



**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**KARBONDİOKSİTİN ELEKTROLİZİ İLE KARBON  
NANOFİBER ÜRETİMİNİN TASARIMI VE  
OPTİMİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

**Nihat Özer UÇAR**

Danışman  
**Dr. Öğretim Üyesi Berker FIÇICILAR**

SAMSUN  
2022

**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**KARBONDİOKSİTİN ELEKTROLİZİ İLE KARBON  
NANOFİBER ÜRETİMİNİN TASARIMI VE  
OPTİMİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

**Nihat Özer UÇAR**

Danışman

**Dr. Öğretim Üyesi Berker FIÇICILAR**

SAMSUN  
2022

## TEZ KABUL VE ONAYI

Nihat Özer UÇAR tarafından, Dr. Öğretim Üyesi Berker FIÇICILAR danışmanlığında hazırlanan “Karbondioksitin Elektrolizi İle Karbon Nanofiber Üretimini Tasarımı Ve Optimizasyonu ” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Doç. Dr. Selim CEYLAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		<input checked="" type="checkbox"/>
			Kabul
			<input type="checkbox"/>
			Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY  
... / ... / ...  
Prof. Dr. Ali BOLAT  
Enstitü Müdürü

## BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet  (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır

18 /02 / 2022  
Nihat Özer UÇAR

## TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

**Tez Başlığı:** Karbondioksitin Elektrolizi İle Karbon Nanofiber Üretiminin Tasarımı Ve Optimizasyonu

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 23.12.2021 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 3

Tek kaynak oranı : % 2 çıkmıştır.

23 /12 / 2021  
Dr. Öğretim Üyesi Berker FIÇICILAR

## ÖZET

### KARBONDİOKSİTİN ELEKTROLİZİ İLE KARBON NANOFİBER ÜRETİMİNİN TASARIMI VE OPTİMİZASYONU

Nihat Özer UÇAR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Şubat/2022

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Berker FIÇICILAR

Fosil yakıtların yakılması sonucu içeriğinde en çok bulunan sera gazı olan karbondioksit gazını açığa çıkarmaktadır ve bu durum küresel ısınmanın artması ve hidrolojik-meteorolojik sorunlara yol açmaktadır. Bu çevresel yıkımların yaşanmasının engellenmesi veya azaltılması adına son yıllarda endüstriyel ve laboratuvar ölçekteki bilimsel çalışmalar hız kazanmıştır. Bu konudaki gerçekçi yaklaşımlardan en önemlisi olarak karbondioksit gazının yakalanması, depolanması, kullanılması veya yararlı kimyasallara dönüştürülmesi teknolojilerinin geliştirilmesi olduğu söylenebilir.

Karbondioksit yakalama ve kullanma teknolojisi, endüstriyel anlamda bu gazın kullanılması veya dönüştürülmesi amacıyla geliştirilmektedir. Bu tezin konusu olan karbondioksitin elektrolizi ile tek basamakta karbon nanofiber üretimi, bu proses ile gerçekleştirilmektedir. Metal karbonat elektroliti içerisinde anot ve katot elektrolarına doğru akım güç kaynağından gerilim verilmesiyle gerçekleşen elektroliz işlemi sonucu katot elektrotunda karbon nanofiber birikmekte, anot elektrotunda ise oksijen açığa çıkmaktadır.

Bu tezde, karbondioksitin elektrolizi prosesine özgü bir sistem geliştirmek, elektroliz reaksiyonunun performansının artırılması, daha verimli ve kaliteli karbon nanofiber üretilmesinin sağlanması amacıyla birtakım sistem entegrasyonlarının yapılması gerçekleştirilmiştir. Bu geliştirmelerin yapılması ile birlikte sistemi önemli derecede etkileyen elektrot ve elektrolit seçimleri, sıcaklık ve gaz kompozisyonu gibi parametreler ile bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalarda karbon nanofibere ait XRD, Raman, SEM-EDS, TEM, N<sub>2</sub> adsorpsiyonu, Zeta potansiyeli, temas açısı ve yüzey serbest enerjisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, elektrot ve elektrolit seçimlerindeki elektroliz sistemlere ait sabit gerilimde sistemden çekilen akım değerleri incelenmiş ve zamana bağlı değişim takip edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, karbondioksitin elektrolizi prosesi için en verimli parametreler: Nikel-Çelik elektrot, saf lityum karbonat elektrolit, 800 °C sıcaklık ve reaksiyon gazı olarak saf karbondioksitin kullanılması olduğu belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmasının yanısıra üretilen karbon nanofiberin Hidrojen-Brom akış pilleri için brom indirgeme reaksiyonunu katalizlenmesi ile ilgili çalışmalara yer verilmiş ve ticari karbon Vulcan XC72 ile çevrimsel voltametri analizi gerçekleştirilerek karşılaştırılmıştır. 200. çevrimde üretilen karbonun elektrokimyasal performansı, ticari katalizörden % 12 daha düşük performanslı olsa da gerçekleştirilebilecek modifikasyonlarla performans düşüklüğünün önüne geçilmesi öngörülmüştür.

**Anahtar Sözcükler:** Karbondioksit, Elektroliz, Karbon nanofiber, Optimizasyon, Fiziksel karakterizasyon, Katalizör

## ABSTRACT

### DESIGN AND OPTIMIZATION OF CARBON NANOFIBER PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF CARBON DIOXIDE

Nihat Özer UÇAR

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Master, February/2022

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Berker FIÇICILAR

As a result of the burning of fossil fuels, carbon dioxide which is the most abundant greenhouse gas in its content is released and this situation causes an increase in global warming and hydrological-meteorological problems. In recent years, scientific studies on laboratory and industrial scale have been increasing rapidly in order to prevent or reduce the occurrence of these environmental destructions. It can be said that, one the most important of the realistic approaches is the development of technologies is the development of the process for the capture, storage and utilization or conversion of carbon dioxide into useful chemicals.

Carbon dioxide capture and utilization technology is developed for the industrial use or conversion of this gas. With this technology, carbon nanofibers is produced in a single step by the electrolysis of carbon dioxide, which is the subject of this thesis. As a result of the electrolysis process, which is carried out by applying voltage to the anode and cathode electrodes from direct current power supply to the melted metal carbonate electrolyte. Carbon nanofiber production is deposited on the cathode electrode and oxygen is released on the anode electrode.

In this thesis, some useful system integrations were carried out in order to develop a system specific to the electrolysis process of carbon dioxide, to increase the performance of the electrolysis reaction, and to produce more efficient and high quality carbon nanofibers. With these improvements, an optimization study was carried out with parameters such as electrode and electrolyte selections, temperature and gas composition, which significantly affect the system. In these studies, XRD, Raman, SEM-EDS, TEM, N<sub>2</sub> adsorption, Zeta potential, contact angle and surface free energy analyzes of carbon nanofiber were performed. In addition, the current values drawn from the system at constant voltage of the electrolysis systems in the electrode and electrolyte selections were examined and the time-dependent change was followed. According to the results obtained, it was determined that the most efficient parameters for the electrolysis of carbon dioxide were: Nickel-Steel electrode, pure lithium carbonate electrolyte, 800 °C temperature and pure carbon dioxide as the reaction gas.

In addition to the optimization study, studies on the catalysis of the bromine reduction reaction of the produced carbon nanofiber for Hydrogen-Bromine flow batteries were included and cyclic voltammetry analysis was performed with the commercial carbon Vulcan XC72. Although the electrochemical performance of the carbon produced in the 200th cycle is 12% lower than the commercial catalyst, it is foreseen to prevent the decrease in performance with the modifications that can be made.

**Keywords:** Carbon dioxide, Electrolysis, Carbon nanofiber, Optimization, Physical Characterization, Catalyst,

## ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesi için yapılan ön tasarım çizimlerinden son elektroliz deneyine kadar yanımda olan, çalışmalarımı destekleyen, moral veren, daha iyi performans elde etmem için tecrübelerini aktaran öncelikle aileme, danışman hocam Dr. Berker FIÇICILAR'a, Gülce ÇAKMAN'a, deneylerimi etkili bir laboratuvar ortamında gerçekleştirdiğim EDSAG grubu üyelerine, ve hep yanımda olan Kimya Mühendisi adayı İlay Gizem ÖZBAŞ'a, deneyler süresince bana destek olan Uğur KAYA'ya ve Recep ŞEKER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Nihat Özer UÇAR

# İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL ve ONAYI.....	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ONAYI.....	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖN SÖZ ve TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2 KÜRESEL ISINMA .....</b>	<b>3</b>
2.1. Karbondioksit Emisyonunun Doğal ve İnsan Yapımı Etkileri.....	5
2.2. İklim Değişikliğine Sera Gazlarının Etkisi.....	6
2.3. Enerji İhtiyacı ve Karbondioksitin Etkisi.....	7
<b>3. KARBONDİOKSİT VE YAKALAMA YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>10</b>
3.1. Karbondioksit Yakalama Yöntemleri ve Yararlı Kimyasallara Dönüşümü .....	12
3.1.1. Absorpsiyon Temelli Karbondioksitin Yakalanması .....	13
3.1.2. Membran Temelli Karbondioksitin Yakalanması .....	13
3.1.3. Adsorpsiyon Temelli Karbondioksitin Yakalanması.....	14
3.1.4. Kimyasal Döngülü Dönüşüm ile Karbondioksitin Yakalanması.....	14
3.2. Karbon Yakalama ve Depolama Teknolojisi (CCS) .....	15
3.3. Karbon Yakalama ve Kullanma Teknolojisi (CCU) .....	15
3.3.1. Karbondioksitin Çözücü Olarak Kullanılması.....	17
3.3.2. Geliştirilmiş Petrol Geri Kazanımı .....	18
3.3.3. Yakıt ve Kimyasal Üretimi İçin Karbondioksitin Kullanılması .....	18
<b>4. KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ .....</b>	<b>20</b>
4.1.Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi Sonucu Karbon Monoksitin Üretimi.....	20
4.2. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi Sonucu Formik Asit Üretimi.....	21
4.3. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgemenin Termodinamiği.....	22
4.4. Karbondioksitin Direkt Elektrolitik İndirgenmesi.....	22
4.4.1. Sıcaklık Etkisi.....	23
4.4.2. Basınç Etkisi.....	23
4.4.3. pH Etkisi.....	24

4.4.4. Elektrot Potansiyeli-Akım Yoğunluğu Etkisi.....	24
4.5. Termodinamik Potansiyellere Bağlı Karbondioksitin İndirgenmesi.....	24
<b>5. KARBONDİOKSİTİN ELEKTROLİZİ.....</b>	<b>26</b>
<b>6. KARBON NANOFİBER .....</b>	<b>30</b>
<b>7. DENEYSEL.....</b>	<b>34</b>
7.1. Elektrot Optimizasyonu.....	36
7.2. Elektrolit Optimizasyonu.....	37
7.3. Sıcaklık Optimizasyonu.....	38
7.4. Gaz Karışımı Optimizasyonu.....	38
7.5. Çevrimsel Voltametri Analizleri.....	39
7.6. Karakterizasyon Metotları.....	39
<b>8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>40</b>
8.1. Sistem Tasarımı.....	40
8.2. Elektrot Etkisi.....	42
8.3. Elektrolit Etkisi.....	64
8.4. Sıcaklık Etkisi.....	68
8.5. Gaz Karışımı Etkisi.....	69
8.6. Üretilen Karbon Nanofiberin Hidrojen Brom Akış Pillerine Etkisi.....	70
<b>9. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>75</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>77</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ.....</b>	<b>80</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>Ag/AgCl</b>	: Gümüş/Gümüş Klorür
<b>BET</b>	: Brunauer, Emmet ve Teller. N <sub>2</sub> Adsorpsiyon Metodu
<b>BJH</b>	: Barrett-Joyner-Halenda. N <sub>2</sub> Adsorpsiyon Metodu
<b>Br<sub>2</sub></b>	: Brom
<b>C</b>	: Karbon
<b>CCS</b>	: Karbon Yakalama ve Depolama Teknolojisi
<b>CCU</b>	: Karbon Yakalama ve Kullanma Teknolojisi
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	: Metanol
<b>CH<sub>4</sub></b>	: Metan
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	: Etilen
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	: Etan
<b>CNF</b>	: Karbon Nanofiber
<b>CNT</b>	: Karbon Nanotüp
<b>CO</b>	: Karbonmonoksit
<b>CO<sub>2</sub></b>	: Karbondioksit
<b>CO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	: Karboksil İyonu
<b>CO<sub>3</sub><sup>-2</sup></b>	: Karbonat
<b>COOH</b>	: Karboksilik Asit
<b>CV</b>	: Çevrimsel Voltametri
<b>CVD</b>	: Kimyasal Buhar Biriktirme
<b>DC</b>	: Doğru Akım
<b>DEA</b>	: Dietanol diamin
<b>DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<b>DRM</b>	: Metan Kuru Reformatı
<b>E</b>	: Elektrotlararası Potansiyel Farkı
<b>e<sup>-</sup></b>	: Elektron sayısı
<b>EIA</b>	: U.S. Enerji Bilgi İdaresi
<b>EPD</b>	: Elektroforetik Biriktirme
<b>F</b>	: Faraday Sabiti
<b>GSYİH</b>	: Gayri safi Yurt İçi Hasıla
<b>GWP</b>	: Küresel Isınma Potansiyeli

<b>H<sup>+</sup></b>	: Hidrojen İyonu
<b>HBr</b>	: Hidrobromik Asit
<b>HCl</b>	: Hidroklorik Asit
<b>HCOOH</b>	: Formik Asit
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Su Buharı
<b>I<sub>D</sub>-I<sub>G</sub></b>	: D ve G bantları Şiddetleri
<b>IEA</b>	: Uluslararası Enerji Ajansı
<b>IGCC</b>	: Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrimi
<b>IUPAC</b>	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
<b>K</b>	: Kelvin
<b>KCl</b>	: Potasyum Klorür
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Potasyum Karbonat
<b>KHCO<sub>3</sub></b>	: Potasyum Bikarbonat
<b>kJ</b>	: Kilo Jul
<b>L<sub>a</sub></b>	: Kristalit Genişliği
<b>LiCl</b>	: Lityum Klorür
<b>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Lityum Karbonat
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	: Lityum Oksit
<b>MEA</b>	: Mono etanol diamin
<b>MPa</b>	: Mega Paskal
<b>mV</b>	: Mili Volt
<b>n</b>	: mol
<b>N<sub>2</sub></b>	: Azot
<b>NaCl</b>	: Sodyum Klorür
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Sodyum Karbonat
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	: Sodyum Bikarbonat
<b>NHE</b>	: Normal Hidrojen Elektrodu
<b>N<sub>2</sub>O</b>	: Azot Oksit
<b>NIPR</b>	: Ulusal Kutup Araştırmaları Enstitüsü, Amerika
<b>Ni(cyclam)<sup>2+</sup></b>	: Nikel- 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane
<b>NOAA</b>	: Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi, Amerika
<b>O<sub>2</sub></b>	: Oksijen
<b>O<sub>3</sub></b>	: Ozon

<b>OH<sup>-</sup></b>	: Hidroksil İyonu
<b>PAN</b>	: Poli Akrilonitril
<b>pm</b>	: Pikometre
<b>ppm</b>	: Milyondaki partikül miktarı
<b>PSA</b>	: Basınç Salınımlı Adsorpsiyon
<b>R</b>	: İdeal Gaz Sabiti
<b>SEM-EDS</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımı Spektrometrisi
<b>Sp, Sp2, Sp3</b>	: Hibrit Orbitaler
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
<b>TGA</b>	: Termo Gravimetrik Analiz
<b>TSA</b>	: Sıcaklık Salınımlı Adsorpsiyon
<b>VSA</b>	: Vakum Salınımlı Adsorpsiyon
<b>XRD</b>	: X Işını Kırınımı
<b>µm</b>	: Mikrometre
<b>°C</b>	: Santigrat Derece
<b>ΔG</b>	: Gibbs Serbest Enerjisindeki Değişim
<b>ΔS</b>	: Entropi Değişimi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.1970-2020 yılları arasındaki birincil enerji üretim grafiği .....	7
Şekil 2.2. 1970-2020 yılları arasındaki birincil enerji tüketim grafiği.....	8
Şekil 3.1. CCU teknolojisiyle CO <sub>2</sub> 'den yararlanma prosesleri.....	17
Şekil 5.1. Karbondioksitin karbonat tuzu içerisinde elektrolizi sırasındaki elektrokimyasal reaksiyonları .....	27
Şekil 6.1. Elektrospinning yöntemine ait şematik diyagram .....	31
Şekil 6.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemine ait şematik diyagram.....	32
Şekil 7.1. Simülasyon programı ile sistemin tasarımı.....	34
Şekil 7.2. Simülasyon programı ile elektroliz fırını üst gösterimi .....	35
Şekil 7.3. Elektroliz kabı içerisindeki elektrot ve reaksiyon gazı taşıma borusunun yerleştirme planı.....	35
Şekil 7.4. Elektroliz işlemi öncesi ve sonrası katot elektrotu .....	36
Şekil 8.1. Sistem tasarımı.....	40
Şekil 8.2. Elektroliz hücresi fotoğrafı .....	41
Şekil 8.3. Elektrolizden sonra katot elektrot üzerinden alınan karbon nanofiber .....	42
Şekil 8.4. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a)Çelik-Çelik Elektrotlar için b)Nikel-Çelik Elektrot için c) İnconel-Çelik Elektrotlar için d) İnconel-İnconel Elektrotlar için e) Çinko EPD-Çelik Elektrotlar için SEM resmi ve EDS spektrumu .....	47
Şekil 8.5. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a)Çelik-Çelik Elektrotlar için b)Nikel-Çelik Elektrot için c) İnconel-Çelik Elektrotlar için d) İnconel-İnconel Elektrotlar için e) Çinko EPD-Çelik Elektrotlar için TEM resmi .....	51
Şekil 8.6. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a) Çelik-Çelik Elektrotlar için b) Nikel-Çelik Elektrot için c) İnconel-Çelik Elektrotlar için d) İnconel-İnconel Elektrotlar için e) Çinko EPD-Çelik Elektrotlar için Raman spektrumları.....	53
Şekil 8.7. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a)Çelik-Çelik Elektrotlar için b)Nikel-Çelik Elektrot için XRD analizi.....	54
Şekil 8.8. Çelik-Çelik elektrotlara ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	55
Şekil 8.9. Nikel-Çelik elektrotlara ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	56
Şekil 8.10. Çinko EPD-Çelik elektrotlara ait N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri .....	57
Şekil 8.11. Çelik-Çelik elektrotlarına ait TGA analizi.....	57

Şekil 8.12. Nikel-Çelik elektrotlarına ait TGA grafiği .....	59
Şekil 8.13. Çinko EPD-Çelik elektrotlarına ait TGA analizi.....	59
Şekil 8.14. Çelik-Çelik Elektrotlara ait Zeta Potansiyeli İzoelektrik Titrasyon Grafiği .....	60
Şekil 8.15. Nikel-Çelik Elektrotlara ait Zeta Potansiyeli İzoelektrik Titrasyon Grafiği .....	60
Şekil 8.16. Çinko EPD-Çelik Elektrotlara ait Zeta Potansiyeli İzoelektrik Titrasyon Grafiği.....	60
Şekil 8.17. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a)Çelik-Çelik Elektrotlar için b)Nikel-Çelik Elektrot için c) Çinko EPD-Çelik Elektrotlar için Temas Açısı analizleri.....	62
Şekil 8.18. Saf $Li_2CO_3$ içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Çelik-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği .....	63
Şekil 8.19. Saf $Li_2CO_3$ içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Nikel-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği .....	64
Şekil 8.20. Saf $Li_2CO_3$ içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Inconel-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği .....	64
Şekil 8.21. Sırasıyla saf $Li_2CO_3$ , $K_2CO_3-Li_2CO_3$ , $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ ve $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ elektrolit karışımlarına ait XRD analizleri .....	66
Şekil 8.22. Saf $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ elektrolit karışımı içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Çelik-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği .....	67
Şekil 8.23. $K_2CO_3-Li_2CO_3$ elektrolit karışımı içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Çelik-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği .....	68
Şekil 8.24. $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ elektrolit karışımı içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Çelik-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği .....	68
Şekil 8.25. 850 °C'de saf $Li_2CO_3$ içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Inconel-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği.....	69
Şekil 8.26. Karbondioksit-azot gaz karışımının sisteme beslenmesiyle üretilen karbon nanofiberin SEM-EDS analizi .....	70
Şekil 8.27. Hidrojen Brom akış pili için brom indirgeme reaksiyonlarının incelenmesi için kurulan çevrimsel voltametri sistemi .....	71
Şekil 8.28. Üretilen karbon nanofiberin Hidrojen-Brom akış pilindeki brom indirgeme piklerinin performans grafiği .....	72
Şekil 8.29. Vulcan XC72 ticari karbon katalizörüne ait brom indirgeme piklerinin performans grafiği.....	72

Şekil 8.30. Üretilen karbon nanofiber ve Vulcan XC72'nin Hidrojen-Brom akış pilinde brom indirgeme reaksiyonu için performans grafiği ve tablosu ..... 73

Şekil 8.31. Üretilen karbon nanofiberin Hidrojen-Brom akış pilinde brom indirgeme reaksiyonu için 200 çevrimdeki performans grafiği ..... 74

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 7.1. Elektrot optimizasyonu tablosu .....	37
Tablo 7.2. Elektrolit optimizasyonu tablosu .....	37
Tablo 7.3. Sıcaklık optimizasyonu tablosu .....	38
Tablo 7.4. Gaz karışımı optimizasyonu tablosu.....	38
Tablo 8.1. Elektrotlara ait iletkenlik değerleri .....	43
Tablo 8.2. Elektrotlara ait kristalit genişliği hesaplama tablosu .....	53
Tablo 8.3. Çelik-Çelik elektrotlara ait çok noktalı BET analizi tablosu.....	56
Tablo 8.4. Nikel-Çelik elektrotlara ait çok noktalı BET analizi tablosu.....	57
Tablo 8.5. Çinko EPD-Çelik elektrotlara ait çok noktalı BET analizi tablosu .....	58

# 1. GİRİŞ

Sera gazlarının uluslararası bir tehdit haline gelmesi ve bu durumun çevresel ve biyolojik anlamda canlı yaşamını ölümcül şekilde etkilemektedir. Bu etki, sanayi devriminden hemen sonra başlayıp, günümüzde enerji talebinin artması sonucu sürekli artmaktadır. Enerji talebinin daha uygun ve iyi bilinen teknoloji ancak çevreye bir o kadar da zararlı olan fosil yakıtların yakılma teknolojilerinin kullanılmaya devam etmesi, bu etkinin sürekli artacağını da gözler önüne sermektedir.

Sera gazlarının ölümcül etkilerinden dünya üzerindeki yaşamın arındırılması için devletlerin enerji politikaları günden güne değişmekte, yenilenebilir enerjinin desteklenmesi ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca bilim insanlarının bu sera gazı salınımının engellenmesi, azaltılması veya dönüştürülmesi gibi birtakım çalışmalar sürdürmektedirler.

Karbondioksit için, sera gazı emisyonlarından çevresel anlamda en yıkıcı etkide bulunan gaz olarak bahsedilebilir. Bu gazın kutup bölgelerindeki buzullara etkisi, diğer sera gazlarına göre oldukça belirgin olup diğer bölgelerde de bu etkiye bağlı olarak canlı yaşamına doğrudan sorumlu molekül olduğu aşıkardır.

Enerji talebinin karşılanmasında kullanılan fosil yakıtlar sonucu açığa çıkan karbondioksitin yanı sıra, çimento, demir-çelik, alüminyum gibi bazı endüstriyel prosesler sonucu da dünya atmosferine salınmaktadır.

