electroreduction", *Nature Communications*, 7 1–8.
- [32] Lai Q., Yuan W., Huang W., Yuan G., (2020), "Sn/SnO<sub>x</sub> electrode catalyst with mesoporous structure for efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> to formate", *Applied Surface Science*, 508.
- [33] Won D. H., Choi C. H., Chung J., Chung M. W., Kim E. H., Woo S. I., (2015), "Rational Design of a Hierarchical Tin Dendrite Electrode for Efficient Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>", *ChemSusChem*, 8 (18), 3092–3098.
- [34] Del Castillo A., Alvarez-Guerra M., Solla-Gullón J., Sáez A., Montiel V., Irabien A., (2017), "Sn nanoparticles on gas diffusion electrodes: Synthesis, characterization and use for continuous CO<sub>2</sub> electroreduction to formate", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 18 222–228.
- [35] Yu J., Liu H., Song S., Wang Y., Tsiakaras P., (2017), "Electrochemical reduction of carbon dioxide at nanostructured SnO<sub>2</sub>/carbon aerogels: The effect of tin oxide content on the catalytic activity and formate selectivity", *Applied Catalysis A: General*, 545 (July), 159–166.
- [36] Zhang S., Kang P., Meyer T. J., (2014), "Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate", *Journal of the American Chemical Society*, 136 (5), 1734–1737.

- [37] Tripathi A. M., Mitra S., (2014), "Ecofriendly Approach to Making Graphene-Tin/Tin Oxide Nanocomposite Electrodes for Energy Storage", *ChemElectroChem*, 1 (8), 1327–1337.
- [38] Lu Q., Jiao F., (2016), "Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Electrocatalyst, Reaction Mechanism, and Process Engineering", *Nano Energy*, 29 439–456.
- [39] Chen X., Wu G., Chen J., Chen X., Xie Z., Wang X., (2011), "Synthesis of "clean" and well-dispersive pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (11), 3693–3695.
- [40] Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S., (2010), "The chemistry of graphene oxide", *Chemical Society Reviews*, 39 (1), 228–240.
- [41] Kou R., Shao Y., Mei D., Nie Z., Wang D., Wang C., et al., (2011), "Stabilization of electrocatalytic metal nanoparticles at metal-metal oxide-graphene triple junction points", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (8), 2541–2547.
- [42] Saravanan G., Mohan S., (2016), "Pt nanoparticles embedded on reduced graphite oxide with excellent electrocatalytic properties", *Applied Surface Science*, 386 96–102.
- [43] Alves D. C. B., Silva R., Voiry D., Asefa T., Chhowalla M., (2015), "Copper nanoparticles stabilized by reduced graphene oxide for CO<sub>2</sub> reduction reaction", *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 4 (1).
- [44] Tsujiguchi T., Kawabe Y., Jeong S., Ohto T., Kukunuri S., Kuramochi H., et al., (2021), "Acceleration of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formate at the Sn/reduced graphene oxide interface", *ACS Catalysis*, 11 (6), 3310–3318.
- [45] Choi S., Kim C., Suh J. M., Jang H. W., (2019), "Reduced graphene oxide-based materials for electrochemical energy conversion reactions", *Carbon Energy*, 85–108.
- [46] Zhang Y., Liu M., Sun S., Yang L., (2020), "The preparation and characterization of SnO<sub>2</sub>/rGO nanocomposites electrode materials for supercapacitor", *Advanced Composites Letters*, 29 (391), 1–7.
- [47] Bhangare B., Sinju K. R., Ramgir N. S., Gosavi S., Debnath A. K., (2022), "Noble metal sensitized SnO<sub>2</sub>/RGO nanohybrids as chemiresistive E-nose for H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and NO<sub>2</sub> detection", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 147, 106706.
- [48] Moghaddas S., Salehi M., Bagheri-Kazemabad S., (2022), "Preparation, characterization, and photocatalytic degradation of methylene blue of SnO<sub>2</sub>/RGO nanocomposite produced by facile hydrothermal process", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 20–22.

- [49] Li Q., Zhang G., Qu Y., Zheng Z., Wang J., Zhu M., et al., (2022), "Capacity Contribution Mechanism of rGO for SnO<sub>2</sub>/rGO Composite as Anode of Lithium-ion Batteries", *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 35 (1), 0–7.
- [50] Zuo S., Li D., Wu Z., Sun Y., Lu Q., Wang F., et al., (2018), "SnO<sub>2</sub>/Graphene Oxide Composite Material with High Rate Performance Applied in Lithium Storage Capacity", *Electrochimica Acta*, 264 61–68.
- [51] Du F., Yang B., Zuo X., Li G., (2015), "Dye-sensitized solar cells based on low-cost nanoscale SnO<sub>2</sub>@RGO composite counter electrode", *Materials Letters*, 158 424–427.
- [52] Kalidoss R., Umapathy S., Anandan R., Ganesh V., Sivalingam Y., (2019), "Comparative Study on the Preparation and Gas Sensing Properties of Reduced Graphene Oxide/SnO<sub>2</sub> Binary Nanocomposite for Detection of Acetone in Exhaled Breath", *Analytical Chemistry*, 91 (8), 5116–5124.
- [53] Lee P. M., Chen Z., Li L., Liu E., (2015), "Reduced graphene oxide decorated with tin nanoparticles through electrodeposition for simultaneous determination of trace heavy metals", *Electrochimica Acta*, 174 207–214.
- [54] Doğan H. Ö., Urhan B. K., Özer T. Ö., Demir Ü., (2021), "One-Pot Electrochemical Fabrication of SnO-Reduced Graphene Oxide Electrodes for Amperometric Sensing of Dopamine", *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40 (2), 299–306.
- [55] Li F., Chen L., Xue M., Williams T., Zhang Y., MacFarlane D. R., et al., (2017), "Towards a better Sn: Efficient electrocatalytic reduction of SnO<sub>2</sub> to formate by Sn/SnS<sub>2</sub> derived from SnS<sub>2</sub> nanosheets", *Nano Energy*, 31, 270–277.
- [56] Owen C. D., Grant Norton M., (2015), "Growth mechanism of one dimensional tin nanostructures by electrodeposition", *Journal of Materials Science*, 51 (1), 577–588.
- [57] Teller H., Ohanona S., Kashyap D., Schechter A., (2016), "Morphological study of branched Sn structure formed under selected electrochemical conditions", *Journal of Materials Science*, 51 (18), 8471–8483.
- [58] Wang Q., Wu Y., Zhu C., Xiong R., Deng Y., Wang X., et al., (2021), "Sn Nanoparticles Deposited onto a Gas Diffusion Layer via Impregnation-Electroreduction for Enhanced CO<sub>2</sub> Electroreduction to Formate", *Electrochimica Acta*, 369 137662.
- [59] Gupta A., Srivastava C., (2020), "Nucleation and growth mechanism of tin electrodeposition on graphene oxide: A kinetic, thermodynamic and microscopic study", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 861 113964.