Bu gaz emisyonunun azaltılması, ele alınabilecek yaklaşımlar ile mümkün olmaktadır. Bu konudaki birinci yaklaşım, karbondioksit gazının en aza indirilmesi yaklaşımıdır. Bu durumda, endüstriyel proseslerin üretim verimliliğinin artırılması ve kullanılmış enerjinin geri kazanılması ile çözüm bulabilir. İkinci yaklaşım ise karbondioksit gazı emisyonlarının yenilenebilir enerji teknolojileri ile sıfıra indirilmesidir. Burada, güneş enerjisi veya biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Üçüncü yaklaşım ise karbondioksitin yakalanması, depolanması veya yararlı kimyasallara dönüştürülmesi prosesidir ve bu konu ile ilgili laboratuvar ve endüstriyel ölçekte çalışmalar hız kazanmaktadır.

Karbondioksitin yararlı kimyasallara dönüştürülmesi ile birlikte karbonatlar, polimerler, karbamik asitler gibi ürünler fiziksel olarak üretilebilmekte olup, metan, formik asit, karbon yapıları gibi malzemeler de elektrokimyasal proseslerle üretilebilmektedir.

Bu tezin konusu da olan karbondioksitin karbon nanofibere dönüşümü prosesi elektrokimyasal bir proses olup, tek basamakta üretilebilmektedir. Bu yöntemde karbondioksit, bir metal karbonat içerisinde sabit gerilim uygulanması sonucu indirgenerek katot elektrotunda karbon yapıların oluşmasını, anot elektrotunda ise oksijen açığa çıkmaktadır. Bu prosese özgü bir sistemin kurulması, sistemden üretilen karbonun verimliliğini etkileyebilecek reaksiyon gazı ısıtma sisteminin entegrasyonu ve elektrot, elektrolit, sıcaklık, gaz kompozisyonu gibi parametreler için bir optimizasyon çalışmasının gerçekleştirilmesi bu tezde amaçlanmaktadır.

Karbondioksitin elektrolizi sonucu üretilen karbon nanofiberin detaylı karakterizasyonu da bu çalışma için önem niteliği taşımaktadır. Tez kapsamında karbon nanofibere ait XRD, Raman, SEM-EDS, TEM, N<sub>2</sub> adsorpsiyonu, Zeta potansiyeli, temas açısı ve yüzey serbest enerjisi analizleri gerçekleştirilecektir. Ayrıca elektrot veya elektrolit değişimi gibi kritik seçimler içeren elektroliz sistemlerine ait, sisteme sabit olarak verilen gerilim sonucu sistemden çekilen akım değerleri ve zamana bağlı değişimleri incelenecektir.

## 2. KÜRESEL ISINMA

Dünya atmosferindeki ve yeryüzündeki sıcaklığa etkileyen en büyük etmen için, güneşten gelen radyasyon enerjisi ile dünya yüzeyinden ve atmosferinden çıkan radyasyon enerjisi arasındaki enerji dengesi olduğu söylenebilir. Bu denge, birtakım döngülere bağlıdır ve ısıl denge, atmosfer ve yeryüzünde sahip olduğumuz sıcaklıkların temelini oluşturmaktadır.

Yeryüzünde bulunan atmosferik gazlar, elektromanyetik absorpsiyon mekanizmalarıyla radyasyon enerjisini termal enerjiye dönüştürür. Bu absorpsiyon mekanizması özetle, gaz moleküllerin rotasyon ve titreşim gibi rutin hareketlerinin yanı sıra elektron translasyonu ve nükleer spin hareketleri sonucu kinetik enerjisinin artmasıyla radyasyon enerjisini emmesi prosesidir. Bu olayın gerçekleşmesi sonucu gazın termal enerjisi artarak sıcaklık artışına sebep olmaktadır.

Güneşten gelen radyasyon yaklaşık  $342 \text{ W/m}^2$ 'dir. Bunun bir kısmı bulutlar, aerosoller ve atmosferik gazlar tarafından geri yansıtılmaktadır (Nord ve Bolland, 2020). Ayrıca yeryüzüne ulaşanların bir kısmı da aynı şekilde geri yansıtılır. Bu radyasyon miktarının yaklaşık %70 kadarı dünya yüzeyi ve atmosferik gazlar tarafından emilir (Hashimoto, 2019). Sabit sıcaklıkta ısıl denge durumuna ulaşmak için dünyadan gelen radyasyonun aynı olması gerekmektedir. Sıcaklık, yüzeyden yayılan radyasyonu etkilemektedir. Yeryüzü tarafından emilen  $240 \text{ W/m}^2$ 'lik radyasyonun yansıtılması için gereken sıcaklık  $-19 \text{ }^\circ\text{C}$  olmasına karşılık yeryüzünün gerçek ortalama sıcaklığı  $+14 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Bu durum, yansıtılan  $240 \text{ W/m}^2$ 'lik ortalama akının korunması için bazı sorunları beraberinde getirmektedir. Radyasyonun absorpsiyonu ve sıcaklık artışının yaşanması durumu, atmosferik sera etkisi terimini ortaya çıkarmaktadır. Sıcaklık artışının konveksiyonel olarak baskılanması sonucu gözlenen sera etkisinden farklı olarak burada radyasyonun absorpsiyon mekanizmasından ortaya çıkan bir sorundan bahsedilmektedir.

Atmosferdeki her bir gazın radyasyon absorpsiyonu dalga boyuna göre değişmektedir. Yeryüzü tarafından yayılan radyasyon enerjisi dalga boyu genellikle  $7-15 \text{ }\mu\text{m}$  arasında olup karbondioksit gazı ( $\text{CO}_2$ )  $3-5 \text{ }\mu\text{m}$  ve  $12-20 \text{ }\mu\text{m}$  dalga boylarını emmektedir. Su buharı ise  $7-15 \text{ }\mu\text{m}$  dalga boyunu emebilmektedir. Radyasyon absorpsiyonu için bahsedilmesi gereken gazlar; su buharı ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{CO}_2$ , metan ( $\text{CH}_4$ ), azot oksit ( $\text{N}_2\text{O}$ ), halokarbonlar ve ozon ( $\text{O}_3$ ) olarak verilebilir.

H<sub>2</sub>O, atmosferik gazlar arasındaki en önemli sera gazlarından birisi olduğu söylenebilir. İnsan etkisinin bu gaza etkisi oldukça düşük olup daha çok yeryüzünde gerçekleşen döngüler ve sıcaklığın etkisine bağlıdır. Su buharının yarattığı sera gazı etkisi daha çok nemli ekvatorial bölgelerde görülürken nemsiz bir havaya sahip kutuplarda bu etki oldukça azdır (Nord ve Bolland, 2020).

Diğer bir bakış açısıyla karbondioksitin sera gazı etkisi ise kutuplarda oldukça belirgindir ve kutuplarda yarattığı sıcaklık etkisi oldukça yıkıcıdır. Tohoku Üniversitesi ve Ulusal Kutup Araştırmaları Enstitüsü'nün (NIPR) ortak çalışması sonucu buz çekirdeklerinin içerisindeki havanın analizi ve Japonya'daki Ryori bölgesindeki CO<sub>2</sub> konsantrasyon analizi karşılaştırılmış ve farklı iki bölgenin CO<sub>2</sub> konsantrasyon değerleri arasındaki fark 3-4 ppm olarak ölçülmüştür. Bu fark oldukça düşüktür ve CO<sub>2</sub>'nin atmosfere salınması sonucu gezegenin tüm yüzeyinde iyi bir şekilde karıştığını göstermektedir (Hashimoto, 2019).

1998 yılında Fransa, Rusya ve Amerika Birleşik Devletleri tarafından Doğu Antarktika'daki Rus Vostok istasyonunda ortak yürütülen çalışmada, bir buz çekirdeği 3,623 metre derinliğe kadar delinerek iklim değişimindeki tarihsel verilerinin araştırıldığı bir dizi deneysel çalışma yapılmıştır. Toplanan verilere göre, ortaya çıkan buz çekirdeği örnekleri 420,000 yıl öncesine göre dayanmaktaydı. Bu tarihe kadar 4 buzul döngüsü (her bir döngü yaklaşık 100,000 yıl sürmektedir) keşfedilmiştir. Kuru havadaki karbondioksit konsantrasyonları hesaplanmış ve bu verilerle, bahsedilen buzul döngüleri arasındaki sıcaklık sapması değerleriyle örtüşmüştür. Bu buzul döngüler için ölçülen en yüksek CO<sub>2</sub> konsantrasyon değerinin 280 ppm olması ve şuanki değere göre (415.01 ppm) ciddi bir farkın olduğu söylenebilir (Ochedi, vd., 2021; NOAA, 2021).

Sera gazlarının atmosfere etkisinin ölçülmesi için iki farklı yola başvurulabilir. Bunlardan birincisi, atmosferdeki gaz konsantrasyonunun artış sonucu sistemin kendini dengeye getirmesinin ne kadar sürdüğünün tanımlanması yoluyla atmosferik ömürün hesaplanması, diğeri ise, belirli bir sürede salınan 1 ton gazın, 1 ton CO<sub>2</sub> tarafından tutulan ısı miktarına bağlı olarak hapsedtiği ısı miktarının ölçülmesidir. Bu yöntem küresel ısınma potansiyeli (GWP) adı verilmektedir.

Hawaii adası Mauna Loa bölgesinde ölçümleri devam eden CO<sub>2</sub> konsantrasyonu için, kuru havada mol fraksiyonunun ölçülmesi yöntemi kullanılmaktadır. Ölçümler, Scripps Enstitüsü profesörü tarafından C. David Keeling tarafından 1958 yılında

başlatılmış olup halen devam etmektedir. 1974'te ölçümlere başlayan Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi (NOAA), Scripps Enstitüsü'ndeki çalışmalarla etkinliğini paralel olarak yürütmektedir Nord ve Bolland, 2020).

## 2.1. Karbondioksit Emisyonunun Doğal ve İnsan Yapımı Etkileri

Orman yangınları gibi bir doğal afet sonucu atmosfere büyük miktarlarda CO<sub>2</sub> salınmaktadır. Ancak farklı bir bakış açısıyla yangından sonra o bölgede yetişecek yeni ağaçların CO<sub>2</sub>'yi tutacağı düşünülebilir. Küresel ölçekte bakıldığında ağaçlanma miktarının sabit olduğu sürece bu iki durum arasında denge olduğu söylenebilmektedir. Hatta çevre bilincinin gelişmesi, ağaçlanmanın artması sonucu CO<sub>2</sub> tutulmasını destekleyerek pozitif etkiye dönüşmesi mümkündür. Ancak günümüzdeki veriler bunu göstermemektedir. İnsanların etkisi olduğu orman yangınları ve ağaç kesme gibi işlemler sebebiyle yeryüzündeki biyokütle miktarı sürekli azalmaktadır.

CO<sub>2</sub>'nin molekül ağırlığı havadan daha fazla olduğundan ve buna bağlı olarak CO<sub>2</sub>'nin havadan daha yoğun olduğundan, CO<sub>2</sub>'nin rüzgarın az olduğu veya hiç olmadığı bölgelerde CO<sub>2</sub> salınımı sonucu, o bölgeye ait CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun çok yüksek seviyelere çıkması muhtemeldir.

Yer altından sızan CO<sub>2</sub>'nin insan ve çevre sağlığı üzerine etkisi bulunmaktadır. Bu sızma işlemi, bitkilerin köklerinden açığa çıkarak bitki ve hayvanların sağlığı ve güvenliği için tehlike arz etmektedir. CO<sub>2</sub>'nin % 7-10 seviyelerindeki konsantrasyonu sonucu insanlar üzerinde bilinç kaybına ve ölüme neden olmaktadır.

Bazı göllerden sızan CO<sub>2</sub>'nin insan sağlığı üzerine ve kitlesel bir etkiye sahip olduğu söylenebilmektedir. 1984'te Monoun gölünde CO<sub>2</sub> salımına bağlı olarak bir deprem meydana geldi. Bu olayda 37 kişi hayatını kaybetmişti. Nyos Gölünde ise 1986 yılında benzer olay gerçekleşmiş ve yer altındaki magmadan sızan CO<sub>2</sub>, göl tarafından emilmekte ve göl suyu belli bir doygunluğa ulaştıktan sonra toprak kayması sonucu CO<sub>2</sub>, su yüzeyine yükselerek büyük bir şiddetle patlamıştır. Bu olay sonucu 1700 kişi hayatını kaybetmiş, 3500 hayvan telef olmuştur.

İnsan faaliyetleri sonucu CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O ve halokarbon bileşimleri gibi sera gazlarının konsantrasyonu günden güne artmaktadır. Bu durum yalnızca sanayii ve teknolojinin etkisinden kaynaklanmamış, toplum içerisinde gerçekleşen diğer mekanizmaların da etkisi olmuştur. Bunlardan birincisi nüfustaki artış ve enerji

tüketimi olduğu söylenebilir. Kaya ve arkadaşları tarafından 1989 yılında önerilen eşitlik aşağıda verilmiştir. Denkleme göre CO<sub>2</sub> emisyonu-enerji tüketimi-gayri safi yurt içi hasıla (GSYİH)-popülasyon arasında birbiri arasında zincirleme bir ilişki olduğu söylenebilir.

$$CO_2 \text{ Emisyonu} = \frac{CO_2 \text{ Emisyonu}}{Enerji \text{ Tüketimi}} \times \frac{Enerji \text{ Tüketimi}}{GSYİH} \times \frac{GSYİH}{Popülasyon} \times Popülasyon \quad (2.1)$$

Denkleme göre toplumdaki enerji tüketimine bağlı CO<sub>2</sub> açığa çıkmakta olduğunu ifade eder. Bu durum, enerjinin nasıl temiz bir şekilde üretildiğine bağlı bir değişim gösterir. Enerji üretilirken kullanılan yakıtın yenilenebilir veya fosil kaynaklı olduğu, verimsel anlamda yapılacak iyileştirmeler ve bu durum için kullanılacak teknolojik gelişmeler gibi birtakım parametrelerin etkisi bulunmaktadır.

GSYİH başına tüketilen enerji, enerji yoğunluğu olarak nitelendirilebilir. Enerji yoğunluğuna etki eden parametrelerin başında ülkenin endüstriyel veya tarımsal anlamda yaptığı tercihler gelmektedir. Çok fazla enerji gerektiren ürünlerin enerji verimliliği düşük teknolojilerle birlikte üretilmesi sonucu enerji yoğunluğu yüksek değerlere çıkmaktadır. Bununla birlikte yenilenebilir ve tarımsal gelişmeler de enerji yoğunluğu oranını bir hayli düşürecektir.

Zincir denkleminin son aşaması olan popülasyon-nüfus oranının artışı her yıl artmakta ve denkleme göre CO<sub>2</sub> emisyonunu negatif etkileyen bir unsurdur (Nord ve Bolland, 2020).

## 2.2. İklim Değişikliğine Sera Gazlarının Etkisi

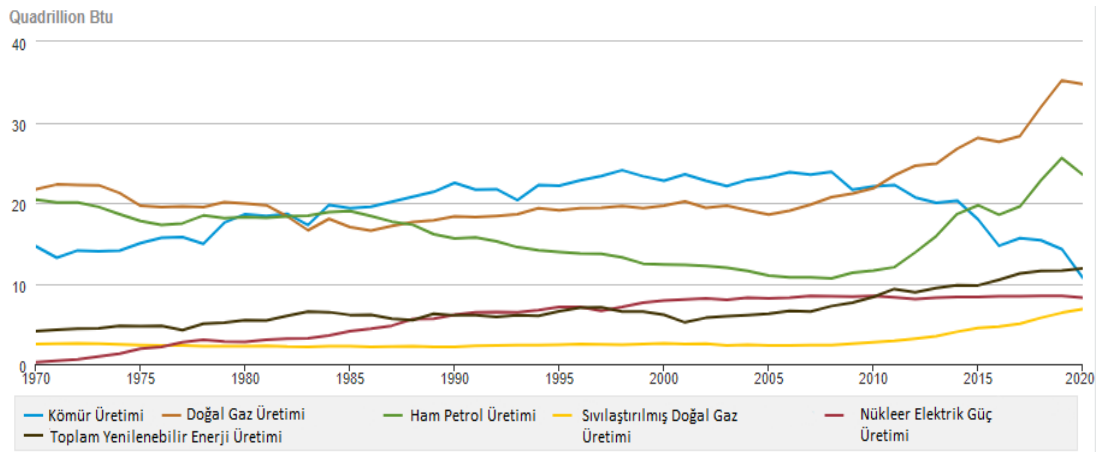
Karbondioksit (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), azot oksit (N<sub>2</sub>O) gibi sera gaz emisyonlarının artışıyla birlikte küresel ısınmanın etkileri kendini daha da göstermektedir. Bu durum ise okyanus asitlenmesi, kutup buzlarının erimesi, deniz seviyesinin yükselmesi gibi sonuçları da beraberinde getirerek sürdürülebilir olan çevreyi olumsuz etkilemektedir. Tüm sera gazların %80'ini içeren CO<sub>2</sub> ise küresel ısınmanın başlıca sorumlusu olarak kendini kabul ettirmektedir (Ochedi, vd., 2021). Sera gazının bu yıkıcı etkisinin birinci sorumlusu olarak insan faktörü gösterilebilir. Sanayi devrimiyle birlikte başlayan endüstrileşme, enerji ihtiyacının giderilmesi için birincil yakıtların kullanılması gibi birçok parametre iklim dengesinin bozulmasına yol açmıştır ve bu yıkım hala devam etmektedir.

İklim değişikliğinin hayvan ve bitki türlerine oldukça yıkıcı bir etkisinin olduğu söylenebilir. Bu durum, insanlığın doğayı anlama biçimini değiştirmekte ve türlerin yok olması sonucu dünya üzerindeki yaşamın ne denli değiştireceğine günden güne şahit olmaktadır. Buna ek olarak kuzey ve güney kutuplarındaki buzulların günden güne erimesi de dünya üzerindeki yaşamı çevresel olarak etkileyecektir.

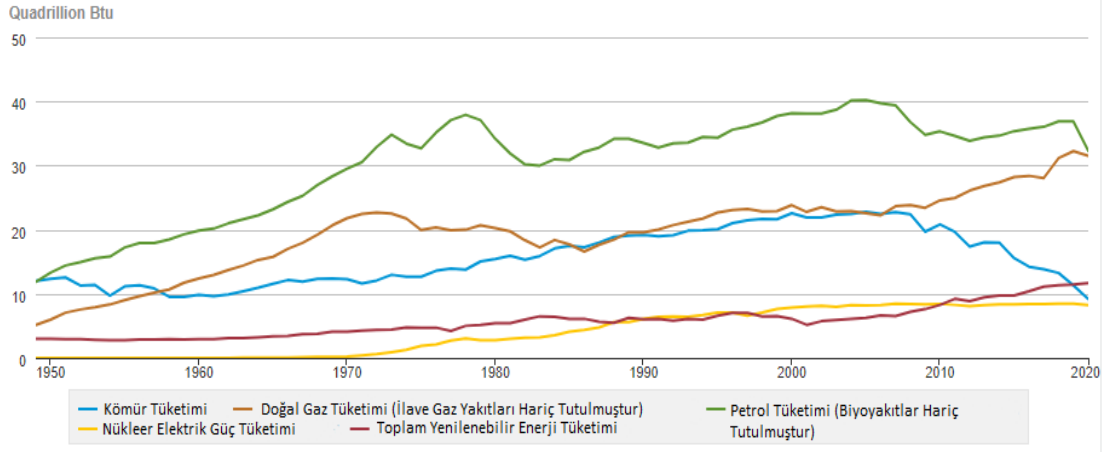
### 2.3. Enerji İhtiyacı ve Karbondioksitin Etkisi

Enerji, ülkenin ekonomik ve sosyolojik açıdan yapıtasını oluşturan bir terim olup ülkeler arası çıkarlar göz önünde alındığında söz sahibi olmasını sağlayan en önemli göstergelerden birisidir. İnsanlar ve diğer canlılar için yaşamın birinci gerekli maddesi olup yaşamın sürdürülebilirliği açısından da öncelikli alana sahiptir. Teknolojinin ilerlemesiyle ve dünya nüfusunun sürekli artışı söz konusu olduğunda, daima daha fazla enerji tüketilecek ve bu talebin karşılanması için ciddi bir çaba harcanacaktır.

Enerji konusunda uluslararası rekabette ön plana çıkabilmek, bir ülke için oldukça önemlidir. Yüzyıllar boyunca petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtların keşfedilmesi, çıkarılması ve işlenmesi ile enerji ihtiyacı büyük ölçüde halen karşılanmaktadır. Şekil 2.1 ve 2.2’de 1970-2020 yılları arasında birincil enerji üretimi ve tüketimine ait grafik verilmiştir. Bu grafiklere göre 2020 yılında fosil yakıtlar kullanılarak üretilen enerji, tüm birincil enerjilerin %79’unu oluşturmaktadır. Fosil yakıtlar içerisinde doğal gaz, petrol ve kömür için bu oranlar sırasıyla %45.84, %31.03 ve %14.14’tür (EIA, 2021).



Şekil 2.1.1970-2020 yılları arasındaki birincil enerji üretim grafiği



Şekil 2.2. 1970-2020 yılları arasındaki birincil enerji tüketim grafiği

Dünyanın birincil enerji tüketimi olarak fosil yakıtların kullanılması sonucu karbondioksit emisyonlarının artması halen devam etmektedir. Ancak bazı kriz ve savaş dönemlerinde durgunluk yaşadığı söylenebilir. Bu kriz ve savaş olayları için kısaca; İran-İrak Savaşı sonrası yaşanan petrol krizi, Sovyetler Birliği'nin dağılması örnekleri verilebilir. Bu gibi olaylar CO<sub>2</sub> emisyonundaki artışların baskılanmasına yol açmıştır.

Fosil yakıtların yakılması sonucu karbon oksitler, azot oksitler, kükürt oksitler gibi birçok kirletici gazlar açığa çıkar. Karbondioksit (CO<sub>2</sub>), bu yakıtın yanması sonucu açığa çıkan en büyük birincil yan üründür. CO<sub>2</sub> bir hava kirleticisi olmamasına karşılık küresel ısınmaya sebep olan sera etkisini güçlendirmektedir (Chen, H. ve Chen Y., 2020). Ayrıca CO<sub>2</sub> gazının fazlaca çözünmesi sonucu karbonik asit oluşturarak su kütlelerinin asitleşmesine yol açabilir (Tamreh, vd., 2021). Sanayi öncesi dönemde CO<sub>2</sub> konsantrasyonu 300 ppm'den daha düşük (yaklaşık 270 ppm) olduğu tahmin edilmektedir (Murena ve Prati, 2017; Chen, H. ve Chen, Y., 2020). Sanayi devriminden sonraki 100 yıl boyunca 1970'lere kadar dünyanın endüstriyel gelişimi boyunca CO<sub>2</sub> emisyonu her yıl ortalama 0.28 ppm artmış, bu tarihten sonra önu görülemez şekilde artışı sürmektedir (her yıl yaklaşık 1.85 ppm) (Hashimoto, 2019). Ulusal Okyanus ve Atmosfer Dairesi (NOAA) tarafından 2020 yılı için CO<sub>2</sub> emisyon değerinin 415.01 ppm olduğu hesaplanmıştır (NOAA, 2020).

Fosil yakıtlara sahip ülkenin kendi enerji tüketimini fazlasıyla sağladıktan sonra komşu ülkelere transfer ederek bir ekonomik gelir de elde etmesi söz konusudur. Özetlemek gerekirse fosil yakıtların kullanımı, enerji tüketimi için önemli bir yere sahip olup halen ülkelerin bu talep karşısında birinci seçeneği konumundadır.

Ancak fosil yakıtları kullanan teknolojilerin günden güne artması, küresel ısınmayı beraberinde getirmiştir. Atmosferde biriken ve küresel ısınmaya sebep olan sera gazları ise dünyanın doğal dengesini bozarak içerisinde yaşayan canlıları ciddi bir şekilde etkilemektedir. Bu sebeple de süregelen bu enerji politikası, dünyanın ekolojik dengesinin bozulmaya başlamasıyla birlikte birtakım değişikliklere uğramakta ve ülkelerin yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi gerçekleşmektedir.

Çıkarılması daha ekonomik olan fosil yakıt kaynaklarının ne kadar daha kullanılacağı, yakıt fiyatları, üretim maliyetleri ve CO<sub>2</sub> emisyonlarına getirilen çevresel sınırlamalara bağlıdır. Kullanılması yaygınlaşmaya başladığı tarihten beri fosil yakıtların elde edilmesinde yaşanan zorluk artmıştır. Bunun sebebi, çıkarılması daha kolay ve ekonomik olan fosil kaynakların önce tükendiği ve çıkarılması daha zor kaynak seviyelerine ulaşıldığı da bilinmelidir. Petrol çıkarılmasında bazı bölgelerde, rafinerilere beslenmeden önce çok daha fazla işleme ve enerji kullanımı gerektirmektedir. Verilebilecek diğer bir örnekler ise kayalardaki petroler ve doğalgaz hidratlarıdır. Bu örneklerden çıkarılan fosil yakıtlar için kullanılacak enerji ve CO<sub>2</sub> emisyonlarındaki artış, prosesi olumsuz etkileyecek adımlar olarak gösterilebilir (Nord ve Bolland, 2020).

### 3. KARBONDİOKSİT VE YAKALAMA YÖNTEMLERİ

Karbondioksit (CO<sub>2</sub>), yaşamın temel bileşenlerinden birisidir ve iklim sistemi için de yön verici bir kimyasal olduğu söylenebilir. Sera gazı emisyonlarındaki en tehlikeli madde olup küresel ısınmanın birinci faktör kimyasalı olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca yeryüzündeki karbon döngüsünün ve dolayısıyla oksijen ve karbon ile birlikte yaşamın varlığının yapıtaşlarını oluşturmaktadır (Gerald, vd., 2019).

CO<sub>2</sub> atmosferik basınç ve sıcaklıkta kararlı ve nispeten inert triatomik bir molekül olup bu molekülde iki adet C=O bağı oluşturan, karbonun sigma ve pi bağlarıyla iki oksijene de bağlandığı doğrusal bir yapı oluşturmaktadır. Bu bağıın uzunluğu 116.3 pm olup, bağlanma enerjisi 750 kJ/mol'dür. Bu bileşik için kullanılan diğer isimler ise karbonik asit gazı veya kuru buz'dur (Shaya, vd., 2018).

CO<sub>2</sub>'nin ölçülmesi ve izlenmesi çok önemlidir. Bu, atmosferik olarak küresel ısınmaya etkisini, dünya iklimindeki uzun vadeli tahminleri, birincil fosil yakıtların kullanılması yerine alternatif kaynaklara yönelimin gerçekleşebilmesi, CO<sub>2</sub>'den etkilenen mekanizmaların kontrolü gibi birçok alanda veri toplanması için esastır. Buna ek olarak endüstriyel olarak açığa çıkan CO<sub>2</sub>'nin ve endüstri verimliliğinin ölçülmesi için de esastır. Konsantrasyonu yüksek olan CO<sub>2</sub>'nin (%7-10) ölümcül etkileri bulunduğundan, insan ve diğer canlıların yaşamını riske atacaktak olayların gerçekleşmesinin önlenmesi konusunda da önem arz etmektedir (Gerald, vd., 2019; Nord ve Bolland, 2020).

CO<sub>2</sub>, basit bir molekül yapısına sahip olmasına rağmen dünyadaki yaşamın büyük bir bölümüne etki edebilmektedir. Yaklaşık olarak yılda 700 milyar ton CO<sub>2</sub>, fotosentez, biyolojik solunum gibi çeşitli doğal süreçlerde karbon döngüsüne girmesine karşılık, fosil yakıtların kullanılması, çimento ve demir-çelik gibi endüstriyel süreçlerin sonucunda da atık olarak açığa çıkmaktadır. Sanayi devriminin başlangıcı bir referans noktası olup 19. Yüzyılın ikinci yarısında CO<sub>2</sub> emisyonları düzenli olarak artmaktadır (Aresta, vd., 2016).

Sera gazı etkisinin azaltılması ve yeryüzündeki iklim probleminin iyileştirilmesi için gerçekleştirilebilecek teknolojik seçenekler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. CO<sub>2</sub> emisyonlarının en aza indirilmesi: Bu seçenek, endüstrideki üretim verimliliğinin artırılması, atık enerjinin geri kazanılması veya geri dönüştürülmesi gibi yollarla mümkündür.

2. CO<sub>2</sub> emisyonlarının sıfırlanması: Tüketilen enerjinin fosil yakıt kaynaklı olması yerine güneş enerjisi, rüzgar enerjisi veya biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmasıdır (Paul ve Pradier, 1994).
3. CO<sub>2</sub>'nin yakalanması, depolanması veya yeniden kullanılabilir bileşiklere dönüştürülmesi: Bu seçenekte, uygulanacak birtakım teknolojik prosesle birlikte açığa çıkan CO<sub>2</sub>'nin tutulması mümkün olmaktadır. Baca gazından çıkan CO<sub>2</sub> gazının okyanus veya jeolojik olarak depolanması da bir yoldur. CO<sub>2</sub>'nin başka endüstriyel proseste hammadde olarak girdisi sonucu yeniden kullanılabilir ürünlere dönüştürülmesi de bu adım için üçüncü seçenektir (Murena ve Prati, 2017).

Yukarıda verilen teknolojik seçenekler incelendiğinde, 1. seçenek için endüstrinin verimlilişmesi konusunda teknolojik çalışmalar günden güne gelişme gösteriyor ve CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılması adına birçok çalışma gerçekleştiriliyor (Licht, 2017; Wang, vd., 2021). 2. seçenekte verilen CO<sub>2</sub> emisyonlarının alternatif enerjiyle birlikte sıfırlanmasından bahsedilmiştir. Bu konuyla ilgili endüstrideki birtakım proseslerde kullanılması adına enerji üretiminin yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması için çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Licht, 2017). Ancak fosil yakıtların oldukça yaygın kullanıldığı günümüzde her koşulda CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun sıfır veya o seviyelere yakın değerlere düşmesi uzak bir ihtimal olarak öngörülmektedir.

3. seçenekte var olan CO<sub>2</sub> uzaklaştırma yöntemlerden birincisi CO<sub>2</sub>'nin depolanmasıdır. CO<sub>2</sub> yakalandıktan sonra sıkıştırıldıktan sonra yerin altında jeolojik ayırma, okyanuslarda veya karbonatlar içerisinde depolanması gerçekleştirilmektedir. Ancak bu seçeneğin ekonomik, güvenlik ve verimlilik gibi dezavantajları vardır (Murena ve Prati, 2017). Diğer seçenekler ise bu tezin de ana konusu olan CO<sub>2</sub>'nin yakalanması ve/veya başka proseslere entegrasyonu ile faydalı malzemelere dönüştürülmesidir. CO<sub>2</sub>'nin hammadde olarak kullanılan proseslerde ürün skalası oldukça fazladır. Bu konuyla ilgili çalışmalar ciddi şekilde yaygınlaşmıştır. Karbondioksitin Yakalanması, Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi ve Karbondioksitin Elektrolizi bölümlerinde elde edilebilecek ürünler detaylandırılacaktır.

### **3.1. Karbondioksit Yakalama Yöntemleri ve Yararlı Kimyasallara Dönüşümü**

Geleneksel karbondioksit yakalama teknolojileri, baca gazından doğrudan CO<sub>2</sub> uzaklaştırma veya entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) gelişmiş düşük karbon yoğun yanma sistemlerinin geliştirilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu teknolojinin seçimi, üretilen CO<sub>2</sub>'nin kaynağına ve gerçekleştirilecek endüstriyel süreçlere bağlıdır (Mamoori, vd., 2017).

CO<sub>2</sub>'nin endüstriyel prosesler sonucu yakalanması için üç farklı yaklaşımdan bahsedilebilir. Bunlar; dönüşüm sonrası, dönüşüm öncesi ve oksiyakıt yakma ile yakalama teknolojileridir.

Dönüşüm sonrası CO<sub>2</sub> yakalama yönteminde, yakıtın yanması sonucu açığa çıkan atık gazından CO<sub>2</sub>'nin ayrılması gerçekleşmektedir. Bu yöntem için vakum salınımlı, solvent veya katı sorbent adsorpsiyonları, kriyojenik ayırma gibi farklı teknolojiler geliştirilmiş olup yöntem esas olarak kimyasal reaksiyon gerçekleşmeden Henry yasasının çözünürlük temellerine dayanmaktadır.

Dönüşüm öncesi CO<sub>2</sub> yakalama yönteminde, bazı dönüşüm proseslerinde (amonyak sentezi) bir ara adım tarafından açığa çıkan CO<sub>2</sub>'nin yakalanması prosesine dayanır. Bu yöntemde absorpsiyon ve adsorpsiyon prosesleri gerçekleşmektedir. Bu yöntem de dönüşüm sonrası CO<sub>2</sub> yakalama yönteminde olduğu gibi yüksek enerji gerektirmektedir.

Oksiyakıt yanma prosesleriyle CO<sub>2</sub> yakalama yöntemi, CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun fazla olduğu ve azotlu atık ürünlerin açığa çıkmamış veya uzaklaştırılmış olduğu prosesler için geçerlidir. Bu yöntem yüksek enerji talep etmemesine karşılık, proses içerisinde kullanılan saf oksijenin veya ek saflaştırma proseslerinin gerçekleşmesi sebebiyle maliyetlidir (Shaya, vd., 2018).

CO<sub>2</sub> yakalama rotaları dört bölümde incelenebilir. Bunlar: absorpsiyon temelli, membranların kullanılmasıyla, adsorpsiyon temelli ve kimyasal döngü prosesler ile CO<sub>2</sub> yakalama yöntemleri verilebilir.

### **3.1.1. Absorpsiyon Temelli Karbondioksitin Yakalanması**

Absorpsiyon temelli CO<sub>2</sub> yakalanması teknolojisi, iyi bilinen bir yöntem olup dönüşüm öncesi veya dönüşüm sonrası CO<sub>2</sub> yakalama yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemle birlikte sulu amonyak, monoetanoldiamin (MEA), dietanolamin (DEA) gibi amin bazlı çözücüler veya NaOH gibi alkali çözücüler, dönüşüm sonrası yöntemlerle birlikte kullanılır. Dönüşüm sonrası yöntemler, çimento ve demir-çelik endüstrileri, petrol rafinerilerinde kullanılmaktadır. Dönüşüm sonrası CO<sub>2</sub> yöntemlerinde ise genel olarak, Selexol, Rectisol, Purisol gibi çözücüler kullanılmaktadır.

Absorpsiyon temelli CO<sub>2</sub> yakalanması yöntemi, yüksek yakalama verimliliğine sahip bir teknoloji olsa da kullanılmasındaki en büyük dezavantajları, düşük çalışma kapasiteye sahip olması ve solvent rejenerasyonu sebebiyle yüksek enerji gereksinimine sahip olmasıdır. Ayrıca çalıştırılması sonucu yaşanan korozyon etkisi de bu yöntemdeki zayıf noktalardan biridir.

Bu teknolojinin iyi bilinmesi ve yaşanan sorunların birtakım malzeme seçimiyle ilgili olduğu düşünüldüğünde, büyük ölçekli çalışmalarda daha başarılı malzemelerin geliştirilmesi, optimum solvent seçimi ve teknolojik olarak yöntemin geliştirilmesi adımları uygulanarak bu yöntemin başarılı bir CO<sub>2</sub> yakalama teknolojisi olmasındaki engeller ortadan kaldırılabilir (Mamoori, vd., 2017).

### **3.1.2. Membran Temelli Karbondioksitin Yakalanması**

CO<sub>2</sub> yakalanması için membranların kullanımı, diğer yöntemlerden daha çevreseldir. Bu yöntemde, membran boyunca basınç farkı gözetilerek CO<sub>2</sub> ayrımı sürekli ve kararlı bir şekilde gerçekleştirilir. Membranın malzemesi, morfolojisi, bileşimi, sıcaklık-basınç dayanımı gibi parametreler CO<sub>2</sub> yakalama performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Membran boyunca basınç farkının gözetilmesi sebebiyle dönüşüm öncesi CO<sub>2</sub> yakalama prosesine daha uygun bir yöntemdir. Bu yöntem ile çalışılırken çok aşamalı prosesler içermesi, bu yöntemi karmaşık yapmaktadır.

Membran temelli CO<sub>2</sub> yakalama prosesinde genel olarak gözenekli inorganik membranlar, zeolitler, karbon moleküler elekler ve seramikler membran olarak kullanılmaktadır. Büyük ölçekli kullanımı, üretim adımlarının karmaşıklığı ve maliyetli olması sebebiyle sınırlıdır (Mamoori, vd., 2017).

### **3.1.3. Adsorpsiyon Temelli Karbondioksitin Yakalanması**

Gözenekli katı malzemeler üzerinde CO<sub>2</sub> yakalama prosesi, endüstriyel anlamda atık gaz içerisinde CO<sub>2</sub>'nin tutulması esasına dayanır. Bu proses için dönüşüm öncesi veya dönüşüm sonrası CO<sub>2</sub> yakalama yöntemleri kullanılabilir. Adsorban olarak kullanılabilen malzemeler genel olarak hidrotalsitler, kalsiyum oksitler, alkali silikatlar ve zirkonatlar (yüksek sıcaklıkta kullanılan adsorbanlar); zeolitler ve karbon malzemeler (aktif karbon, karbon nanotüp, karbon nanofiber, grafen) (düşük sıcaklıkta kullanılan adsorbanlar) kullanılmaktadır.

Adsorbanların CO<sub>2</sub> yakalama proseslerinde kullanılması için fiziksel bazı parametreleri sağlaması gerekir. Bunlar genel olarak çalışma kapasitesinin yüksek olması, düşük maliyetli, uzun süreli prosesler için kararlı ve düşük rejenerasyon gereksinimine sahip olması gerekmektedir. Bunlara ek adsorbana ait adsorpsiyon-desorpsiyon çevrimleri, çevrim sayısı ve süresi gibi parametreler incelenerek prosesin CO<sub>2</sub> yakalama verimliliği ve çalışma koşulları belirlenmelidir.

Basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA), CO<sub>2</sub> yakalama prosesi için ekonomik ve düşük enerji harcaması sebebiyle popüler bir teknolojidir. Bu teknolojinin CO<sub>2</sub> geri kazanım performansının düşük olması sebebiyle, vakum salınımlı adsorpsiyon (VSA) ve sıcaklık salınımlı adsorpsiyon (TSA) gibi teknolojiler dönüşüm öncesi CO<sub>2</sub> yakalama yöntemi için daha uygun seçeneklerdir. Ancak yüksek enerji ve uzun soğutma gereksinimleri sebebiyle TSA teknolojisinin büyük ölçekli çalışmalar için yüksek maliyeti söz konusudur. Bu tür sınırlamalar ve seçilen adsorban için de birtakım performans gereksinimleri bulunduğundan adsorpsiyon temelli ayırma proseslerinde ölçek büyütme çalışmaları biraz daha sınırlı olmaktadır (Mamoori, vd., 2017).

### **3.1.4. Kimyasal Döngülü Dönüşüm ile Karbondioksitin Yakalanması**

Kimyasal döngülü yanma ve kimyasal döngülü dönüşüm prosesleri, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'nun uzaklaştırılmasının minimum enerji kayıplarıyla gerçekleştiği düşük maliyetli CO<sub>2</sub> yakalama yöntemidir. Bu proses ile reaksiyon sırasında NO<sub>x</sub> gazlarının oluşumu en aza indirilmektedir. Dönüşüm öncesi CO<sub>2</sub> yakalama ile sentez gazı üretimi için entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) ile birlikte bu yöntemin entegre çalışması sağlanabilmektedir.

Kimyasal döngülü dönüşüm prosesinde hava ve yakıt reaktörleri arasındaki oksijen taşıma işlemi için metal oksitler kullanılmaktadır. Genel olarak demir (Fe), bakır (Cu), kobalt (Co), mangan (Mn) gibi metal oksitler kullanılmakta olup bu proseslerde yüksek oksidasyon/indirgeme aktiviteleri, reaksiyonun gerçekleşeceği dereceye kadar yüksek erime noktası gibi parametrelerin yanı sıra ekonomik etkiler, bu proseslerin büyük ölçekte uygulanabilirliğini etkilemektedir (Mamoori, vd., 2017).

### **3.2. Karbon Yakalama ve Depolama Teknolojisi (CCS)**

CO<sub>2</sub>'nin endüstriyel ölçüde yakalama teknolojileri, endüstriden açığa çıkan CO<sub>2</sub> gazının depolanması, sıkıştırılarak basınçlandırılması, taşınması ve elde edilen gazdan bir akış elde ederek yakalama prosesinin gerçekleştirilmesi adımlarını içerir. Bu yöntem, karbon yakalama ve depolama (CCS) teknolojisi adıyla tanınmaktadır. Bu teknolojiler kullanılarak fosil yakıtların yerine alternatif enerji sistemlerinin geliştirilmesi (ikincil pillere entegrasyonu) gibi çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Park, vd, 2022; Nord ve Bolland, 2020). Uluslararası enerji ajansı (IEA) tarafından hazırlanan dokümanlara göre, CCS teknolojisinin 2050'ye kadar CO<sub>2</sub> emisyonlarını azaltma çalışmalarında %10 katkı sağlayacağı öngörülmüştür (Finkenrath, 2011).

CO<sub>2</sub>'nin yakalandıktan sonraki proseste, sıkıştırılarak yeraltına (jeolojik ayrılma), okyanusların derinliklerine veya mineral karbonatlar içerisine taşınarak buralarda depolanabilir. Jeolojik depolama yönteminde, yer altındaki gözenekli kayalar içerisine yüksek basınçta enjekte edilmektedir. Mineral karbonatlar içerisinde depolanması ise, CO<sub>2</sub>'nin kalsiyum veya magnezyum oksitler ile reaksiyona girmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntem ile CO<sub>2</sub>'nin sızıntı olmadan uzun süreli depolanması mümkündür. Ayrıca endüstriden açığa çıkan atık gazın içerisinde CO<sub>2</sub>'nin yanı sıra NO<sub>x</sub> gazları, mineral karbonatlarla reaksiyona girmeyecektir (Nord ve Bolland, 2020; Shaya, vd., 2018).

### **3.3. Karbon Yakalama ve Kullanma Teknolojisi (CCU)**

CCS teknolojisi prosesinin pahalı olması, depolama kapasite sorunları ve depolandıktan sonra yaşanan CO<sub>2</sub> sızıntılarının yaşanması gibi sorunlara çözüm bulmak amacıyla karbon yakalama ve kullanma (CCU) teknolojisi alternatif olarak geliştirilmiştir (Shaya, vd., 2018; Park, vd., 2022). Bu teknolojiye esas olarak, açığa çıkan CO<sub>2</sub>'nin depolanması yerine kullanışlı malzemelere dönüştürülmesi gerçekleşmektedir (Shaya, vd, 2018; Moreno, vd., 2019). Bu teknolojinin, CCS

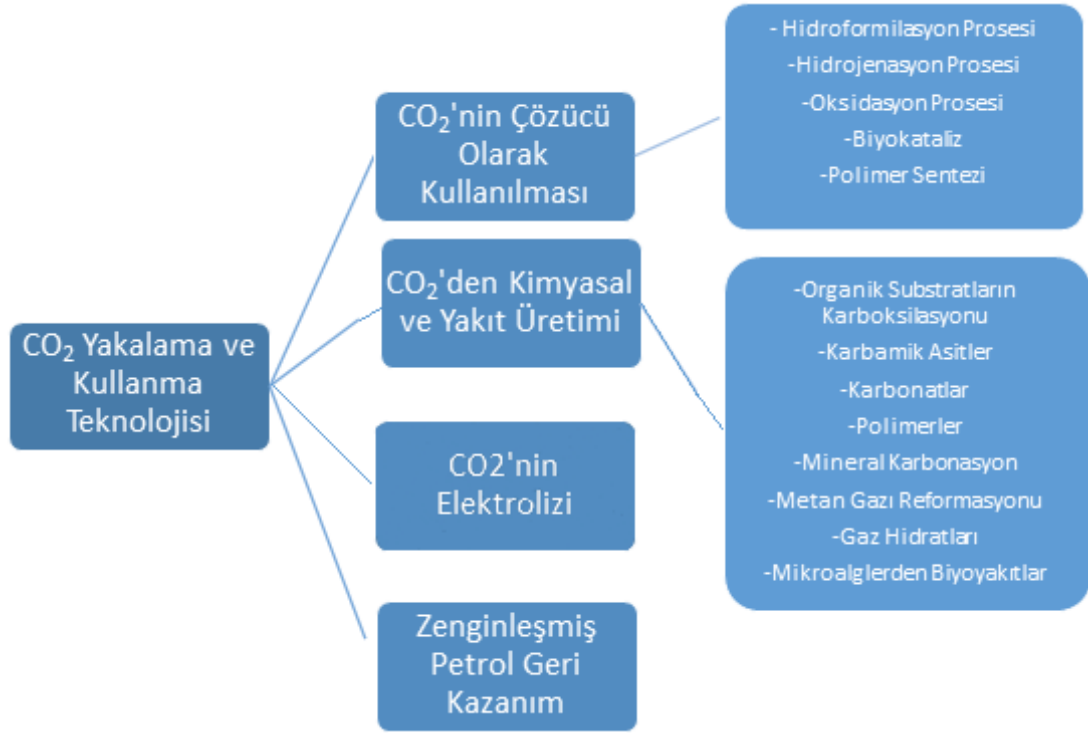
teknolojisi gibi CO<sub>2</sub>'nin çevreye salınmadan önce bertaraf etmek veya yararlı kimyasallara dönüştürmek amacı gütmekte, birbiri arasındaki fark yalnızca son adımında gerçekleşmektedir. CCU'nun CCS'e göre bahsedilenden öte avantajı, CO<sub>2</sub>'nin ekonomik ve katma değeri olan daha yararlı kimyasala dönüştürülmesi ile bir kazanım elde edilmesidir (Moreno, vd., 2019).

CCU teknolojisi, temel kimyasallar ve polimerlerin geleneksel üretiminin yerini alabilecek potansiyele sahiptir. Bu konuda, yalnızca atmosfere salınan CO<sub>2</sub> emisyonunun azaltılması değil, geleneksel olarak kullanılan zararlı kimyasalların yerini alarak iki taraflı çevresel zararın önüne geçilmektedir (Kätelhön, vd., 2019; Moreno, vd., 2019).

CCU teknolojilerinin bazı proseslerinde, suyun elektrolizinden elde edilen hidrojenin inert CO<sub>2</sub>'yi aktive etmesi için kullanılır. Böylece, yenilenebilir enerji kaynağından alternatif olarak üretilen kimyasalın daha çevreci bir şekilde prosese entegresini mümkün kılar (Kätelhön, vd., 2019).

CO<sub>2</sub>'nin içerdiği her atom çift kovalent bağ ile bağlı olması sebebiyle bağın kırılması ve başka bir kimyasala dönüştürülmesi işlemi kolay görünmemektedir. Bu tür prosesler için yüksek sıcaklık ve bazı proseslerde yüksek basınç gerekebilmektedir. Bu koşullar, bu prosesin ticarileşmesi adına birtakım engeller çıkarmaktadır. Ancak proses adına gerçekleştirilebilecek iyileştirmeler ile bu yöntemin önü açılarak ölçek büyütme çalışmaları gerçekleştirilebilir ve endüstriyel proseslerden çıkan atık CO<sub>2</sub> gazının dönüştürülmesi çalışmaları yaygın hale gelebilir (Park, vd., 2022).