- [60] Ma J., Sahai Y., (2013), "Chitosan biopolymer for fuel cell applications", *Carbohydrate Polymers*, 92 (2), 955–975.
- [61] Marroquin J. B., Rhee K. Y., Park S. J., (2013), "Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties", *Carbohydrate Polymers*, 92 (2), 1783–1791.
- [62] Kayan D. B., Koçak D., İlhan M., (2016), "The activity of PANi-Chitosan composite film decorated with Pt nanoparticles for electrocatalytic hydrogen generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (25), 10522–10529.
- [63] Al-Sherbini A. S. A., Ghannam H. E. A., El-Ghanam G. M. A., El-Ella A. A., Youssef A. M., (2019), "Utilization of chitosan/Ag bionanocomposites as eco-friendly photocatalytic reactor for Bactericidal effect and heavy metals removal", *Heliyon*, 5 (6), 01980.
- [64] Hardy J. J. E., Hubert S., Macquarrie D. J., Wilson A. J., (2004), "Chitosan-based heterogeneous catalysts for Suzuki and Heck reactions", *Green Chemistry*, 6 (1), 53–56.
- [65] Visser W., Brundtland G. H., (2013), "Our Common Future ('The Brundtland Report'): World Commission on Environment and Development".
- [66] Fonseca L. M., Domingues J. P., Dima A. M., (2020), "Mapping the sustainable development goals relationships", *Sustainability (Switzerland)*, 12 (8), 1–15.
- [67] Gedik Y., (2020), "Sosyal, Ekonomik ve Çevresel Boyutlarla Sürdürülebilirlik ve Sürdürülebilir Kalkınma", *International Journal of Economics, Politics, Humanities & Social Sciences*, 3 (3), 197–206.
- [68] Şeker S., Hacıeminoğlu E., (2014), "Sürdürülebilir Kalkınma ve İklim Değişikliği", *İksad Yayınevi*, Ankara.
- [69] Yüksel A., Barut D., (2013), "Uluslararası Çevre Hukukunda Sürdürülebilir Kalkınma", *Çevre, Şehir ve İklim Dergisi*, 32–58.
- [70] Lim S. S., Allen K., Dandona L., Forouzanfar M. H., Fullman N., Goldberg E. M., et al., (2016), "Measuring the health-related Sustainable Development Goals in 188 countries: a baseline analysis from the Global Burden of Disease Study 2015", *The Lancet*, 388 (10053), 1813–1850.
- [71] Ioannou I., Galán-Martín Á., Pérez-Ramírez J., Guillén-Gosálbez G., (2022), "Trade-offs between Sustainable Development Goals in carbon capture and utilisation", *Energy and Environmental Science*.
- [72] Coscieme L., Mortensen L. F., Donohue I., (2021), "Enhance environmental policy coherence to meet the Sustainable Development Goals", *Journal of Cleaner Production*, 296 126502.

- [73] Web 5, (2018), Special Report: Global Warming of 1.5 C, <https://www.ipcc.ch/sr15/>, (Erişim Tarihi: 24/07/23).
- [74] Mikunda T., Brunner L., Skylogianni E., Monteiro J., Rycroft L., Kemper J., (2021), "Carbon capture and storage and the sustainable development goals", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 108, 103318.
- [75] Ausfelder F., Beilmann C., Bertau M., Bräuninger S., Heinzl A., Hoer R., et al., (2017), "Energy Storage as Part of a Secure Energy Supply", *ChemBioEng Reviews*, 4 (3), 144–210.
- [76] Cuéllar N. S. R., (2019), *Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide towards Value-Added Chemicals*, Lehrstuhl für Technische Chemie, 2019.
- [77] Goeppert A., Prakash G. K. S., Olah G. A., (2014), "Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products- closing the loop", *Chemical Society Reviews*, 43 (23), 7995–8194.
- [78] Cuéllar-Franca R. M., Azapagic A., (2015), "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 9 82–102.
- [79] Abanades J. C., Rubin E. S., Mazzotti M., Herzog H. J., (2017), "On the climate change mitigation potential of CO<sub>2</sub> conversion to fuels", *Energy and Environmental Science*, 10 (12), 2491–2499.
- [80] Chu S., Majumdar A., (2012), "Opportunities and challenges for a sustainable energy future", *Nature*, 488 (7411), 294–303.
- [81] Web 6, (2023), UN Population Division Data Portal, <https://population.un.org/dataportal/home>, (Erişim Tarihi: 24/07/23).
- [82] Web 7, (2017), *World Population Prospects 2017 – Data Booklet*, [https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/files/documents/2020/Jan/un\\_2017\\_world\\_population\\_prospects-2017\\_revision\\_databooklet.pdf](https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/files/documents/2020/Jan/un_2017_world_population_prospects-2017_revision_databooklet.pdf), (Erişim Tarihi: 24/07/23).
- [83] International Energy Agency, (2019), "Global Energy and CO<sub>2</sub> Status Report: The Latest Trends in Energy and Emissions in 2018", 1–341.
- [84] Meinshausen M., Meinshausen N., Hare W., Raper S. C. B., Frieler K., Knutti R., et al., (2009), "Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2 °C", *Nature Letters*, 458.
- [85] Savaresi A., (2016), "The Paris agreement: A new beginning?", *Journal of Energy and Natural Resources Law*, 34 (1), 16–26.

- [86] Kumar B., Brian J. P., Atla V., Kumari S., Bertram K. A., White R. T., et al., (2016), "New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction", *Catalysis Today*, 270 19–30.
- [87] Alli Y. A., Oladoye P. O., Ejeromedoghene O., Bankole O. M., Alimi O. A., Omotola E. O., et al., (2023), "Nanomaterials as catalysts for CO<sub>2</sub> transformation into value-added products: A review", *Science of the Total Environment*, 868, 161547.
- [88] Zhang B., Wu Y., Zhai P., Wang C., Sun L., Hou J., (2022), "Rational design of bismuth-based catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction", *Chinese Journal of Catalysis*, 43 (12), 3062–3088.
- [89] Lu S., Wang Y., Xiang H., Lei H., Xu B. Bin, Xing L., et al., (2022), "Mass transfer effect to electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>: Electrode, electrocatalyst and electrolyte", *Journal of Energy Storage*, 52 (PA), 104764.
- [90] Lei Y., Wang Z., Bao A., Tang X., Huang X., Yi H., et al., (2023), "Recent advances on electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to resources: Target products, reaction pathways and typical catalysts", *Chemical Engineering Journal*, 453, 139663.
- [91] Garg S., Li M., Weber A. Z., Ge L., Li L., Rudolph V., et al., (2020), "Advances and challenges in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction processes: An engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials", *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (4), 1511–1544.
- [92] Endrődi B., Bencsik G., Darvas F., Jones R., Rajeshwar K., Janáky C., (2017), "Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide", *Progress in Energy and Combustion Science*, 62 133–154.
- [93] Salvatore D., Berlinguette C. P., (2020), "Voltage Matters When Reducing CO<sub>2</sub> in an Electrochemical Flow Cell", *ACS Energy Letters*, 5 (1), 215–220.
- [94] Singh M. R., Papadantonakis K., Xiang C., Lewis N. S., (2015), "An electrochemical engineering assessment of the operational conditions and constraints for solar-driven water-splitting systems at near-neutral pH", *Energy and Environmental Science*, 8 (9), 2760–2767.
- [95] König M., Vaes J., Klemm E., Pant D., (2019), "Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>", *IScience*, 19 135–160.
- [96] Proietto F., Patel U., Galia A., Scialdone O., (2021), "Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to formic acid using a Sn based electrode: A critical review on the state-of-the-art technologies and their potential", *Electrochimica Acta*, 389 138753.
- [97] Kopljar D., Inan A., Vindayer P., Wagner N., Klemm E., (2014), "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate at high current density using gas diffusion electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, 44 (10), 1107–1116.