CCU teknolojisi, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi dört farklı gruba ayrılmaktadır. Bunlar; CO<sub>2</sub>'nin çözücü olarak kullanılması, CO<sub>2</sub>'den yakıt ve kimyasal üretilmesi, geliştirilmiş petrol geri kazanım teknolojisi ve CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi olarak verilebilir.



Şekil 3.1. CCU teknolojisiyle CO<sub>2</sub>'den yararlanma prosesleri

### 3.3.1. Karbondioksitin Çözücü olarak Kullanılması

Endüstriyel kimyada en yaygın kullanılan kimyasal sınıfı çözücüler olup çevresel ve ekonomiklik açısından prosesi etkilemektedir. Çözücülerin kullanıldıktan sonra ana prostesten ayrılması işlemleri de bir yan prosesi gerektirmektedir. CO<sub>2</sub>'nin sıvı veya süper kritik hale gelene kadar sıkıştırılması işlemi (304.1 K sıcaklık ve 7.4 MPa basınç), çevresel ve sürdürülebilir bir malzemenin üretilmesi adına bir yöntem olarak verilebilir. Sıkıştırma işlemi için gereken enerji tüketimi, geleneksel olarak üretilen çözücülere oranla daha fazladır. Ancak, saf CO<sub>2</sub>'nin süper kritik noktaya gelmesindeki proses nispeten kolay olup bu noktadaki CO<sub>2</sub>'nin fiziksel özellikleri (düşük viskozite, yüksek yayılım, düşük yüzey gerilimi), çözücü seçimi için avantaj sağlamaktadır. Endüstriyel olarak bazı proseslere entegre edilen süper kritik haldeki CO<sub>2</sub>'nin, kütle transferi kinetiğini artırdığı incelenmiştir. Ek olarak bir proses için kullanılacak süper kritik haldeki CO<sub>2</sub>'nin geleneksel çözücülere göre oldukça düşük miktarlarda kullanılması da CO<sub>2</sub>'nin bu amaçla kullanımındaki faydaları olarak verilebilir. Süper kritik haldeki CO<sub>2</sub>'nin çözücü olarak en çok kullanılan reaksiyonları hidroformilasyon, hidrojenasyon, oksidasyon, biyokataliz ve polimer sentezleridir (Moreno, vd., 2019).

### 3.3.2. Geliştirilmiş Petrol Geri Kazanımı

Petrol çıkartılması prosesinde basınç farkının önemi büyüktür. Basınç düşüşünün gerçekleştiği durumda öncelikle su ilave edilerek petrol çıkarılması devam edilir. Ancak son adımda geriye kalan petrolün çıkarılabilmesi için yeniden basınç farkının artırılması gerekmekte ve bu, sisteme CO<sub>2</sub>'nin enjekte edilmesiyle mümkün olmaktadır. Çıkarılan petrol, CO<sub>2</sub>'den arındırılır ve CO<sub>2</sub>, yeniden kullanılmak üzere döngüye katılır. CO<sub>2</sub>'nin geri kazanım ajanı olarak kullanılması tekniği, su enjeksiyonu tekniğinden sonra en çok kullanılan hidrokarbon geri kazanım tekniği olup diğer alternatiflerine göre petrol yatağında bulunan petrolün bileşimi ve sıcaklık-basınç gibi parametreler için esneklik sağlamaktadır (Mamoori, vd., 2017; Moreno, vd., 2019).

### 3.3.3. Yakıt ve Kimyasal Üretimi İçin Karbondioksitin Kullanılması

CO<sub>2</sub>'den yakıt üretimi, esasen reformat reaksiyonlarıyla (hidrokarbon-karbon dönüşüm reaksiyonları, hidrojenasyon) mümkündür. CO<sub>2</sub> gazından yakıt üretimi için, metan gazı reformasyonu yoluyla sentez gazı üretilmesi ve gaz hidrat prosesleri verilebilir.

Sentez gazının üretilmesi; buhar reformatı, kısmi oksidasyon ve metan kuru reformatı (DRM) yöntemleri ile mümkündür. Buhar reformatı, diğer metotlara göre daha bilinen bir teknoloji olmasına karşılık, DRM yönteminde daha fazla CO<sub>2</sub> tüketiminin gerçekleştiği ve daha saf sentez gazı üretilmesi sebebiyle diğer alternatiflerine göre daha avantajlı konumdadır. Buna ek olarak, üretilen ürüne gaz ayırma işleminin uygulanmaması da sistem için ekonomik anlamda büyük bir katkı sağlamaktadır. Ancak DRM yönteminin endüstriyel anlamda daha fazla olgunlaşması gerekmektedir. Ayrıca, bu yöntemde uzun reaksiyon süresi ve saf CO<sub>2</sub>'nin kullanılması gibi gereksinimler, bu yöntemin büyük ölçekli çalışmalara entegresini kısıtlamaktadır (Mamoori, vd., 2017; Moreno, vd., 2019). Metan gazı reformasyonu prosesi, katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Rutenyum (Ru), rodyum (Rh) ve nikel (Ni) gibi soy metallerin kullanılması, reaksiyonun dönüşümü ve seçiciliği konusunda performansı yüksek katalizörlerdir (Moreno, vd., 2019).

Mikroalglerden biyoyakıt üretimi, fotosentetik mikroorganizmalar tarafından CO<sub>2</sub>'nin kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemde mikroalgler, güneş enerjisi fotosentez yoluyla kimyasal formlara dönüştürür. Oldukça düşük beslenme

gereksinimine sahip mikroalgler, fotobiyoreaktörler içerisinde yetiştirilir ve CO<sub>2</sub> tüketmesi sonucu üretilen biyokütle birtakım işlemlerden geçerek yakıt elde edilir.

Kimyasal olarak karbamik asitler, karbonatlar, polimerler ve mineral karbonasyon ürünleri üretilmektedir. Ancak CO<sub>2</sub>'den kimyasal üretiminin ticarileşmesi adına yüksek maliyeti ve CO<sub>2</sub>'nin üretilen kimyasala dönüşüm oranı ve düşük verimliliğe sahip olması gibi sınırların hala bulunduğu söylenebilir.

Bu sınırlamalara ek olarak CO<sub>2</sub>'nin kimyasal üretim prosesleri için optimum koşulu bulmanın zor ve pahalı olduğu söylenebilir. Sulu elektrolit ve uygun elektrot seçimi, uygun katalizör ve reaksiyonun gerçekleşme parametreleri gibi birçok koşulun önemi oldukça büyüktür. Katalizör uygunluğu ve optimum koşullarda etkinlik göstermesi gibi sınırlamalar da maliyetine ek olarak bu proseslerin çalışma zorluğunu pekiştirmektedir. CO<sub>2</sub>'nin, pahalı katalizörler ve sulu elektrolitlerin kullanılması gibi zorlukların yaşandığı CO<sub>2</sub>'den kimyasal üretimi proseslerine alternatif olan CO<sub>2</sub>'nin elektrolizi prosesi ileriki bölümlerde tartışılacaktır (Ijije, vd., 2014).

## 4. KARBONDİOKSİTİN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

Karbondioksitin kimyasal dönüşümünün yanı sıra elektrokatalitik ve fotokatalitik yöntemler de son yıllarda popülerlik kazanmıştır. Bu durum, CO<sub>2</sub> dönüşümünü olumlu yönde etkilemiştir.

CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi, sıcaklık gibi sistem parametrelerinde veya sulu ve gaz fazı gibi farklı ortamlarda gerçekleşebilmektedir. İndirgeme ürünleri genel olarak karbon monoksit (CO), formik asit, formaldehit, metanol, metan şeklinde verilebilir.

CO<sub>2</sub>'nin katalitik elektrokimyasal indirgemesi, kontrol edilebilen bir sistem olup kullanılan elektrolitler tamamen geri dönüştürülebilir bir imkân sunar. Bu şekilde proses atığı minimize edilebilmektedir. Proseste kullanılan elektrik enerjisi, güneş, rüzgar ve termoelektrik gibi yenilebilir kaynaklar doğrultusunda üretilebilir. Bu sistemlerin ölçek büyütme işlemleri konusunda bir avantaja sahip olduğu da söylenebilir. Ancak elektrokatalitik indirgeme prosesinin birtakım zorlukları mevcuttur. Bunların başında CO<sub>2</sub> elektrokimyasal indirgemesinin yavaş kinetiği gelmektedir. Ayrıca enerji tüketimi de oldukça yüksektir. Ayrıca kullanılan elektrokatalizörlerin düşük katalitik aktivitesi ve stabilitesi bu sistemde bazı geliştirmeleri gerektirmektedir (Qiao, vd., 2016; Sullivan, vd., 1993; Marken ve Fermin, 2018).

Bu konuyla ilgili birtakım enerji kazanımı içeren çalışmalar devam etmektedir (Licht, 2017). Ayrıca bu tezde çalışılan CO<sub>2</sub> elektrolizi çalışmasında katalizöre gerek kalmadan elektrokimyasal olarak indirgenmesi söz konusu olmaktadır.

### 4.1. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi Sonucu Karbon Monoksitin Üretimi

Karbon monoksit (CO), CO<sub>2</sub> indirgenmesi sonucu üretilen önemli ve yaygın ürünlerden birisidir. Potasyum bikarbonat (KHCO<sub>3</sub>) elektroliti içerisinde Altın (Au), Gümüş (Ag) katotları kullanılmaktadır. [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> katalizörü ve Cıva (Hg) katodu kullanılarak CO<sub>2</sub>, CO'ya oldukça başarılı dönüşüm oranları yakalamak mümkündür (Qiao, vd., 2016).

## 4.2. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi Sonucu Formik Asit Üretimi

Formik asit dönüşümü, iki elektronlu bir işlem olup 0.1 M  $\text{KHCO}_3$  sulu elektroliti içerisinde Zn, Cd, Sn veya Pb katot elektrotlarında formik asit dönüşümü başarılı sonuçlar vermektedir. Bu sistem için çözünür iridyum bazlı katalizörlerin seçiciliği yüksektir.  $\text{CO}_2$ 'nin elektrokimyasal olarak formik asite dönüşümü için ölçek büyütme çalışmaları gerçekleştirilmektedir.

$\text{CO}_2$  elektrokimyasal indirgeme sistemindeki zorluklardan en büyüğü, aşırı potansiyel değerini düşürmek için uygun katalizörün kullanılması gerekliliğidir. Bu sebeple deneysel olarak en etkin katalizörün bulunması eylemi önem arz etmektedir. Katalizör maliyeti, sistemlerin ticarileşmesinde en büyük sorun teşkil ettiğinden bu konuyla ilgili çalışmalar yapılmaktadır. İstenen ürün seçiciliğinin sağlanması için karmaşık yapıları barındıran metal kompleksi katalizörler geliştirilmektedir. Ancak elde edilen katalizörlerin yüksek maliyeti göz önünde bulundurulduğunda ticarileşmesi için Pt, Ru gibi pahalı metaller yerine Fe, Cu, Pb gibi metallerin kullanılması ön plana çıkmaktadır. Buna ek olarak yüksek faradaik/akım verimi de endüstriyel ölçekte gerekli olmasına karşılık ürün seçicilik ve katalizör dayanıklılık özelliklerinin ikili dengesini yakalamak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır (Qiao, vd., 2016; Sullivan, vd., 1993; Marken ve Fermin, 2018).

Elektrokimyasal reaksiyonların daha iyi anlaşılacak sistem yararına gerçekleştirilen bir çalışma metodu da modelleme tekniklerinin uygulanmasıdır. Bu konuda uygulanan yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), sistemin potansiyele bağlı reaksiyon serbest enerjilerini hesaplayabilmektedir. Ayrıca  $\text{CO}_2$ 'nin elektrokimyasal indirgemesinin farklı reaksiyonları için aktivasyon bariyerlerini de belirleyerek sistem yararına yeni ara ürünlerin belirlenmesi ve elektrot potansiyelinden yola çıkarak adsorbat oluşumu serbest enerjisinin hesaplanarak sistem içerisindeki  $\text{H}^*$ ,  $\text{OH}^*$  ve  $\text{H}_2\text{O}^*$  türlerinin adsorpsiyon kararlılıklarının incelenmesi mümkün olmaktadır (Qiao, vd., 2016).

Bu bölümde, tezin ana konusu olan  $\text{CO}_2$ 'nin katalizör kullanılmadan karbonat tuzu içerisinde elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu direkt olarak karbona dönüşümü üzerinde durularak ve reaksiyon mekanizmaları tartışılacaktır. Ayrıca bu indirgeme reaksiyona etki eden parametreler incelenecektir.

### 4.3. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgemenin Termodinamiği:

Bir reaksiyonun tersinir olması, termodinamiksel olarak önemli bir durumdur. Termodinamik tersinirlik, belirli bir hassasiyet ile termodinamiksel denklemlere uygun olabilmektedir. Elektrokimyasal sistemler için ise tüm reaksiyon anot ve katot olarak iki yarı reaksiyona ayrılır. Gibbs serbest enerjisindeki değişim, hücre reaksiyonlarında kimyasal ve elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi göstermede önemlidir. Aşağıda Gibbs serbest enerjisindeki değişim  $\Delta G$  ve entropi değişimi  $\Delta S$  ile verilmiştir.  $\Delta S$ , elektrokimyasal terimleri ve termodinamik özelliklerini birbiriyle ilişkilendiren denklem olarak verilebilir (Qiao, vd., 2016):

$$\Delta G = -n. F. E \quad (4.1)$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (4.2)$$

$$\Delta S = n. F. \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (4.3)$$

$$\Delta H = \Delta G + T. \Delta S = n. F \left[ T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - E \right] \quad (4.4)$$

Reaksiyon denge sabiti, aşağıdaki denklemden türetilebilir:

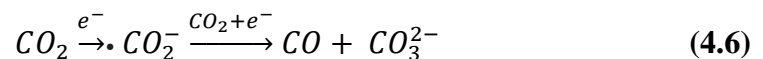
$$R. T. \ln K = -\Delta G = n. F. E \quad (4.5)$$

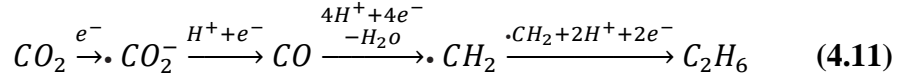
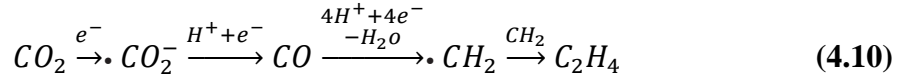
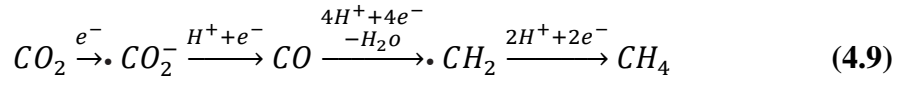
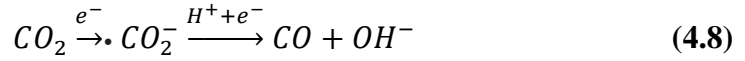
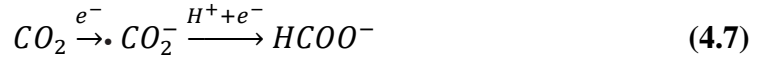
Bu denklem ile elektrokimyasal ve termodinamiksel özellikler birbiriyle ilişkilendirilebilir, termokimyasal veriler ile elektrokimyasal verilerin birbiriyle bağlantısı yazılabilir.

### 4.4. Karbondioksitin Direkt Elektrolitik İndirgenmesi

CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal dönüşümü için iki farklı yoldan bahsedilebilir. Bunlardan en önemlisi ve bu tezin konusu olan faydalı ürünlere (CO, CH<sub>4</sub> veya karbon) direkt olarak indirgenmesidir. Diğeri ise CO<sub>2</sub>'nin organik bir substratla elektrokimyasal indirgenmesidir.

CO<sub>2</sub>'nin faydalı ürünlere indirgenmesi sırasında izlediği adımlar tamamıyla farklı proseslerdir. Her biri için farklı katalizörler kullanılmakta ve farklı reaksiyon mekanizmalarına sahiptirler. Metanol içerisinde Cu elektrotu dahilinde CO<sub>2</sub>'nin indirgenme mekanizması aşağıdaki gibidir (Qiao, vd., 2016):





Burada susuz bir elektrolit içerisinde farklı ürünlere ait reaksiyonlar verilmiştir. CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal dönüşümünde birtakım faktörlerin etkisinden bahsedilebilir. Sıcaklık, basınç, pH, akım yoğunluğu gibi parametrelerin bu dönüşüme etkisi sırasıyla incelenecektir. CO<sub>2</sub>'nin elektrolit içerisindeki çözünürlüğünü etkileyen her bir parametre esasen dönüşümü de etkileyeceği açıktır.

#### 4.4.1. Sıcaklık Etkisi

CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgemesinde sıcaklık, akım yoğunluğunu da etkileyerek reaksiyona direkt ve dolaylı olarak reaksiyonu etkilemektedir. CO<sub>2</sub>'nin düşük sıcaklıklarda çözünürlüğünün daha yüksek olduğu bilinmektedir. Literatürde düşük sıcaklıkta sulu NaHCO<sub>3</sub> içerisinde Cu elektroduyla yapılan bir çalışmada düşük sıcaklığın CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesine yardımcı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca düşük sıcaklıkta absorpsiyon dengesi CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi yönüne kaydıracak şekilde gerçekleşir (Qiao, vd., 2016; Sullivan, vd., 1993; Marken ve Fermin, 2018).

#### 4.4.2. Basınç Etkisi

CO<sub>2</sub>'nin gaz basıncının artması, yerel akım yoğunluğu artırarak elektrokimyasal dönüşümde pozitif bir rol oynamaktadır. Ancak 20 atm ve üzeri basınçlarda bu etkinin, reaksiyon hızının ana sınırlayıcı faktörü olmadığı sonucuna ulaşıldı. Basıncın 60 atm'ye çıkarılmasıyla ise aşırı çözünen CO<sub>2</sub>'nin reaksiyonu engelleyici etki gerçekleştiği görülmüştür (Qiao, vd., 2016; Sullivan, vd., 1993; Marken ve Fermin, 2018). Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere, çözeltideki CO<sub>2</sub> basıncının artırılmasıyla birlikte yerel akım yoğunluğu artırılarak elektrokimyasal indirgeme reaksiyonda pozitif bir etki gerçekleştirmiştir. Ancak daha yüksek basınçlarda çalışılması sonucu ise reaksiyon sürecini engelleyici bir etkiye yol açtığı da bu konuyla ilgili gerçekleşen çalışmalardan çıkarılan bir sonuçtur.

#### 4.4.3. pH Etkisi

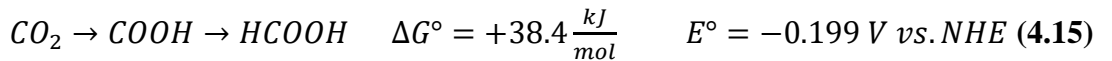
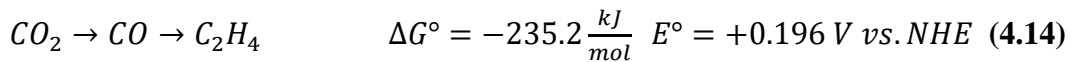
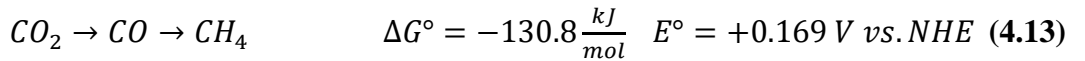
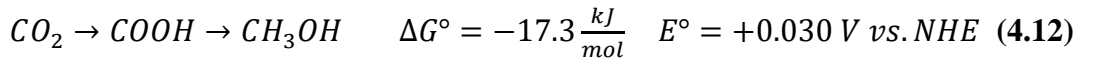
CO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğünde ve elektrokimyasal reaksiyonlarda pH değeri oldukça önemli bir parametredir. Literatürde elektrolitin pH değerinin en optimize edilmiş değeri 7-8 arasındadır. Ancak bu konuda farklı çalışmalar söz konusu olup karbonat tuzları ile çalışılması durumunda pH değeri 11-12 arasında bulunması beklenmektedir. 7 ve daha düşük pH değerlerinde hidrojen oluşum reaksiyonlarının meydana geldiği üzerine çalışmalar bulunmaktadır (Qiao, vd., 2016; Sullivan, vd., 1993; Marken ve Fermin, 2018).

#### 4.4.4. Elektrot Potansiyeli-Akım Yoğunluğu Etkisi

Elektrokimyasal bir reaksiyon için elektrot potansiyeli oldukça önemli bir parametre olup elektrolit, sıcaklık ve basınç gibi reaksiyon şartları ile birlikte değiştiğinde ürün dağılımını ve ürün akım verimliliğini değiştirmesine olanak sağlamaktadır. Bahsedilen değişim aynı şekilde akım yoğunluğu parametresi için de geçerlidir (Qiao, vd., 2016; Sullivan, vd., 1993; Marken ve Fermin, 2018).

#### 4.5. Termodinamik Potansiyellere Bağlı Karbondioksitin İndirgenmesi

Karbondioksit gazı genel olarak kararlı yapıda olup kimyasal olarak aktif olmamasına karşılık bir elektrot vasıtasıyla kendiliğinden gerçekleşmeyen bir elektrokimyasal reaksiyon için bu özellik söylenemez. Aşağıda gösterildiği gibi karbondioksitin elektrokimyasal olarak indirgenmesi reaksiyonlarından oluşan ürünlerden CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ve CH<sub>3</sub>OH kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlar olurken HCOOH ürünü kendiliğinden gerçekleşmeyen bir reaksiyon sonucu meydana gelmektedir.



Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi yönteminin üstünlükleri aşağıda maddeler halinde verilebilir:

- Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi sırasında elektrotlarda indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir ve burada

oksitleyici veya indirgeyici malzemeye ihtiyaç olmadığı söylenebilir. Yalnızca bazı işlemlerde katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum göz önüne alındığında çevresel bir zararın söz konusu olmadığı hatta çevresel yıkımlara yol açan karbondioksit gazının kullanılarak çevre bilincini artırıcı bir işlem olduğu söylenebilir.

- Ekstra malzemeye ihtiyaç olmaması, yan reaksiyonların oluşmasını büyük ölçüde engellemektedir. Bu sebeple daha yüksek saflıkta ürünlerin üretilmesi söz konusudur.
- Sıcaklık, basınç, akım, gerilim ve elektrolit gibi sistem parametreleri kontrol edilebilir olduğundan bu sistemi en iyileştirmek için yapılacak optimizasyon çalışmaları nispeten daha kolaydır.
- Endüstriyel olarak oldukça fazla proseslerle birlikte açığa çıkar, bu sebeple kolayca ulaşılabilir bir hammaddedir.

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi yönteminin avantajlarının yanı sıra birtakım zorlukları da olduğu söylenebilir. Öncelikle bu prosesin gerçekleşmesindeki en büyük gereksinim enerjidir. Enerjinin sağlanmasında hala fosil yakıtlara bağlıyız. Elektrokimyasal indirgeme prosesinde harcanan yüksek miktardaki elektriğin güneş ve rüzgar enerjisi, alternatif akış pili teknolojileri gibi birtakım alternatif enerjilerle karşılanması, bu prosesin endüstriyel kullanımını büyük ölçüde rahatlatacaktır (Qiao, vd., 2016).

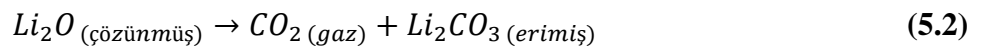
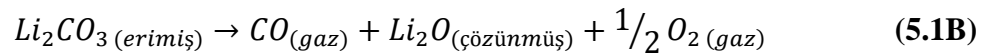
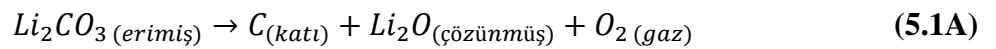
## 5. KARBONDİOKSİTİN ELEKTROLİZİ

CO<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal indirgenmesi ile üretilen kimyasallar ve çalışma koşulları bir önceki bölümde tartışılmış olup bu konuya farklı bir bakış açısı geliştirecek bir konu olan CO<sub>2</sub>'nin elektrolizi konusu bu bölümde incelenecektir.