- [98] Benson E. E., Kubiak C. P., Sathrum A. J., Smieja J. M., (2009), "Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO<sub>2</sub> to liquid fuels", *Chemical Society Reviews*, 38 (1), 89–99.
- [99] Zhong H., Fujii K., Nakano Y., (2016), "Electroactive species study in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in KHCO<sub>3</sub> solution at elevated temperature", 25 517–522.
- [100] Oloman C., Li H., (2008), "Electrochemical processing of carbon dioxide", *ChemSusChem*, 1 (5), 385–391.
- [101] Chen Z., Wang N., Yao S., Liu L., (2017), "The flaky Cd film on Cu plate substrate: An active and efficient electrode for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 22, 191–196.
- [102] Dopp E., Rettenmeier A. W., (2013), "Encyclopedia of Metalloproteins", SpringerLink.
- [103] Weeks M. E., Chisholm J. J., Francisco S., Laxen D. P. H., Hutchinson T. C., (1997), "Germanium, Tin and Lead", *Chemistry of the Elements*, 367–405.
- [104] Rosman K. J. R., Loss R. D., De Laeter J. R., (1984), "The isotopic composition of tin", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 56 (3), 281–291.
- [105] Cornelius B., Treivish S., Rosenthal Y., Pecht M., (2017), "The phenomenon of tin pest: A review", *Microelectronics Reliability*, 79, 175–192.
- [106] Dos Santos M. C., Maynard M. C., Aveiro L. R., Da Paz E. C., Dos Santos Pinheiro V., (2017), "Carbon-Based Materials: Recent Advances, Challenges, and Perspectives", Elsevier Ltd.
- [107] Kayan D. B., Kocak D., Ilhan M., (2018), "Electrocatalytic hydrogen production on GCE/RGO/Au hybrid electrode", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 10562–10568.
- [108] Lee P. M., Chen Z., Li L., Liu E., (2015), "Reduced graphene oxide decorated with tin nanoparticles through electrodeposition for simultaneous determination of trace heavy metals", *Electrochimica Acta*, 174 207–214.
- [109] Ou C. F., (2015), "The Effect of Graphene/Ag Nanoparticles Addition on the Performances of Organic Solar Cells", *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 03 (12), 30–35.
- [110] Song Y., Qu K., Zhao C., Ren J., Qu X., (2010), "Graphene oxide: Intrinsic peroxidase catalytic activity and its application to glucose detection", *Advanced Materials*, 22 (19), 2206–2210.
- [111] Huang C., Li C., Shi G., (2012), "Graphene based catalysts", *Energy and Environmental Science*, 5 (10), 8848–8868.

- [112] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., et al., (2010), "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", *Advanced Materials*, 22 (35), 3906–3924.
- [113] Bai H., Li C., Shi G., (2011), "Functional composite materials based on chemically converted graphene", *Advanced Materials*, 23 (9), 1089–1115.
- [114] Wu Z., Zhou G., Yin L., Ren W., (2012), "Graphene / metal oxide composite electrode materials for energy storage", *Nano Energy*, 1 (1), 107–131.
- [115] Kortlever R., Balemans C., Kwon Y., Koper M. T. M., (2015), "Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formic acid on a Pd-based formic acid oxidation catalyst", *Catalysis Today*, 244 58–62.
- [116] Liu Y., Fan M., Zhang X., Zhang Q., Guay D., Qiao J., (2017), "Design and Engineering of Urchin-like Nanostructured SnO<sub>2</sub> Catalysts via Controlled Facial Hydrothermal Synthesis for Efficient Electroreduction of CO<sub>2</sub>", *Electrochimica Acta*, 248 123–132.
- [117] Fu Y., Li Y., Zhang X., Liu Y., Qiao J., Zhang J., et al., (2016), "Novel hierarchical SnO<sub>2</sub> microsphere catalyst coated on gas diffusion electrode for enhancing energy efficiency of CO<sub>2</sub> reduction to formate fuel", *Applied Energy*, 175 536–544.
- [118] Li Y., Qiao J., Zhang X., Lei T., Girma A., Liu Y., (2016), "Rational Design and Synthesis of Sn/SnO<sub>x</sub> Electrocatalysts with Coralline Structure for Highly Improved Aqueous CO<sub>2</sub> Reduction to Formate", *ChemElectroChem*, 3 1618–1628.
- [119] Wu J., Bai X., Ren Z., Du S., Song Z., Zhao L., et al., (2021), "Multivalent Sn Species Synergistically favours the CO<sub>2</sub>-into-HCOOH Conversion", *Nano Research*, 14 (4), 1053–1060.
- [120] Kopljar D., Wagner N., Klemm E., (2016), "Transferring Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> From Semi-Batch into Continuous Mode of Operation Using Gas Diffusion Electrodes", *Chemical Engineering & Technology*, 39 (11), 2042–2050.
- [121] Kumar B., Atla V., Brian J. P., Kumari S., Nguyen T. Q., Sunkara M., et al., (2017), "Reduced SnO<sub>2</sub> Porous Nanowires with a High Density of Grain Boundaries as Catalysts for Efficient Electrochemical CO<sub>2</sub>-into-HCOOH Conversion", 1–6.
- [122] Teng X., Niu Y., Gong S., Liu X., Chen Z., (2022), "Selective CO<sub>2</sub> Reduction to Formate on Heterostructured Sn/SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Promoted by Carbon Layer Networks", 28 (2), 1–14.
- [123] Fan L., Xia Z., Xu M., Lu Y., Li Z., (2018), "1D SnO<sub>2</sub> with Wire-in-Tube Architectures for Highly Selective Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to C1 Products", 1706289 1–8.