Elektroliz, kendiliğinden gerçekleşmeyen kimyasal bir reaksiyonun gerçekleşmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı sistemdir. Michael Faraday'ın gerçekleştirdiği deneyler doğrultusunda, elektrotta oluşan ürün veya tüketilen reaktanın kütlesi, aktarılan elektrik miktarı ve maddenin molar kütlesiyle doğru orantılı olduğu sonucu çıkmıştır. Faraday'ın birinci ve ikinci kanunlarına göre sırasıyla, elektrotta oluşan kütle, devreden geçen yük miktarıyla doğru orantılıdır ve değişmeyen miktarda uygulanan elektriksel yük sonucu ayrılan bir maddenin kütlesi, kimyasal eşdeğeriyle doğru orantılıdır. Faradaik verim ise, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için sistemde aktarılan yükün verimliliği olarak açıklanabilir. Bu verim; gerilim, sıcaklık, elektrolit ve elektrot saflığı gibi parametrelerle etkilenmektedir (Messias, 2013).

Elektrolize sıcaklığın etkisi konusunda yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık elektrolizi şeklinde iki farklı yaklaşımdan bahsedilebilir. Yüksek sıcaklık elektrolizinde, düşük sıcaklık elektrolizine kıyasla daha yüksek termodinamik verimlilikle, elektrolit için daha yüksek iyonik iletken ortamda, elektrotlar için daha iyi elektrik iletkenliğinde çalışma olanağı sunar. Ayrıca elektrotlardaki aşırı potansiyel değerinin daha düşmesi ve daha az elektrik harcanması yararını sağlar. Dezavantajları ise, hücre ömrünün kısalması ve bu da verimin düşmesine sebep olabilmektedir (Bernadowski, 2016).

Sulu elektrolitlerin yerine erimiş metal karbonatların CO<sub>2</sub> elektrolizinde kullanılması sonucu karbon yapıların veya karbon monoksitin (CO) üretimi gerçekleşmektedir. Buna ek olarak reaksiyon süresince oksijen de üretilmektedir. Aşağıda metal karbonat olarak Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektroliti içerisinde gerçekleşen CO<sub>2</sub> elektroliz reaksiyonları verilmiştir (Licht, 2014):

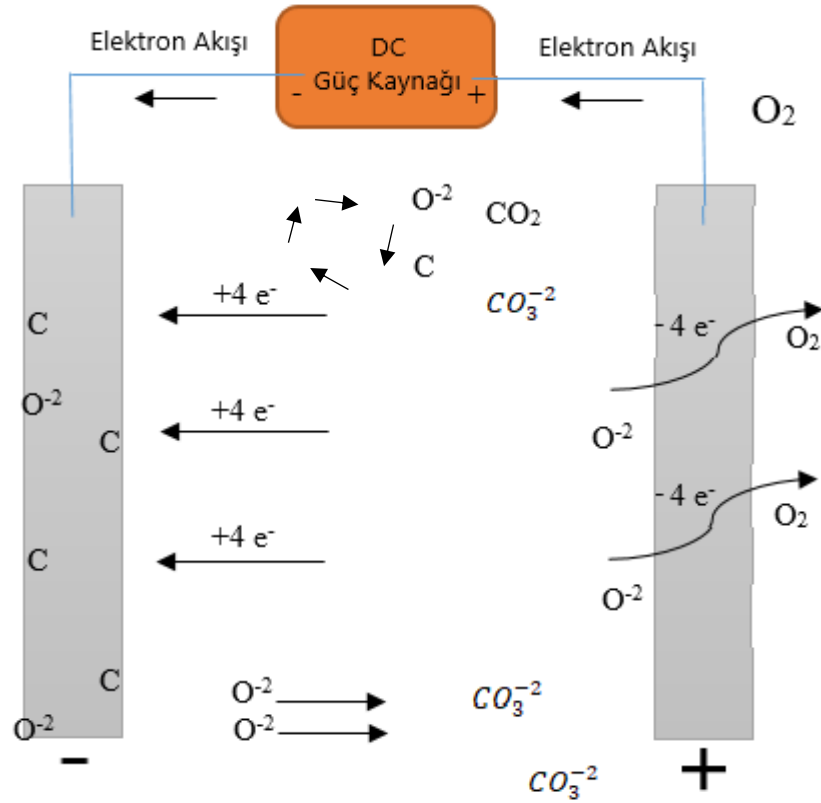


Net reaksiyon:



A ve B adımlarını, reaksiyon parametreleri belirlemekte olup Licht ve arkadaşlarının yayınladığı çalışmaya göre (Licht, 2014), A adımında verilen karbon üretimi, 900 °C sıcaklık değerinin altında gerçekleşmekte; B adımında bahsedilen CO üretimi ise 950 °C sıcaklıktan sonra mümkündür.

CO<sub>2</sub>'nin elektrolizi prosesinden genel olarak şu şekilde bahsedilebilir: Bir elektroliz kabı içerisine katı elektrolit eklenmekte, anot ve katot elektrotlar yerleştirilmekte, CO<sub>2</sub> ve/veya inert gazın sisteme entegresi için gaz taşıma borusu sisteme entegre edilmektedir. Anot ve katot elektrotlarına bağlanan güç kaynağıyla elektroliz sistemine devamlı gerilim verilmekte ve reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Katot elektrotunda karbon üretimi, anot elektrotunda ise oksijen açığa çıkmaktadır. Şekil 5.1'de CO<sub>2</sub>'nin karbonat tuzu içerisinde elektrolizi sırasında reaksiyonların temsili gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.1. Karbondioksitin karbonat tuzu içerisinde elektrolizi sırasındaki elektrokimyasal reaksiyonları

Katı elektrolitlerin, sulu elektrolitlere kıyasla daha yüksek iyonik iletkenliği ve ısı kapasitesine sahip olduğundan reaksiyon, daha yüksek enerji verimliliğinde sürdürölmekte ve elektroliz süresince ısının daha iyi korunması sağlanmaktadır (Park, vd., 2022).

Bu avantajlarının yanı sıra, metal elektrolit, CO<sub>2</sub>'nin etkili bir şekilde yakalanması için önemli rol oynamakta, elektrokimyasal reaksiyonlar için iyonlar ve reaktanlar sağlamaktadır. Gerçekleşen adımlar genel olarak erimiş tuzda CO<sub>2</sub>'nin çözünmesi, elektrotlarda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ve karbon ve O<sub>2</sub>'nin üretilmesi ve birikmesi şeklindedir. Burada kullanılan elektrolit yalnızca CO<sub>2</sub>'yi değil O<sub>2</sub>'yi de çözebilecek bir tuz olmalıdır.

Bu koşulun sağlanması açısından, CO<sub>2</sub> elektrolizinde alkali karbonat çeşitleri (lityum (Li), sodyum (Na) ve potasyum (K)) kullanılması yaygındır. Karbonat yapılarının CO<sub>2</sub>'yi çözme kabiliyetleri yüksektir. Ayrıca asit yapıdaki CO<sub>2</sub> ile hızlı reaksiyona girebilen bir kinetiğe de sahiptir (Park, vd., 2022). Metal karbonat kullanılmasının haricinde KCl, LiCl ve NaCl gibi bileşikler de elektrolit olarak kullanılabilirler (Yin, vd., 2013). Elektroliz reaksiyonunun gerçekleşmesi için katı metal karbonat tuzlarının eriyik halde olması gerektiğinden Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolitleri için erime noktası sıcaklığı, reaksiyon için önemli bir parametre olup metal karbonatlara ait erime noktaları sırasıyla 723, 851 ve 891 °C'dir (Licht, vd., 2010). Özetle elektrolitin erime sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığını da belirlemektedir ve bu prosesin maliyetiyle de doğrudan ilişkilidir. Bu sebeple elektrolitler arasında ikili veya üçlü ötektik karışımlar sonucu elektrolitin erime noktasını düşürerek proses maliyetini düşürme imkânı doğmaktadır (Licht, vd., 2014).

Elektrot seçimi, bir elektroliz prosesi için önemlidir. Elektrotun iletkenliği, reaksiyona etkisi, sıcaklığın etkisiyle korozyona uğramaması gibi birçok parametre incelenerek elektrot seçimi gerçekleştirilmektedir. Licht ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmaya göre CO<sub>2</sub> elektrolizi sonucu üretilen karbonun yapısı elektrotun cinsine göre değişiklik göstermektedir. Bu araştırma grubunun kullandığı elektrotlar genel olarak nikel türevi, çelik, iridyum, platin, krom türevi, demir, bakır ve titanyum türevi malzemelerdir (Johnson, vd., 2017). Prosesin endüstriyel hale gelmesi için karbonun kaliteli ve düzgün yapıda olması gözetilmesi koşuluyla elektrotun mali açıdan düşük olması önemlidir.

Katot elektrotunda üretilen karbon yapıları, elektrot ve elektrolit seçimi, uygulanan voltaj, akım yoğunluğu, sisteme metal malzemenin (Nikel veya Çinko) eklenmesi, elektroliz sıcaklığı, gibi parametrelere göre değişiklik göstermektedir. Üretilen karbonlar genel olarak karbon nanofiber (CNF), karbon nanotüp (CNT), karbon küreleri, karbon köpük, grafen şeklindedir (Park, vd., 2022; Ren, vd., 2015).

Licht ve arkadaşları tarafından geliştirilen proste, CO<sub>2</sub>'nin elektrolizinde kullanılan güç kaynağından harcanan elektrik enerjisi bir fotovoltaiik sisteme bağlanarak yenilenebilir bir enerjinin elektroliz sistemine entegresi sağlanmıştır. Tasarlanan sistemde güneş enerjisinden fotovoltaiik elektrik enerjisi üretilmesi verimliliği %35-37'dir (Licht, vd., 2010).

Licht ve arkadaşları tarafından, CO<sub>2</sub>'den CNF, CNT ve O<sub>2</sub> gazının büyük ölçekli üretilme prosesi önerilmiştir (Licht, 2017). Bu projede, bir doğal gaz santralinden açığa çıkan CO<sub>2</sub>'nin, kendisinden oldukça değerli karbon yapıların üretilmesi ve çevresel olarak zararlı emisyonların yok edilmesi planlanmıştır. Ayrıca üretilen O<sub>2</sub>'nin elektrik santraline beslenmesi sonucu yanma verimliliği de artırılmaktadır. Üretilen karbonların nanoelektrik veya yapı malzemeleri gibi uygulamalarında kullanılması amaçlanmıştır. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Li<sub>2</sub>O karışımı bir elektrolit kullanılan sistemde ön olmadan bir proses tasarımı gerçekleştirilmiştir. Prosesin verimliliği, 3.7 ton CO<sub>2</sub> kullanılarak 1 ton karbon yapı üretileceği öngörülmüştür.

## 6. KARBON NANOFİBER

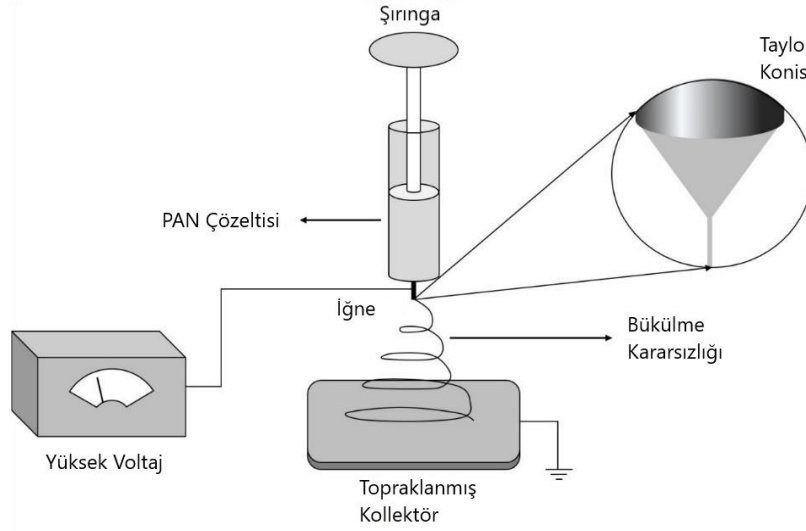
Karbon malzemeler, doğada en çok bulunan malzemelerden birisidir.  $sp$ ,  $sp^2$  ve  $sp^3$  gibi hibrit orbitallere sahip olan karbon, bu özelliğe sahip olması sebebiyle yüksek mukavemete sahiptir. Ayrıca, elektriksel ve termal iletkenlik, kimyasal kararlılık gibi özellikler onu uygulama alanlarında oldukça arzu edilen malzeme yapmaktadır. Bu uygulamalar genel olarak elektrokimyasal ve termal prosesler, ayırma ve saflaştırma teknolojileri söylenebilir (Lee, 2018; Hu, vd., 2020). Karbon malzemesi, moleküller arasındaki bağların farklı şekilde bağlanmalarına göre çeşitli allotroplara sahiptir. Bunlar genel olarak grafit, elmas, fulleren, karbon nanotüp, karbon nanofiber ve grafen örnekleri verilebilir.

Karbon ailesinde ilgi gören yapılardan birisi karbon nanofiberlerdir (CNF). 1959 yılında Union Carbide Company'nin Rayon firması tarafından ilk kez geliştirilen CNF, elektriksel iletkenlik, termal ve kimyasal kararlılığının yanı sıra, yüksek spesifik yüzey alanı ve sertlik gibi özelliklere sahip olması sebebiyle oldukça ilgi görmektedir [81, 81A]. CNF'nin yaygın olarak kullanılan uygulama alanları kompozit malzemesi, gaz ayırma ve membranlar, termal yalıtım malzemesi, elektrot ekipmanları ve sensörler ve enerji depolama sistemleri, güneş hücreleri, giyilebilir süperkapasitörler olarak söylenebilir (Hu, vd., 2020).

CNF'lerin ortalama çapı 70-200 nm'dir ve ortalama uzunluğu 50-200  $\mu m$ 'dir (Hu, vd., 2020). Çoğunlukla mikro gözeneklere sahip olan CNF'ler ayrıca mezogözenekli yapılar da oluşturabilmektedir. Bu gözenek yapılarının adsorpsiyon uygulama alanında kullanılması oldukça önemlidir. Granüler karbon yapısına göre sorpsiyon kapasitesi 2-15 kat, kütle transfer katsayısı ise 10-100 kat yüksek olduğu söylenebilir. Ancak bu uygulama alanında kullanılmasını kısıtlayan ana faktör maliyettir (Sattler, 2016). Karbon nanofiberler, yaygın olarak elektrospinning yöntemi ile veya kimyasal buhar birikimi ile katalitik büyütme yöntemiyle sentezlenirler (Lee, 2018).

Elektrospinning yönteminde çözelti veya erimiş malzeme üzerine elektrostatik kuvvetin uygulanmasıyla farklı çaplarda CNF üretilmesi esasına dayanır. Şekil 6.1'de bu yönteme ait şematik diyagram verilmiştir. Bu proseste çözelti veya erimiş malzeme üzerine yüksek voltaj uygulanarak asılı damlacıklar oluşturulur. Elektrostatik itme kuvveti çözeltinin yüzey gerilimini aşmasıyla birlikte asılı olan damlacık, iğnenin

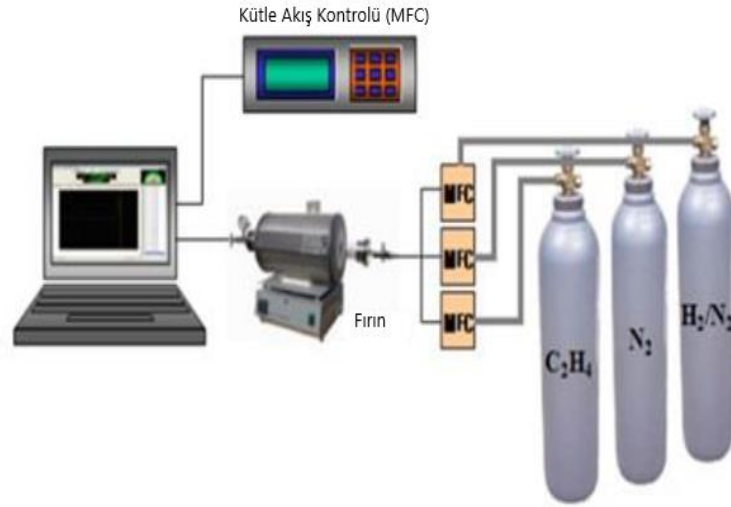
ucundaki Taylor konisinde form değiştirir. Elektrostatik kuvvet, damlacığın yzey gerilimini aştıktan sonra Taylor konisinin ucundan ince bir polimer zozeltisi salınır. Elektrik alanı ve sıvının yzey gerilimi arasındaki etkileşim sonucu zozücü buharlaşır ve bu durum polimerin filament olarak sreklı uzamasını sağlar. Filament, katılaşarak toplayıcı uzzerine birikir ve dzeneli yapıda fiber yapısı uretilmiş olur. Elektrospinning yontemiyle CNF uretilmesi prosesinde zozelti olarak poli akrilonitril (PAN) son yıllarda oldukca yaygın olarak kullanılmaktadır (Lee, 2018).



Şekil 6.1. Elektrospinning yöntemine ait şematik diyagram

Bir yzey işleme teknolojisi olarak kimyasal buhar biriktirme yontemi (CVD), oldukca yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 6.2’de bu yonteme ait şematik diyagram verilmiştir. Bu yontem ile birlikte yzeyde katı formda ince film oluşturmanın yanısıra bazı teknikler kullanılmasıyla kompozit malzemeler de uretilmektedir. Uygulama alanı oldukca geniştir ve zok farklı sentez koşulları bu sisteme entegre edilebilmektedir. Düşük veya yüksek sıcaklıkta zalışabilen (200-1600 °C) sistem, torr altı basınçlardan atmosferik basınçların uzzerine kadar zıkabilecek zezitliliğe sahiptir. Mikrofabrikasyon prosesleri bu yontemin kullanılmasıyla oldukca zezitli malzemelerin birikmesini sağlamaktadır. Uretilen malzemeler genel olarak silisyum izeren malzemeler (SiO<sub>2</sub>, germanyum, karbur nitrit), karbon yapıları (nanofiber, nanotup, elmas ve grafen), florokarbonlar olarak orneklendirilebilir. CNF uretimi genel olarak Ni, Fe ve Co gibi metal katalizorlerin varlığında hidrokarbon veya karbon monoksit gazlarının pirolizi ile gerzekleşmektedir. Karbon kaynağı olarak metan, etilen, benzen veya toluen gibi hidrokarbon gazları kullanılmaktadır. Ayrıca N<sub>2</sub> ve Ar

gibi reaktif olmayan gazlar da taşıma işlevi görmektedir. Bu proseste sıcaklık 600-900 °C aralığında gerçekleşmektedir (Lee, 2018).



Şekil 6.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemine ait şematik diyagram

Bahsedilen geleneksel elektrospinning ve CVD yöntemleri pahalı üretim teknikleri olduğundan yapılacak büyük ölçekli çalışmalara entegrasyonu bu sebeple zor görünmektedir (Licht, 2019; Barraza, vd., 2016). CNF üretimi için ekonomik anlamda bu yöntemlere iyileştirme çalışmaları yapılsa da bu prosesler salt olarak maliyetli olduğundan CNF üretiminin daha farklı bir prosesle ekonomik bir şekilde üretilmesi ihtiyacını doğurmuştur (Barraza, vd., 2016).

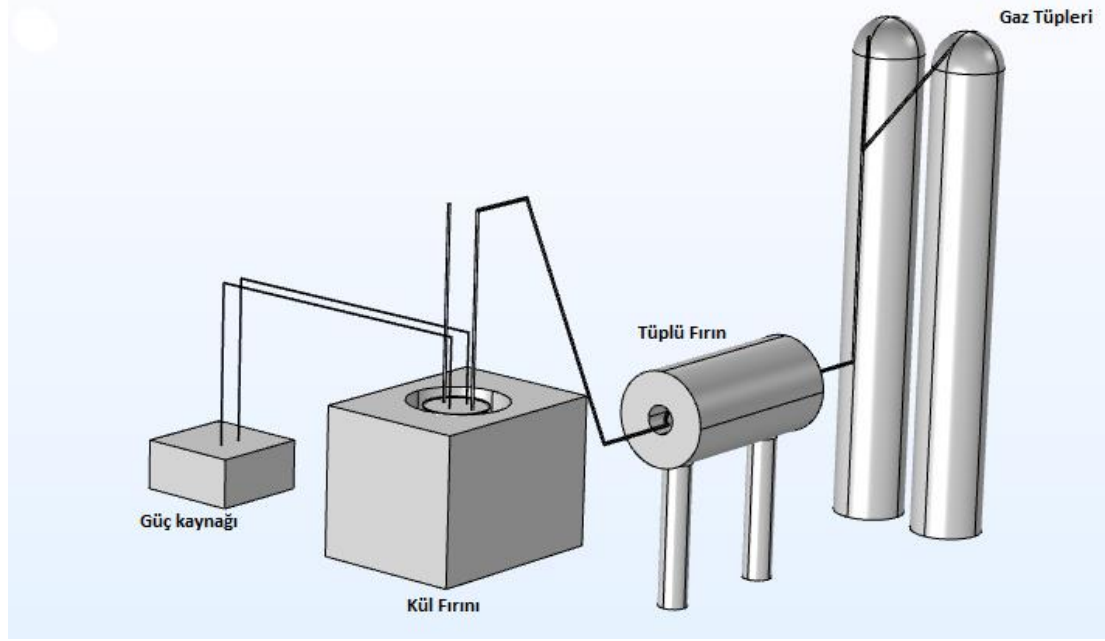
Bu tezde de önerilen CNF'nin karbondioksitin direkt olarak elektrolizinden üretilmesi bu konuda başarılı bir alternatif yöntem olarak verilebilir. Bu proseste çelik ve nikel gibi pahalı olmayan elektrotlar kullanılmakta ve erimiş karbonat içerisinde CNF üretilmektedir. Sistemin diğer bir avantajı da sera gazlarının en tehlikelisi kabul edilen karbondioksit gazının kullanılmasıdır. Bu sebeple prosesin ölçek büyütülmesi konusunda çevresel açıdan bir yarar getireceği açıktır (Licht ve Ren, 2015). Diğer bir bakış açısı da, demir-çelik endüstrisi, çimento endüstrisi, kömür/doğalgaz bazlı termik santraller, alüminyum endüstrisi gibi endüstriyel proseslerden açığa çıkan orta/yüksek sıcaklıklı karbondioksit gazının kullanılması proses açısından yarar sağlayacak termodinamiksel ortamın oluşmasını da ortaya koymaktadır (Schakel, vd., 2017; Song ve Xu, 2004; Gielen, 2003; Arachchige, vd., 2014).

Stuart Licht ve arkadaşları tarafından doğalgaz bazlı bir termik santralin prosesine açığa çıkan sıcak karbondioksitin kullanılarak karbon nanofiberin üretilmesi

prosesini entegre etmeyi önermiştir. Bu sistemde açığa çıkan azot ve su buharının erimiş karbonat içerisinde çözünmeyeceğinden sistemin döngüsünü sağlayacağı ve buhar üretme prosesi için ısı değiştiricisinden geçebilecektir. Ayrıca elektroliz prosesinin anot kısmından açığa çıkan saf oksijenin yanma odasına götürülerek verim artıracığı düşünülmüştür. Sistemde geri kazanılan ısı da buhar türbinine aktararak termik santralden elektrik üretilmesini gerçekleştirilmektedir. Prosesin en pozitif yanı ise açığa çıkacak karbondioksitin tamamen yararlı bir proseste kullanılarak karbon nanofiberin üretilmesidir (Lau, vd., 2016).

## 7. DENEYSEL

Karbondioksitin erimiş karbonat içerisindeki elektrolizi için özgün bir sistem tasarımı gerçekleştirilmiştir. Sistem tasarımının bir modelleme programı ile çizimi Şekil 7.1’de verilmiştir.

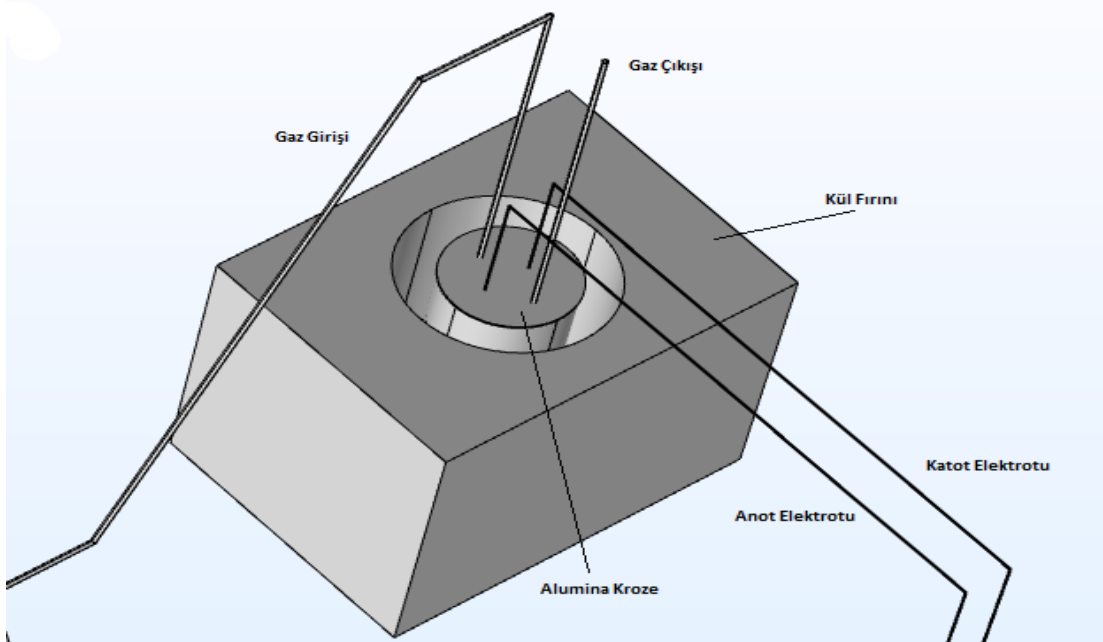


Şekil 7.1. Simülasyon programı ile sistemin tasarımı

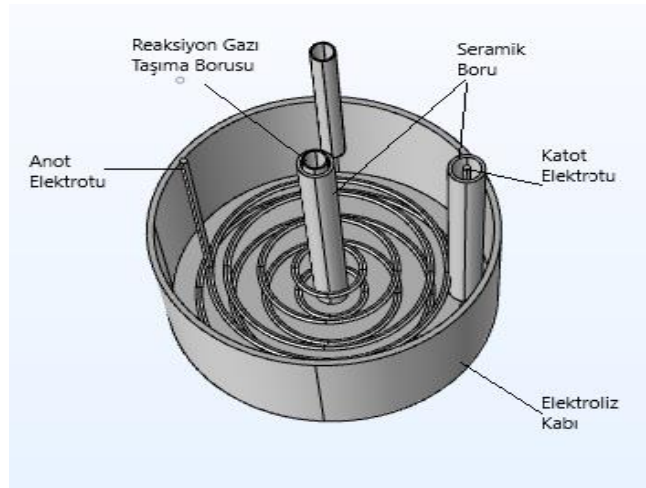
Sistemde 50 L çelik tüpler içerisinde bulunan karbondioksit ve argon gazları bulunmaktadır. Gazlar, bir T bağlantı ile birbirine karışmakta ve gazların hacimsel hızları için rotametreler kalibre edilip kullanılmıştır. Gazların taşınması için 1/8 inç paslanmaz çelik boru kullanılmıştır. Boruların birbirine bağlanması için sıcaklığa dayanıklı çelik pnömatik bağlantılar seçilmiştir. Belli oranlarda bulunan gazlar öncelikle 350 °C’de ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında elektroliz fırınına giren gazlar burada reaksiyona girmektedir.

Elektroliz fırını içerisine yerleştirilen 50x80 mm boyutlarındaki silindirik alumina kroze içerisine 10 gram metal karbonat eklenmektedir. Sonrasında reaksiyon gazlarını içeren çelik boru, anot ve katot elektrotları sisteme yerleştirilmektedir. Elektroliz süresince bu elemanların birbirine değerek kısa devre yapmaması için 8x12mm seramik borular sisteme entegre edilmiştir. Sıcaklık yalıtımının gerçekleşmesi amacıyla 3 mm kalınlığındaki seramik kâğıt ile silindirik boru şeklinde kesilerek sistem kapatılmıştır. Yerleştirilen anot ve katot elektrotları bir güç kaynağına bağlanmıştır. Güç kaynağından sisteme sabit bir gerilim verilmekte ve çekilen akımlar

analiz edilmektedir. Şekil 7.2’de elektroliz fırınının ve elektroliz kabının tasarımı verilmiştir. Ayrıca çalışma için tasarlanan anot ve katot elektrotları, gaz taşıma borusu ve yalıtımı sağlayacak seramik boruların elektroliz kabının içerisindeki yerleşimi de Şekil 7.3’de gösterilmektedir



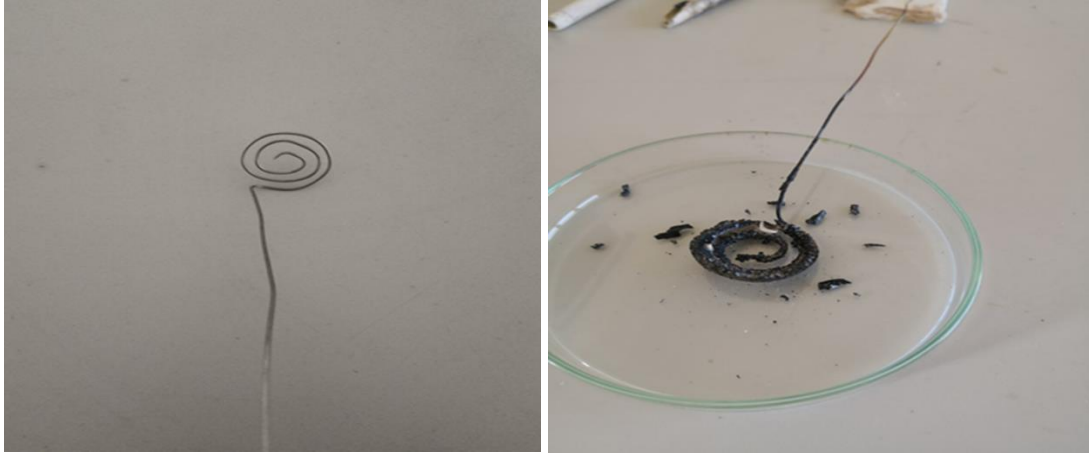
Şekil 7.2. Simülasyon programı ile elektroliz Fırını üst gösterimi



Şekil 7.3. Elektroliz kabı içerisindeki elektrot ve reaksiyon gazı taşıma borusunun yerleştirme planı

Gerçekleştirilen elektroliz, 600-800°C sıcaklıkları arasında, sabit 3 V gerilimde ve 2 saat sürmektedir. Proses sonucunda yerleştirilen elektrot ve çelik boru elemanları sistemden çıkartılarak soğuması beklenmektedir. Katot tarafında biriken karbon nanofiberin elektrottan uzaklaştırılması fiziksel veya elektrokimyasal olarak

gerçekleştirilmektedir. Elektroliz işlemi öncesi ve sonrası elektrotlar Şekil 7.4’de gösterilmiştir.



Şekil 7.4. Elektroliz işlemi öncesi ve sonrası katot elektrotu

Katot elektrotu üzerinden alınan karbon nanofiber, eridikten sonra oda sıcaklığında donmuş metal karbonat ile birlikte bulunmaktadır. Karbon nanofiberin istenmeyen metal karbonattan ayırması için 2-5 dakika 3 M HCl ile muamele edilmiştir (Ijije, vd., 2014). Ayrılan karbon nanofiber, pH’ı 7 olana kadar saf su ile yıkanarak vakum filtrasyonu ile süzme işlemi gerçekleştirilmektedir. Son olarak 110°C’de 0.8 MPa vakum ile kurutulmaktadır.

### 7.1. Elektrot Optimizasyonu

Elektrot optimizasyonunda, sisteme yalnızca saf karbondioksit gazı beslenmiş olup deneyler erimiş lityum karbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) metal tuzu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sabit 800 °C sıcaklık ve 3 V gerilim ve 2 saat elektroliz süresi ile yürütülen sistemde 1 mm boyutlarındaki birçok elektrot (paslanmaz çelik tel, saf nikel tel, inconel tel ve elektroforetik birikme yöntemiyle çelik tel üzerine kaplanan çinko metali) kullanılmıştır.

Çelik tel, diğer elektrot malzemelerine göre maliyeti en düşük olduğundan katot elektrotu olarak temel alınmıştır. Ancak bazı çalışmalarda diğer malzemelerin de kombinasyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrot optimizasyonu için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar aşağıda Tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1. Elektrot optimizasyonu tablosu

Elektrotlar (Anot-Katot)	Sistem Parametreleri
Çelik-Çelik	Elektroliz Sıcaklığı= 800 °C  Gerilim= 3V  Elektroliz süresi= 2 saat  Kullanılan Elektrolit= Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  Proses Gazı= Karbondioksit
Nikel-Çelik	
Inconel-Çelik	
Inconel-Inconel	
Çinko EPD-Çelik	

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda yukarıda belirtilen adımlar sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrot üzerinden ayrılması istenen karbon nanofiber fiziksel olarak uzaklaştırılmıştır.

## 7.2. Elektrolit Optimizasyonu

Elektrolit optimizasyonu için Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, potasyum karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), ve sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) metal tuzları eriyik olarak kullanılmıştır. Erimiş Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün elektriksel iletkenliği en yüksek olduğundan deneylerde diğer tuzlara göre baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Aşağıda ötektik metal karbonat tuzlarının birleşme oranları ve elektroliz sistem parametreleri Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.2. Elektrolit optimizasyonu tablosu

Elektrolitler	Sistem Parametreleri
Saf Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Elektroliz Sıcaklığı= 800 °C  (saf Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), 600 °C (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ve K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), 500 °C (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )  Gerilim= 3V  Elektroliz Süresi= 2 saat  Kullanılan elektrotlar=Çelik-Çelik  Proses Gazı= Karbondioksit
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (kütlece: %48-%52)	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (kütlece: %38-%62)	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (kütlece: %43.5-%31.5-%25)	

Deneyler 3 V sabit gerilim ve 2 saat elektroliz süresi koşullarında gerçekleşmekte olup anot ve katot elektrotları için paslanmaz çelik tel kullanılmıştır. Elektroliz sonrası katot elektrotunda biriken karbon nanofiberin ayrılması fiziksel olarak gerçekleştirilmiştir.

### 7.3. Sıcaklık Optimizasyonu

Elektroliz sisteminde sıcaklık optimizasyonu çalışması yalnızca  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  metal tuzu için gerçekleştirilmiştir. 3 V sabit gerilim, 2 saat elektroliz süresi, ve anot ve katot elektrotu olarak 1 mm paslanmaz çelik kullanılarak gerçekleştirilen elektrolizin sistem parametreleri Tablo 7.3'te verilmiştir. Fiziksel olarak katot elektrotundan ayrılan karbon nanofiberlerin fiziksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.3. Sıcaklık optimizasyonu tablosu

Elektroliz Sıcaklıkları	Sistem Parametreleri
800 °C	Gerilim= 3V Elektroliz Süresi= 2 saat
850 °C	Kullanılan Elektrotlar= Çelik- Çelik Proses Gazı= Karbondioksit Kullanılan Elektrolit= $\text{Li}_2\text{CO}_3$

### 7.4. Gaz Karışımı Optimizasyonu

Elektroliz sistemine beslenen gazların kompozisyonları ve sistem parametreleri Tablo 7.4'de verilmiştir.

Tablo 7.4. Gaz karışımı optimizasyonu tablosu

Gaz Karışımı Kompozisyonu	Sistem Parametreleri
Saf Karbondioksit	Elektroliz Sıcaklığı= 800 °C Gerilim= 3V Elektroliz Süresi= 2 saat
Karbondioksit-Azot (%50-%50)	Kullanılan Elektrotlar= Çelik- Çelik Kullanılan Elektrolit= $\text{Li}_2\text{CO}_3$

3 V sabit gerilim, 2 saat elektroliz süresinde ve anot ve katot elektrotları olarak paslanmaz çelik teller kullanılmıştır. Elektrolit olarak  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kullanılan sistemde 800 °C sıcaklık ile çalışılmıştır.

### **7.5. Çevrimsel Voltametri Analizleri**

Çevrimsel voltametri analizleri Hidrojen-Brom akış pili sistemleri için gerçekleştirilecek olup 0.01M HBr + 0.005M  $\text{Br}_2$  çözeltisi kullanılmıştır. Uygulanacak potansiyel aralığı 0-1 V olup tarama hızları 10-50 mV/s'dir.

### **7.6. Karakterizasyon Metotları**

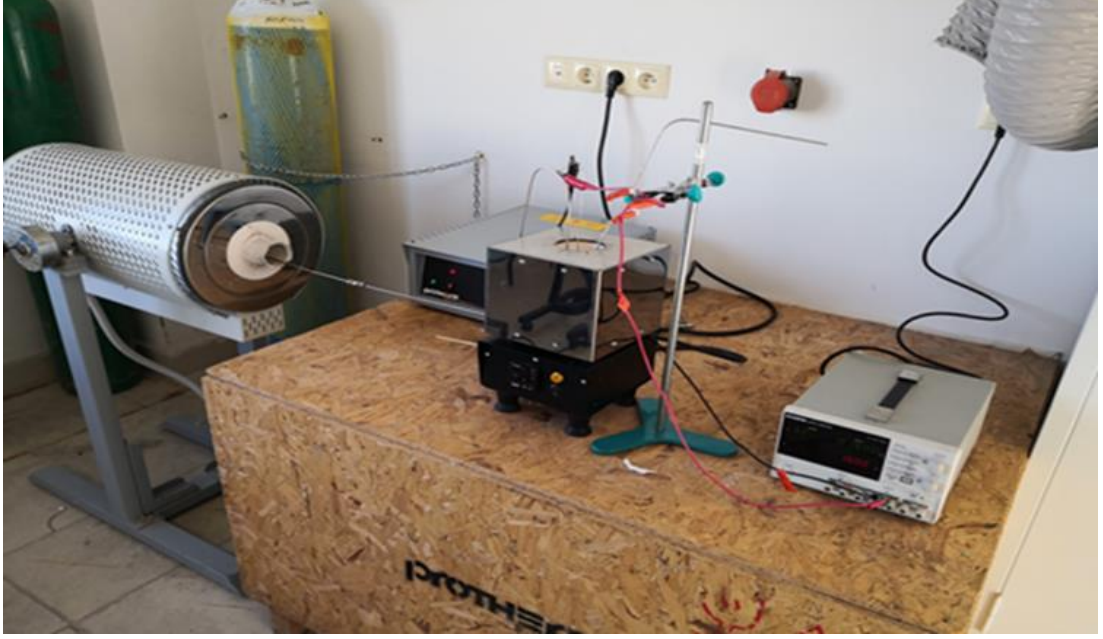
XRD analizleri, Rigaku Smart Lab cihazı kullanılarak 10-90° arasında 3°/dakika hızında gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS analizleri 15 kV çalışma voltajında numunenin 2500, 5000 ve 10000 kare büyütülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Raman analizleri, 800-2200  $\text{cm}^{-1}$  spektrum aralığında, 532 nm lazer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TEM analizleri için, etanol çözücüsü içerisinde süspansiyon oluşturularak aydınlık alan görüntülenmesi gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli analizinde izoelektrik noktası belirlenmiştir. Ölçülen pH aralığı 3-13 arasındadır. Analiz için kullanılan asit ve baz sırasıyla HCl ve NaOH'tur. BET analizinde çoklu nokta yüzey alanı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ve serbest yüzey enerjisi analizinde dinamik analiz gerçekleştirilmiştir. Çözelti olarak hazırlanan numuneler, karbon kağıdı üzerine fırça ile homojen şekilde aktarılmış ve analize gönderilmiştir. TGA analizi, azot ortamında 5 °C/dakika hızıyla 25 - 900 °C arasında gerçekleştirilmiştir.

Çevrimsel voltametri (CV) analizleri, Iviumstat Potansiyostat cihazıyla üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Referans elektrotu olarak Ag/AgCl elektrotu, karşıt elektrot olarak ise altın kaplı platin tel kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır.

## 8. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 8.1. Sistem Tasarımı

Karbondioksitin elektrolizi için kurulan sistem Şekil 8.1’de verilmiştir. Sistemde elektroliz fırını, elektroliz hücresi, bağlantı elemanları, ön ısıtma için kalsinasyon tüpü ve reaksiyon gazları bulunmaktadır.

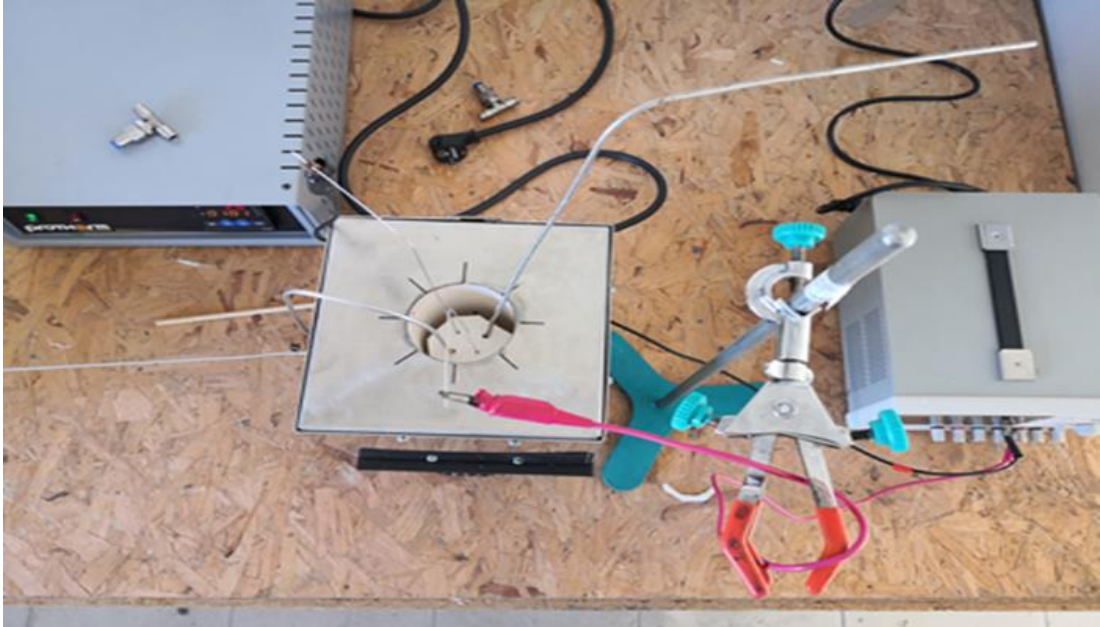


Şekil 8.1. Sistem tasarımı

Karbondioksit reaksiyon ve azot taşıyıcı gazı, paslanmaz çelik bağlantı elemanlarıyla bir kalsinasyon tüpü içerisinde 350 °C’de ön ısıtmaya tabi tutulmuştur ve burada elektroliz hücresine girmeden önce sıcaklığı ile reaksiyon sıcaklığı arasındaki fark azaltılmıştır. Bunun gerçekleştirilme sebebi, anot-katot reaksiyonları gerçekleştirilirken sıcaklığın stabil bir şekilde kalması ve erimiş karbonat içerisine daldırılan gazın sistemi soğutmasını engellemektir.

Elektroliz fırınında, deneysel kısımda verilen sıcaklıklara çıkartılırken elektrolitin ani sıcaklık yükselmesiyle bozunmasını engellemek için kademe kademe yükseltilmiş ve istenen sıcaklığa üç adımda çıkarılmıştır. Fırının sıcaklığı istenen sıcaklığa geldikten sonra bir süre beklenmiş ve sonrasında DC güç kaynağı çalıştırılmıştır. Ancak elektroliz hücre içerisindeki elektrolitin sıcaklığının artırılarak erimesi ve sonrasında daha düşük sıcaklıktaki reaksiyon gazıyla karşılaşarak sistem dengesizliğine yol açmaması için reaksiyon ve taşıyıcı gaz, fırın sisteminin çalışmasıyla birlikte gaz akışına izin verilmiştir.

Elektroliz hücresi içerisinde yer alan elektrotlar yatay biçimde birbirine paralel şekilde yerleştirilmiş ve sarmal yapıda olan ve iki paralel elektrotu dikey biçimde kesen paslanmaz çelik boru ile sisteme gazlar iletilmektedir. Elektrotlar ve bağlantı elemanları iletken malzemeler olduğundan elektroliz hücresi içerisinde birbirine değerek kısa devre oluşumunu engellemek için sisteme seramik borular eklenmiştir. İki paralel elektrotun üzerini kaplayacak şekilde eklenen elektrolit ise bu adımlardan sonra sisteme dahil olmaktadır. En sonunda seramik boruları ve elektrotların içinden kolayca geçebilen seramik kağıt ile bir kapak yapılmış ve elektroliz sisteminin kapalı olması sağlanmıştır. Elektroliz fırınının üzerine kadar uzanan anot ve katot elektrotları uygun timsahlar ile tutturularak diğer ucu DC güç kaynağının gerekli yerlerine bağlanmaktadır.



Şekil 8.2. Elektroliz Hücresi Fotoğrafi

Gerçekleşen anot-katot reaksiyonları sonucu anot elektrotunda oksijen meydana gelmekte, katot elektrotunda ise karbon nanofiber birikimi gerçekleşmektedir. Elektroliz süresince DC güç kaynağından akım ve volt değerleri takip edilmiştir. Elektroliz bittikten sonra ise sırasıyla güç kaynağı kapatılıp reaksiyon gazı akışı kesilmektedir. Kullanılan timsahların da çıkartılması ile elektrotlar ısıya dayanıklı eldiven ile sistemden ayrılıp seramik kağıt üzerine bırakılmaktadır. Katot elektrotunun üzerinde bulunan seramik boru dikkatli bir şekilde çıkartıldıktan sonra biriken karbon nanofiber tel üzerinden ayrılmaktadır. Temiz bir petri kabına alınan karbon nanofiber,

agat havan ile parçacık boyutu küçültülmektedir. Şekil 8.3'te katot elektrot üzerinden çıkan, parçacık boyutu küçültülmemiş karbon nanofiberin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 8.3. Elektrolizden sonra katot elektrot üzerinden alınan karbon nanofiber

Erimiş elektrolitin donması sonucu sentezlenen karbon nanofiber ile birlikte katot elektrot üzerinde kalması istenmeyen bir durumdur. Donmuş elektrolitin uzaklaştırılması için 3 M HCl çözeltisi hazırlanmakta ve bir beher içerisinde sentezlenen ürün ile kısa bir süre muamele edilmektedir. Sonrasında süzme işlemi gerçekleştirilip pH değeri 7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmaktadır. Elektroliz sistemi boyunca Akım-Voltaj değerleri 10 dakika aralıklarla not edilmiş aşağıda sunulacaktır. Ayrıca elde edilen karbon nanofiberin XRD, SEM-EDS, TEM, Raman, BET, TGA, Zeta potansiyeli, Temas açısı ve Serbest Yüzey Enerjisi analizleri de verilecektir. Bu bölümde, üretilen karbon nanofiberin fiziksel karakterizasyonları sonucu bu sistemde kullanılan en optimize parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 8.2. Elektrot Etkisi

Karbondioksitin elektrolizi sisteminde anot ve katot elektrotu olarak çelik, nikel, inconel malzemeleri kullanılmıştır. Bu malzemelerin kullanılmasındaki birinci sebep, sistemi ekonomikleştirmektir. Literatürde iridyum, platin gibi malzemelerin elektrot amacıyla kullanıldığı görülmüştür (Johnson, 2017). Ayrıca kullanılan elektrot malzemelerine ait elektriksel iletkenlik değerlerinin zayıf olmaması da önem arz etmektedir. Tablo 8.1'de kullanılan elektrotlara ait elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir.