- [124] Hu H., Gui L., Zhou W., Sun J., Xu J., Wang Q., et al., (2018), "Partially reduced Sn/SnO<sub>2</sub> porous hollow fiber : A highly selective , efficient and robust electrocatalyst towards CO<sub>2</sub> reduction", *Electrochimica Acta*, 285 70–77.
- [125] Zhang R., Lv W., Lei L., (2015), "Role of the oxide layer on Sn electrode in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate", *Applied Surface Science*, 356 24–29.
- [126] Lim C. F. C., (2017), *Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Cu electrodes*, 2017.
- [127] Puppim L. G., Silva L. F., Carmo M., Varela H., Lopes O. F., (2021), "Effect of the oxidation state and morphology CO<sub>2</sub> reduction of SnO<sub>x</sub>-based electrocatalysts on the reaction", *Journal of Materials Research*, 36 (20), 4240–4248.
- [128] Gu J., Florent H., Luterbacher J., Hu X., (2018), "Densely Packed, Ultra-small SnO Nanoparticles for Enhanced Activity and Selectivity in Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction", *Journal of Communication*, 57 (11), 2943–2947.
- [129] Burrell J. W., Gadipelli S., Ford J., Simmons J. M., Zhou W., Yildirim T., (2010), "Graphene oxide framework materials: Theoretical predictions and experimental results", *Angewandte Chemie - International Edition*, 49 (47), 8902–8904.
- [130] Chatterjee S., Dutta I., Lum Y., Lai Z., Huang K. W., (2021), "Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: Power to formic acid", *Energy and Environmental Science*, 14 (3), 1194–1246.
- [131] Subramanian K., Asokan K., Jeevarathinam D., Chandrasekaran M., (2007), "Electrochemical membrane reactor for the reduction of carbon dioxide to formate", *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (2), 255–260.
- [132] 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.
- [133] Walsh F. C., Low C. T. J., (2016), "A review of developments in the electrodeposition of tin", *Surface and Coatings Technology*, 288 79–94.
- [134] Sobol P. E., Chastain J., (1992), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, USA.
- [135] Greiner M. T., Chai L., Helander M. G., Tang W., Lu Z., (2012), "Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation State and Oxygen Vacancies", *Advanced Functional Materials*, 22 4557–4568.
- [136] Barreca D., Garon S., Tondello E., Loredan V., (2021), "SnO<sub>2</sub> Nanocrystalline Thin Films by XPS Surface Science Spectra", *Surface Science Spectra*, 81.