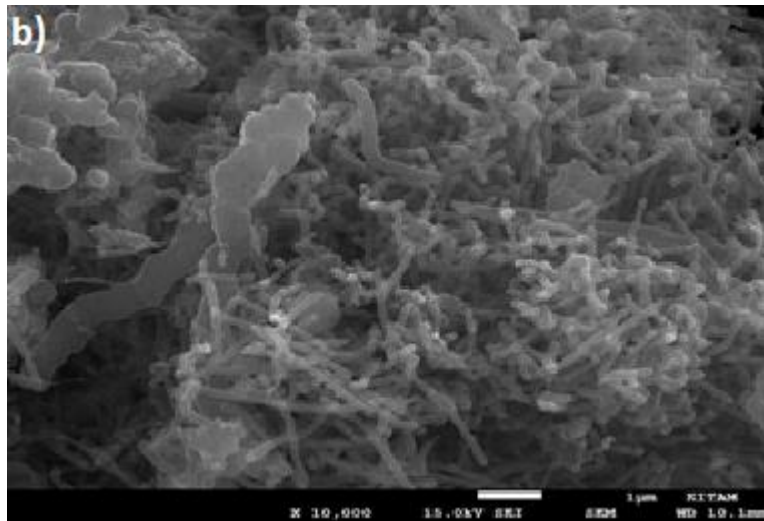
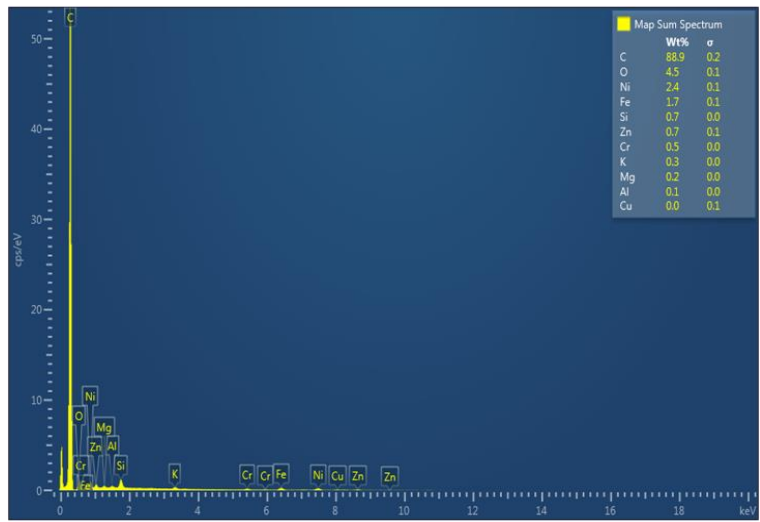
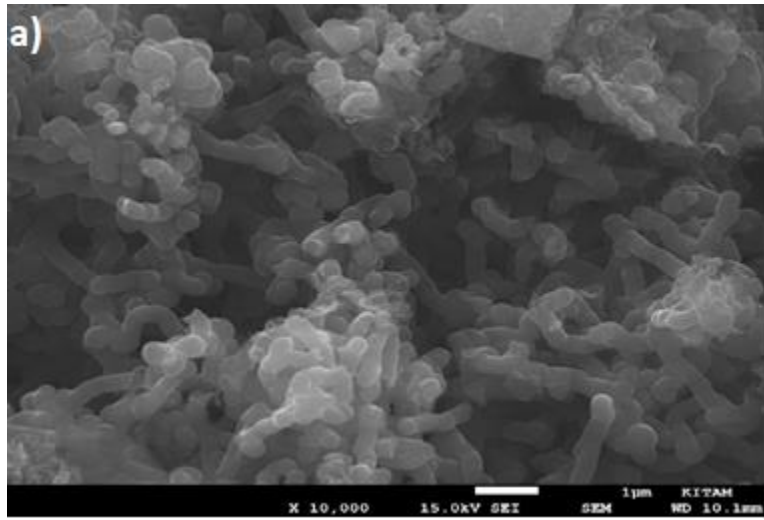
Tablo 8.1. Elektrotlara ait iletkenlik değerleri

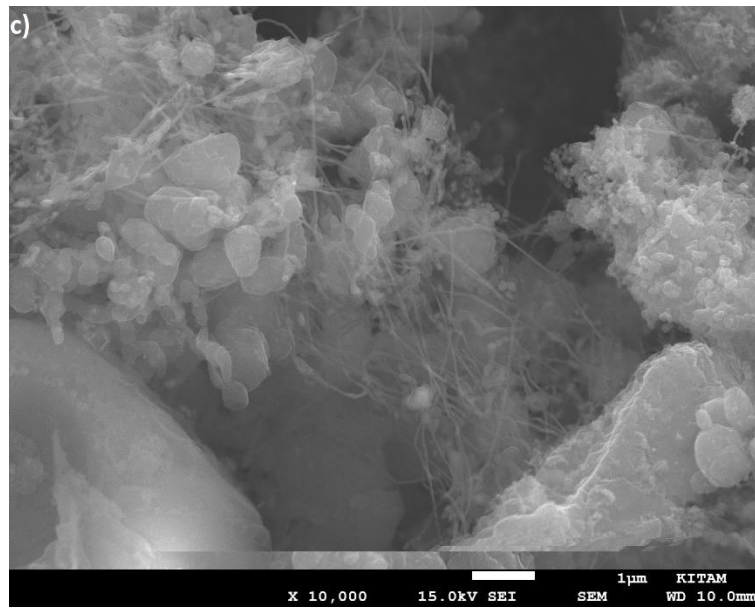
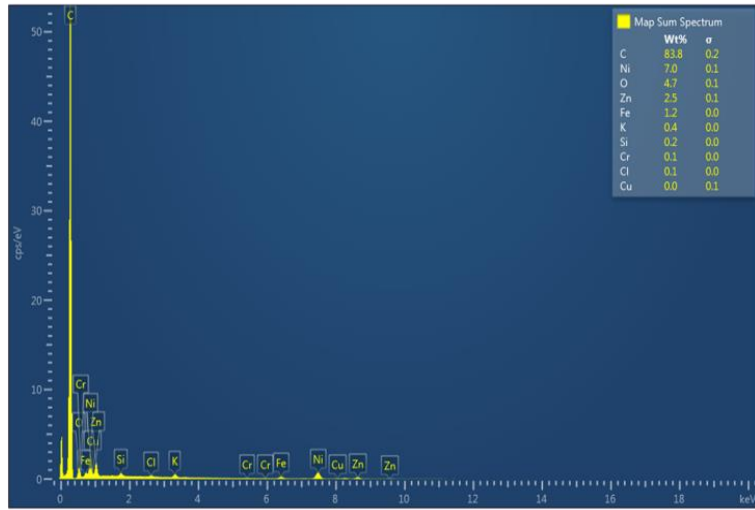
<b>Elektrotlar</b>	<b>İletkenlik Değerleri (S/cm)</b>
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2

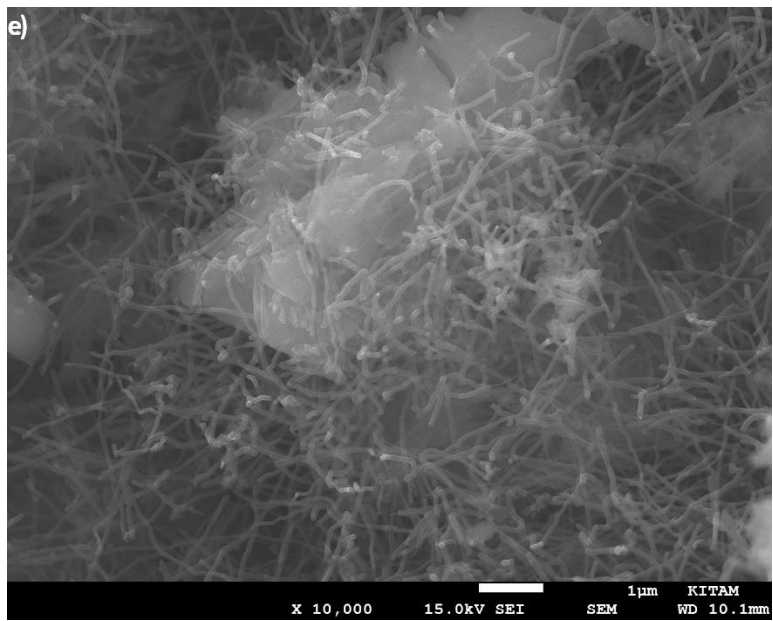
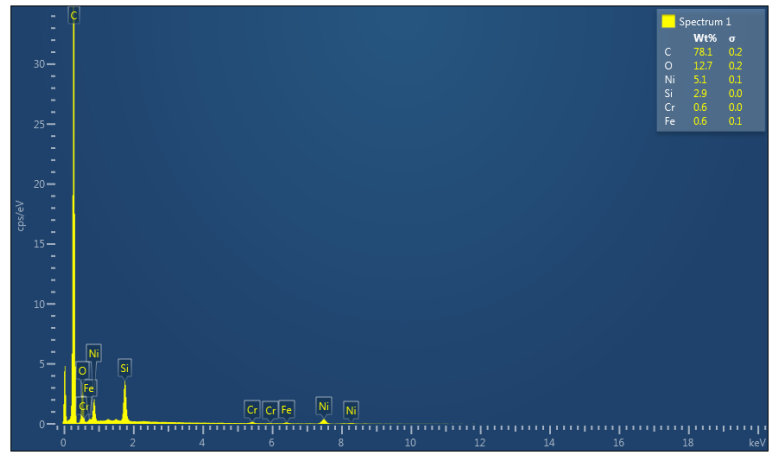
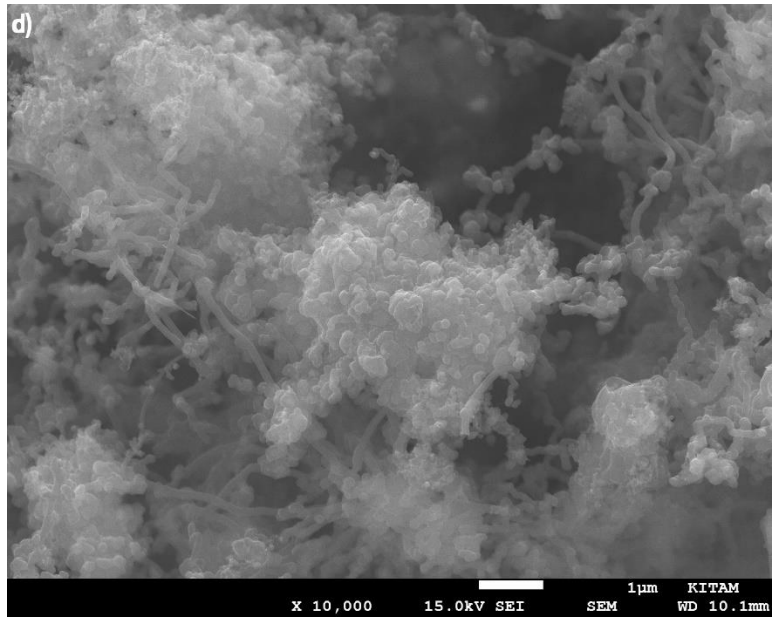
Çelik üzerine elektroforetik yöntemle çinko kaplanarak sisteme ilave edilen çinkonun reaksiyona etkisi de bu bölümde incelenmiştir. Elektroforetik kaplama için elektrolit olarak çinko sülfat kullanılmış ve anot-katot elektrotlarında sırasıyla çinko tel ve paslanmaz çelik tel kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 10 mm olarak belirlenmiştir. DC güç kaynağı sabit akımda 1 A olarak ayarlanmıştır (Muralidhara ve Naik, 2008).

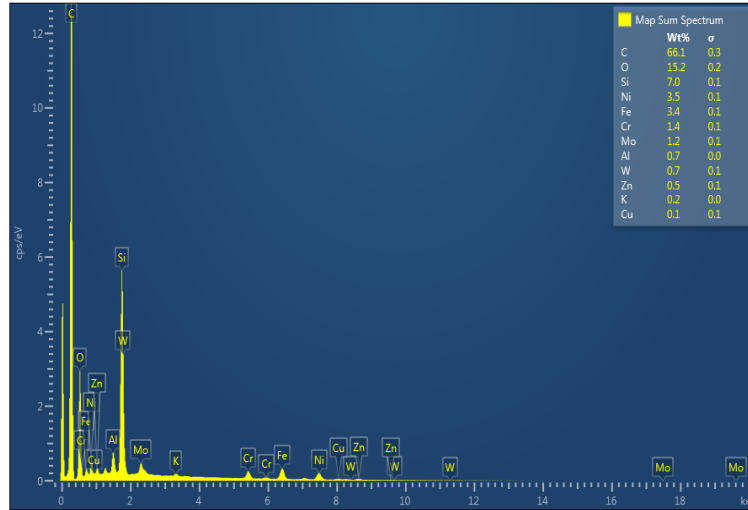
Şekil 8.4'te, referans edilen elektrotlara ait SEM-EDS analizleri verilmiştir. Burada karbonun sahip olduğu fiber ağ yapısı incelenecek ve elementel analizi hakkında yorum yapılacaktır. 10,000 büyütme ile elde edilen SEM görüntülerinde Çelik-Çelik elektrotlar için alternatif elektrotlara göre daha kısa morfolojide karbon nanofiber elde edilmiş olup fiber yapı net bir şekilde görülmektedir. Nikel içeren elektrotlarda ise daha uzun ve düşük fiber çaplı karbonlar üretilmiştir. Bu örneklerde bazı kümelenmeler görülmekte ancak genel anlamda homojen yapıların üretildiği görülebilmektedir. Inconel ile gerçekleştirilen deneylerde ise yaygın şekilde topaklanma görülmektedir. Bunun sebebi, inconel alaşımındaki krom ve demir içeriğine bağlanmıştır. Çinko kaplanan çelik elektrotta ise ince fiber yapısı üretilmenin yanı sıra topaklanma görülmüştür.

EDS analizlerine göre üretilen karbon nanofiberlerde büyük oranda karbon elementine sahip olduğu, ikinci yaygın elementin ise oksijen olduğu görülmektedir. Bunun sebebi elektroliz sırasında gerçekleşen anot reaksiyonları sonucu oksijenin karbon üzerine etkisi olduğu düşünülmektedir. Elektroliz deneylerinde reaksiyon gazı karbondioksitin yanısıra azotun da sisteme verilmesi sonucu %99,5 oranında elementel karbon elde edilmiştir. Bu sonuçlar, gaz karışımı etkisi bölümünde tartışılacaktır.





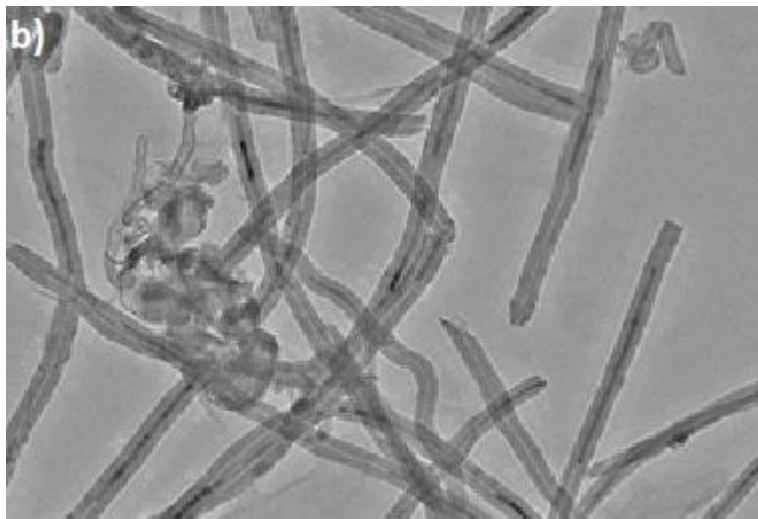
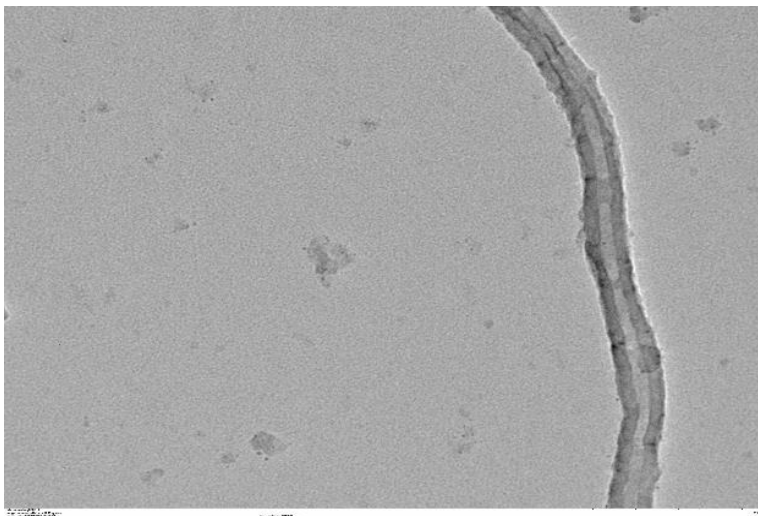


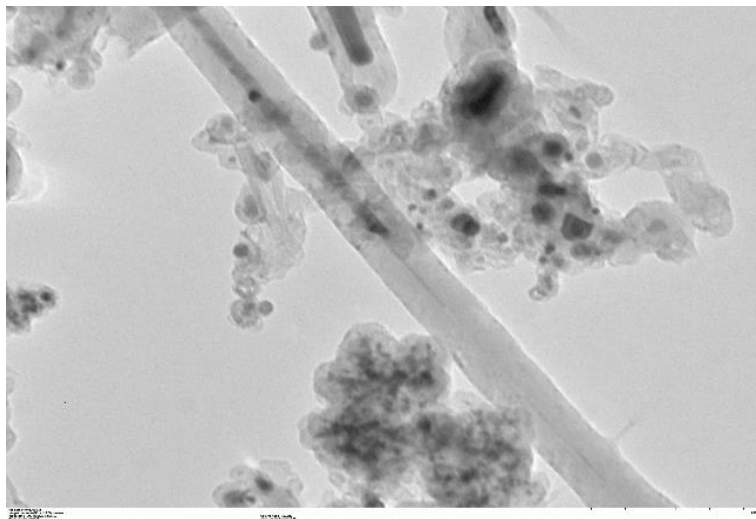
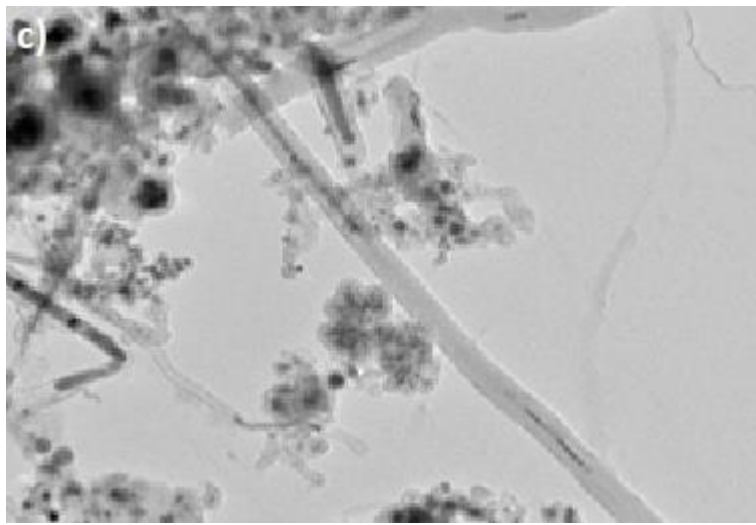
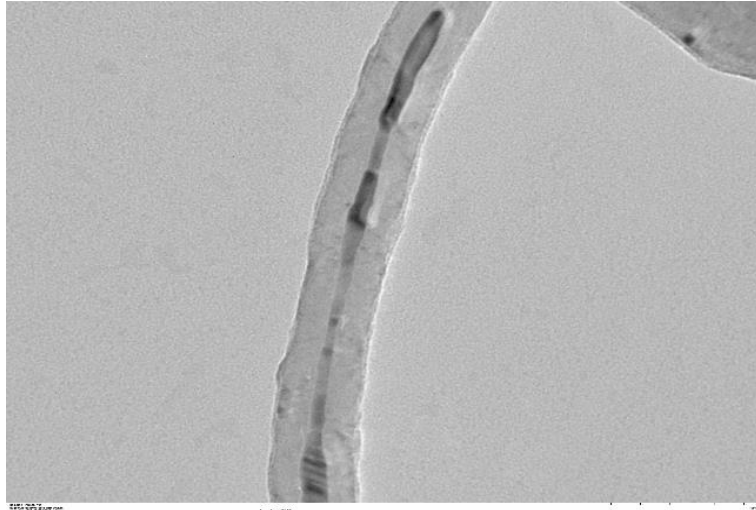


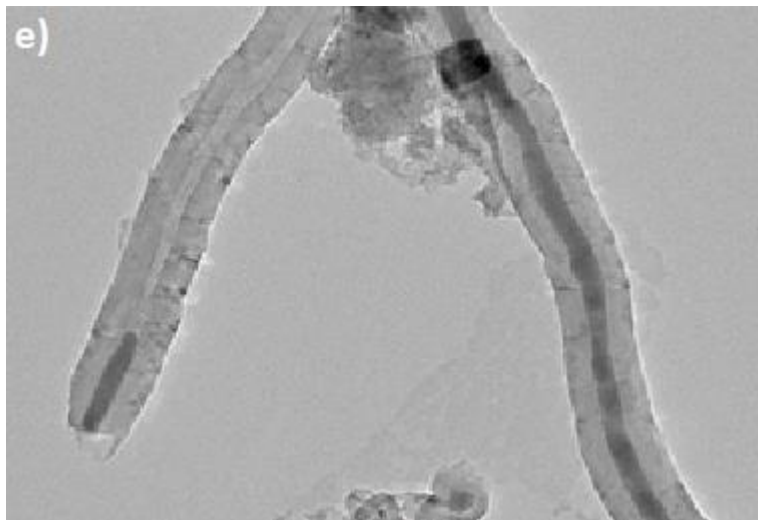
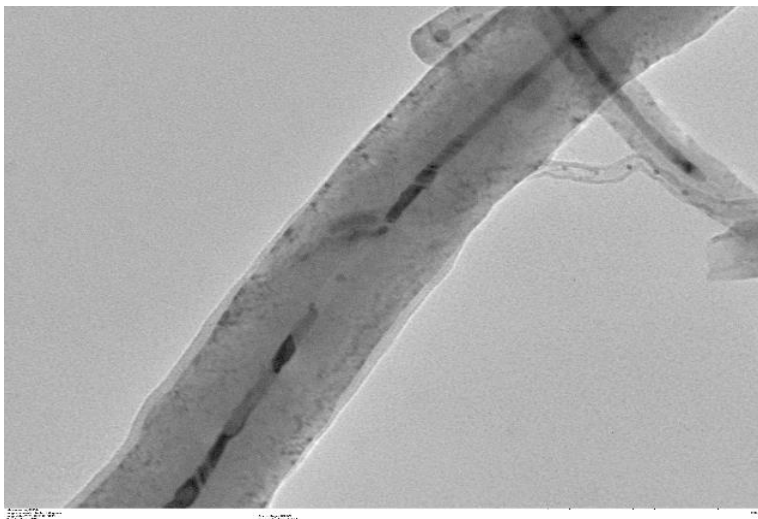
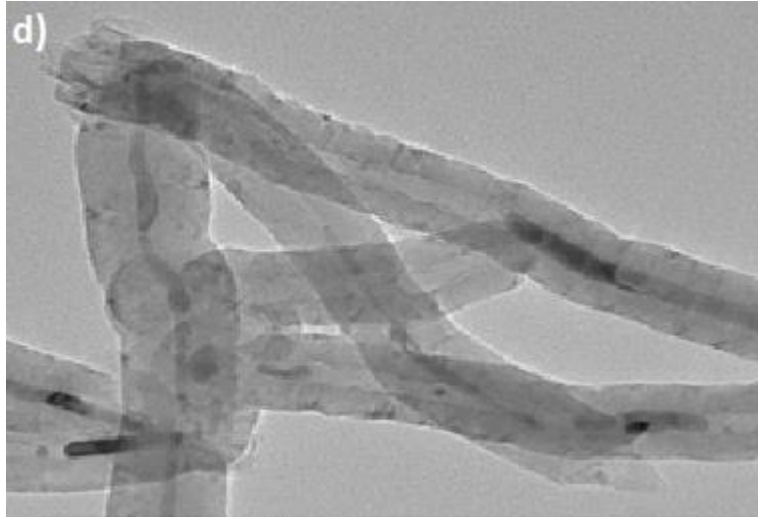
Şekil 8.4. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a)Çelik-Çelik Elektrotlar için b)Nikel-Çelik Elektrot için c) İnconel-Çelik Elektrotlar için d) İnconel-İnconel Elektrotlar için e) Çinko EPD-Çelik Elektrotlar için SEM resmi ve EDS spektrumu

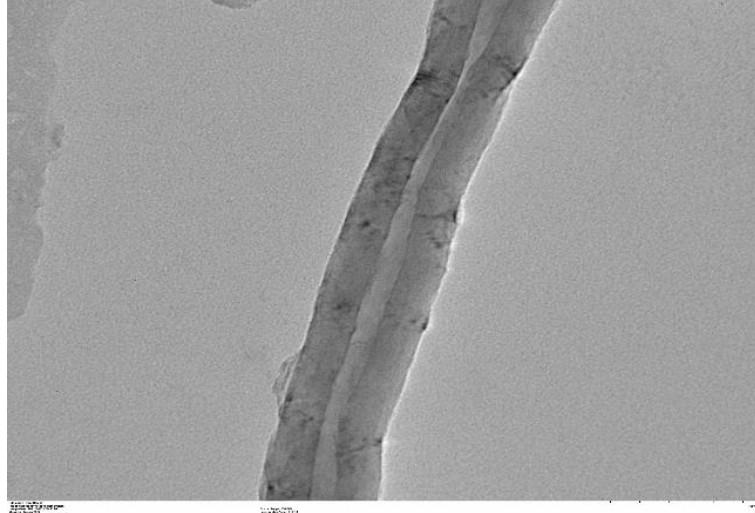
Şekil 8.5’de belirlenen elektrotlar için TEM resimleri verilmiştir. Verilen elektrotlar için fiber ağ yapısı detaylı olarak görülmektedir. Resimler kendi aralarında incelendiğinde ise düzenli yapıda ve üretilen karbon nanofiberlerin aynı çaplarda üretildiği görülmektedir. Bu durum, istenilen bir özellik olup daha sonra gerçekleştirilebilecek ticarileşme çalışmalarında avantaj sağlayabileceği düşünülmektedir.