- [137] Muneshwar T., Barlage D., Cadien K., (2019), "Tetraallyltin precursor for plasma enhanced atomic layer deposition of tin oxide: Growth study and material characterization", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 030601, 1–7.
- [138] Yang L., Li H., Yu Y., Wu Y., Zhang L., (2020), "Assembled 3D MOF on 2D Nanosheets for Self-boosting Catalytic Synthesis of N-doped Carbon Nanotube Encapsulated Metallic Co Electrocatalysts for Overall Water Splitting", *Applied Catalysis B: Environmental*, 271, 118939.
- [139] Chen Z., Gao M., Duan N., Zhang J., Zhang Y., Fan T., et al., (2020), "Tuning adsorption strength of CO<sub>2</sub> and its intermediates on tin oxide-based electrocatalyst for efficient CO<sub>2</sub> reduction towards carbonaceous products", *Applied Catalysis B: Environmental*, 277, 119252.
- [140] Lv W., Zhou J., Bei J., Zhang R., Kong F., Wang W., (2016), "Electrodeposition of tin based film on copper plate for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate", *International Journal of Electrochemical Science*, 11 (7), 6183–6191.
- [141] Mizuno T., Ohta K., Sasaki A., Akai T., Hirano M., Kawabe A., (1995), "Effect of temperature on electrochemical reduction of high-pressure CO<sub>2</sub> with In, Sn, and Pb electrodes", *Energy Sources*, 17 (5), 503–508.
- [142] Prakash G. K. S., Viva F. A., Olah G. A., (2013), "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> over Sn-Nafion® coated electrode for a fuel-cell-like device", *Journal of Power Sources*, 223 68–73.
- [143] Wang Y., Zhou J., Lv W., Fang H., Wang W., (2016), "Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate catalyzed by electroplated tin coating on copper foam", *Applied Surface Science*, 362 394–398.
- [144] Yılmaz S., (2016), "Electroanalytical Chemistry", Gazi Bookstore, Beşevler, Ankara.
- [145] Rende K., Balun D., Çolakerol L., Ergenekon P., (2023), "Facile fabrication of Sn/SnO<sub>x</sub> electrode as an efficient electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction to formate", *Materials Today Communications*, 35, 105819.
- [146] Nayral C., Viala E., Fau P., Senocq F., Jumas J. C., Maisonnat A., et al., (2000), "Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing", *Chemistry - A European Journal*, 6 (22), 4082–4090.
- [147] Kim K. M., Lee H., Won J. H., Sim W., (2022), "Design of less than 1 nm Scale Spaces on SnO<sub>2</sub> Nanoparticles for High-Performance Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction".

- [148] Babar A. R., Shinde S. S., Moholkar A. V., Rajpure K. Y., (2010), "Electrical and dielectric properties of co-precipitated nanocrystalline tin oxide", *Journal of Alloys and Compounds*, 505 (2), 743–749.
- [149] Liu L., An M., Yang P., Zhang J., (2015), "Superior cycle performance and high reversible capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene composite as an anode material for lithium-ion batteries", *Scientific Reports*, 5 1–10.
- [150] Shu M., Gao F., Zeng M., Yu C., Wang X., Huang R., et al., (2021), "Microwave-Assisted Chitosan-Functionalized Graphene Oxide as Controlled Intracellular Drug Delivery Nanosystem for Synergistic Antitumour Activity", *Nanoscale Research Letters*, 16 (1).
- [151] Kayan D. B., Turunç E., (2021), "Bio-reduced GO/Pd nanocomposite as an efficient and green synthesized catalyst for hydrogen evolution reaction", *International Journal of Energy Research*, 1–11.
- [152] Ge H., Gu Z., Han P., Shen H., Al-enizi A. M., Zhang L., et al., (2018), "Journal of Colloid and Interface Science Mesoporous tin oxide for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction", *Journal of Colloid And Interface Science*, 531 564–569.
- [153] Liang S., Altaf N., Huang L., Gao Y., Wang Q., (2020), "Electrolytic cell design for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 35 90–105.
- [154] Lin R., Guo J., Li X., Patel P., Seifitokaldani A., (2020), "Electrochemical reactors for CO<sub>2</sub> conversion", *Catalysts*, 10 (5), 473.
- [155] Park S., Wijaya D. T., Na J., Lee C. W., (2021), "Towards the large-scale electrochemical reduction of carbon dioxide", *Catalysts*, 11 (2), 1–30.
- [156] Jouny M., Luc W., Jiao F., (2018), "General Techno-Economic Analysis of CO<sub>2</sub> Electrolysis Systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57 (6), 2165–2177.
- [157] Fan L., Xia C., Zhu P., Lu Y., Wang H., (2020), "Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor", *Nature Communications*, 11 (1).
- [158] Rumayor M., Dominguez-Ramos A., Perez P., Irabien A., (2019), "A techno-economic evaluation approach to the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> for formic acid manufacture", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 34 490–499.
- [159] Verma S., Kim B., Jhong H. R. M., Ma S., Kenis P. J. A., (2016), "A gross-margin model for defining technoeconomic benchmarks in the electroreduction of CO<sub>2</sub>", *ChemSusChem*, 9 (15), 1972–1979.
- [160] Mohammadi A., Mehrpooya M., (2018), "A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources", *Energy*, 158 632–655.

- [161] Weng Z., Zhang X., Wu Y., Huo S., Jiang J., Liu W., et al., (2017), " Self-Cleaning Catalyst Electrodes for Stabilized CO<sub>2</sub> Reduction to Hydrocarbons ", *Angewandte Chemie*, 129 (42), 13315–13319.
- [162] Zhong H., Qiu Y., Li X., Pan L., Zhang H., (2021), "Ordered cone-structured tin directly grown on carbon paper as efficient electrocatalyst for CO<sub>2</sub> electrochemical reduction to formate", *Journal of Energy Chemistry*, 55 236–243.
- [163] Yang H., Huang Y., Deng J., Wu Y., Han N., Zha C., et al., (2019), "Selective electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction enabled by SnO<sub>2</sub> nanoclusters", *Journal of Energy Chemistry*, 37 93–96.



## ÖZGEÇMİŞ

Kumru RENDE, 2008 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Aynı yıl VeChem Kimya adlı firmada Ar-Ge mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2009 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2013 yılında mezun oldu. 2014 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı. 2011-2018 yılları arasında Makine ve Kimya Endüstrisi A. Ş. Barut Fabrikası ve TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'nde Uzman Araştırmacı olarak görev aldı. 2019-2020 yılları arasında HERKİM Group adlı firmada Ar-Ge Yöneticisi pozisyonunda çalıştı. Halen CGE Kurumsal Sürdürülebilirlik Değerlendirme Merkezi'nde Ar-Ge ve Sürdürülebilirlik Uzmanı olarak çalışma hayatına devam etmektedir.

## EKLER

### Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Rende, K., Balun Kayan, D., Çolakerol Arslan, L., Ergenekon, P. (2023). Facile fabrication of Sn/SnO<sub>x</sub> electrode as an efficient electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction to formate. *Materials Today Communications* 35:105819, DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.105819.

Rende, K., Balun Kayan, D., Çolakerol Arslan, L., Ergenekon, P. (2023). Sn- ve (chi-rGO)-bazlı kompozit elektrot üzerinde CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi: Grafen oksit konsantrasyonunun etkisi, 5th International Conference on Natural and Applied Sciences and Engineering (ICNASSEN-2023), 26-28 Mayıs 2023, Nevşehir, Türkiye.

Rende, K., Balun Kayan, D., Çolakerol Arslan, L., Ergenekon, P. (2023). Sn/chi-rGO/SnO<sub>2</sub> composite as a novel electrode material for efficient electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to formate. *ChemElectroChem.*, değerlendirilme aşamasında.

Rende, K., Ergenekon, P., Karagündüz, A. (2017). Elektrokimyasal indirgenme yöntemiyle CO<sub>2</sub> gazından hidrokarbon ürünleri üretimi, 7. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 1-3 Kasım 2017, Antalya, Türkiye.