TEM resimleri birbiri arasında karşılaştırıldığında nikel anot telin kullanılmasıyla birlikte üretilen karbon nanofiberin daha düşük çapta üretildiği görülmektedir. Bu sonuç, N<sub>2</sub> adsorpsiyonu analiziyle koordineli bir şekilde görülmektedir. Bu etki, aynı şekilde SEM resimlerinde de görülmüş olup bu kanıya varıldığı söylenebilmektedir. Yapısında nikel içeren inconel elektrotlarda da bu etkinin varlığı görülebilmektedir.



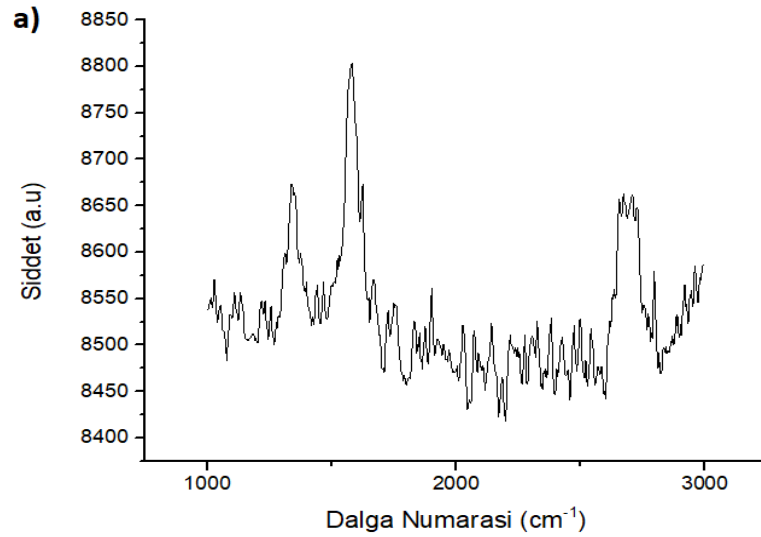


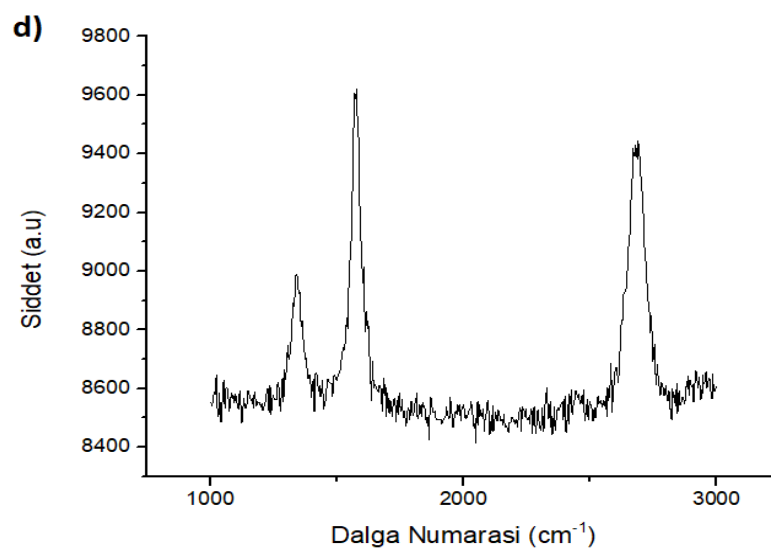
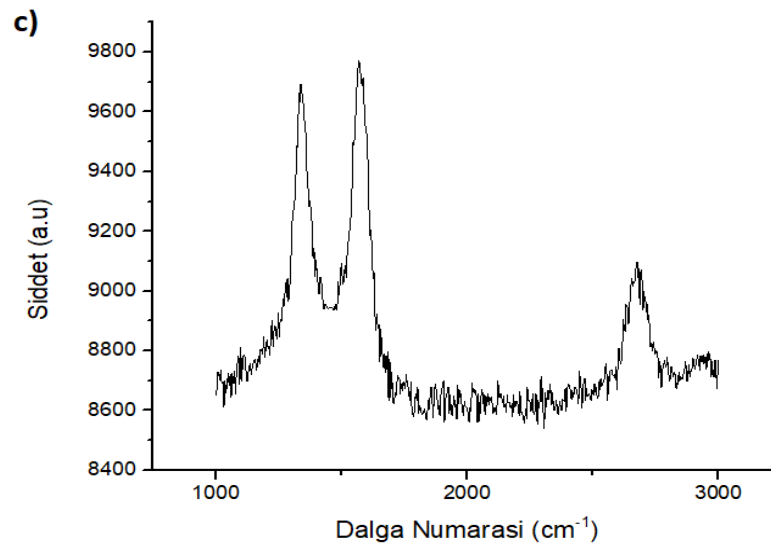
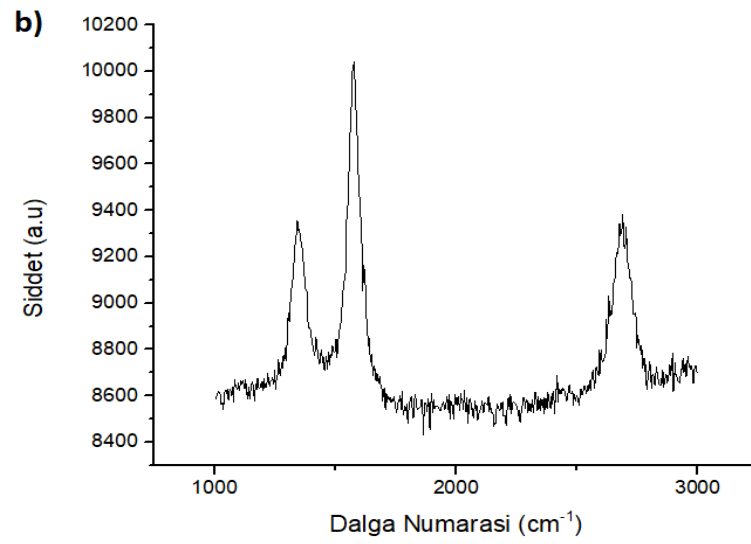


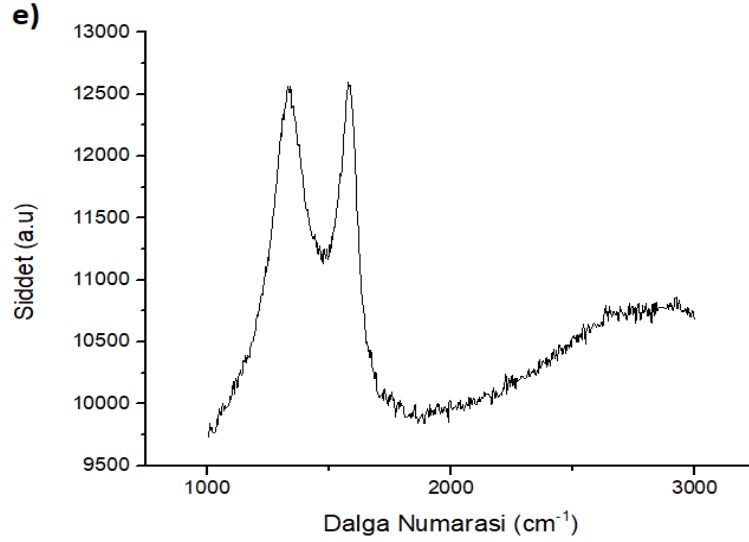


Şekil 8.5. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a)Çelik-Çelik Elektrotlar için b)Nikel-Çelik Elektrot için c) İnconel-Çelik Elektrotlar için d) İnconel-İnconel Elektrotlar için e) Çinko EPD-Çelik Elektrotlar için TEM resmi

Şekil 8.6’da belirtilen elektrotlara ait Raman spektrumları verilmiştir. Raman spektrumlarına göre 1339 ve 1598  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen keskin pikler sırasıyla D ve G bantlarına aittir. Grafit düzlemlerdeki yapısal düzensizlik D bandı ile açıklanırken, G bandı ise grafitik kristal yapıya atfedilmektedir. 2700  $\text{cm}^{-1}$ ’de bulunan G’ bandı, amorf karbon fazının grafitleşmesinden kaynaklanmaktadır. G bandının D bandından daha şiddetli pik vermesi, grafitik kristal yapısının yüksek olduğunu göstermektedir (Lee, vd., 2007).







Şekil 8.6. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a) Çelik-Çelik Elektrotlar için b) Nikel-Çelik Elektrot için c) İnconel-Çelik Elektrotlar için d) İnconel-İnconel Elektrotlar için e) Çinko EPD-Çelik Elektrotlar için Raman spektrumları

$I_D$  ve  $I_G$ , D ve G bantlarının şiddetini göstermektedir. Bu ifadeler kullanılarak kristalit genişliği ( $L_a$ ) aşağıdaki gibi hesaplanabilmektedir (Lee, vd., 2007):

$$L_a(nm) = 44 * \frac{I_D}{I_G} \quad (8.1)$$

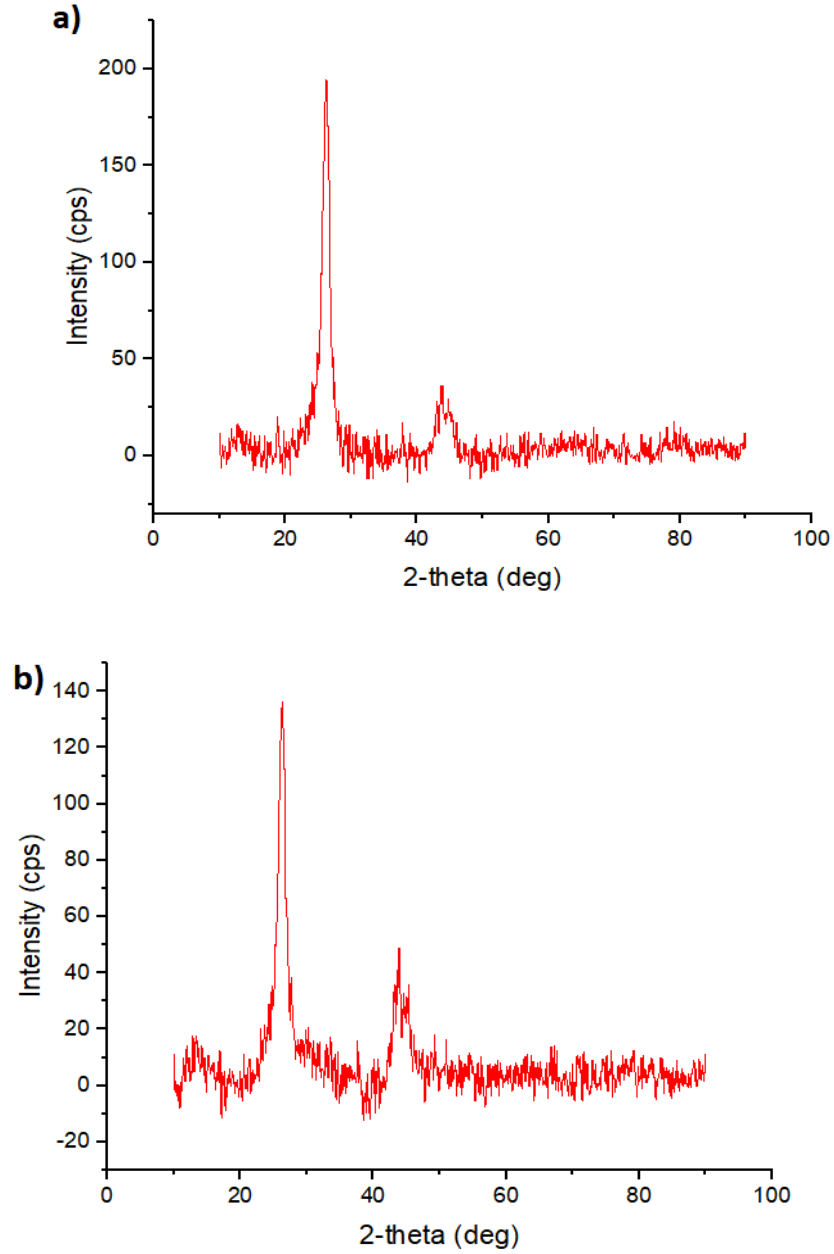
Bu formüle göre aşağıdaki Tablo 8.2’de kristalit genişliği hesaplaması verilmiştir. Tabloya göre kristalit genişliği en küçük olan Nikel-Çelik elektrot olduğu görülmektedir.

Tablo 8.2. Elektrotlara ait kristalit genişliği hesaplama tablosu

Elektrotlar	$I_D$	$I_G$	$I_D/I_G$	$L_a$
Çelik-Çelik	8675	8800	0.9858	43.3752
Nikel-Çelik	9350	10050	0.9303	40.9332
Inconel-Çelik	9700	9780	0.9918	43.6392
Inconel- Inconel	9000	9600	0.9375	41.2500
Çinko EPD- Çelik	12500	12600	0.9920	43.648

Şekil 8.7’de XRD analizine ait grafikler verilmiştir. Karbon nanofiber yapısı için olan  $24,8$  ve  $43,7^\circ$  karakteristik pikleri XRD analizleri için görülmektedir. Bu yapılar için kristal karbon düzlemleri sırasıyla (0 0 2) ve (1 0 1) olarak verilebilir. Bu

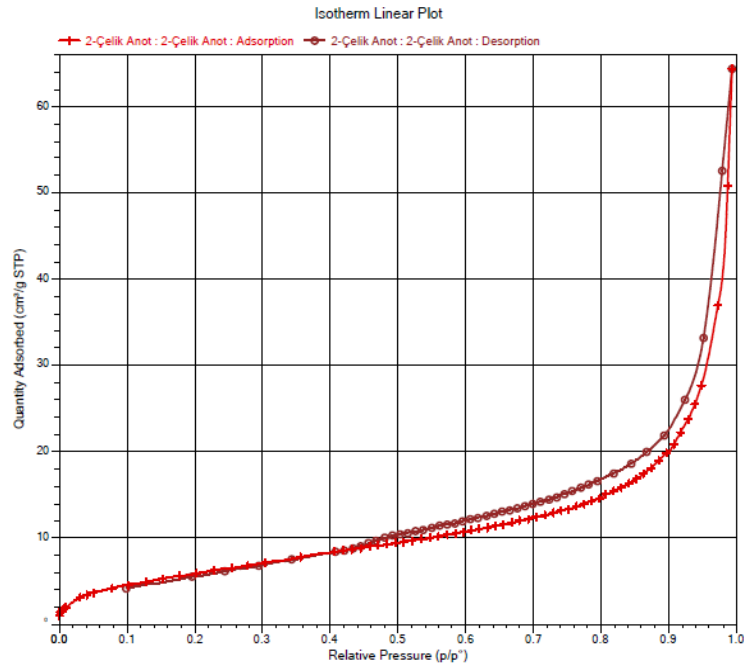
karakteristik pikler, literatürdekilerle karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu görülmüştür (Thamer, vd., 2019).



Şekil 8.7. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a)Çelik-Çelik Elektrotlar için b)Nikel-Çelik Elektrot için XRD analizi

Aşağıda farklı elektrotlara ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve çok noktalı BET analizi verileri ise tablo içerisinde verilmiştir. Elektrotlara ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde Çelik-Çelik ve Çinko EPD-Çelik elektrotlarının IUPAC izoterm sınıflandırmasına göre tip IV izotermine sahip olduğu görülmektedir. Bu izotermelerde kısmi basınç değeri 0.45-0.5 arasında histerisis

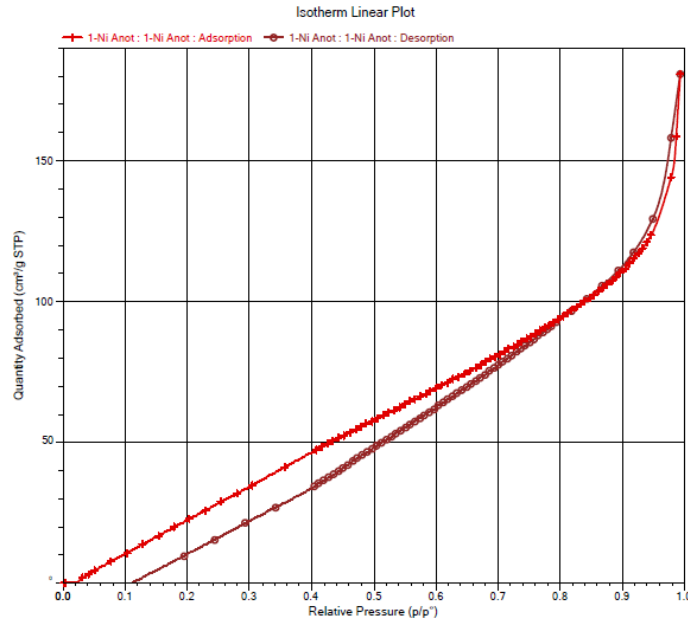
başlamakta ve 0.95-0.98 değerleri arasına kadar devam etmektedir. Nikel-Çelik elektrotları için gerçekleştirilen analizde ise IUPAC sınıflandırılması gerçekleştirilememektedir. Ancak çok noktalı BET analizine göre diğer verilen elektrotlara ait verilere kıyasla daha yüksek BET yüzey alanı, BJH adsorpsiyon-desorpsiyon toplam gözenek yüzey alanı; daha düşük adsorpsiyon-desorpsiyon ortalama gözenek çapına sahiptir. Bu durumda Nikel-Çelik elektrotlarının elektrokimyasal olarak daha başarılı olduğu kanısına varılabilmektedir (Othman, 2012). Ayrıca termal ve asidik modifikasyonlarla bu değerlerin elektrokimyasal olarak daha avantajlı bir hale gelebilmesi mümkün olmaktadır.



Şekil 8.8. Çelik-Çelik elektrotlara ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Tablo 8.3. Çelik-Çelik elektrotlara ait çok noktalı BET analizi tablosu

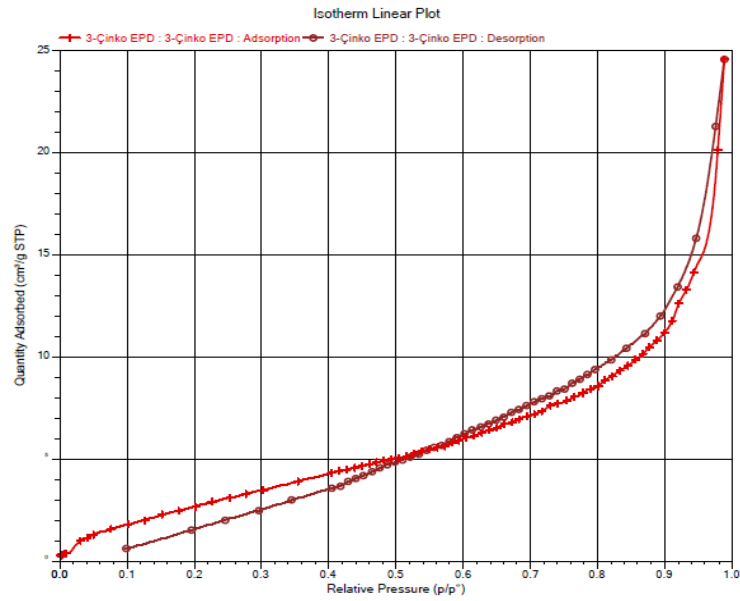
Analizler	Sonuçlar
BET Yüzey Alanı	21,4433 m <sup>2</sup> /g
BJH Adsorpsiyon Gözenek Toplam Yüzey Alanı	23,8749 m <sup>2</sup> /g
BJH Desorpsiyon Gözenek Toplam Yüzey Alanı	26,8630 m <sup>2</sup> /g
Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	7,4630 nm
Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	8,7629 nm
BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği	16,5698 nm
BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği	14,8690 nm



Şekil 8.9. Nikel-Çelik elektrotlara ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Tablo 8.4. Nikel-Çelik elektrotlara ait çok noktalı BET analizi tablosu

Analizler	Sonuçlar
BET Yüzey Alanı	348,0437 m <sup>2</sup> /g
BJH Adsorpsiyon Gözenek Toplam Yüzey Alanı	152,9133 m <sup>2</sup> /g
BJH Desorpsiyon Gözenek Toplam Yüzey Alanı	156,5278 m <sup>2</sup> /g
Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	2,2106 nm
Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	2,2918 nm
BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği	6,9032 nm
BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği	6,9819 nm

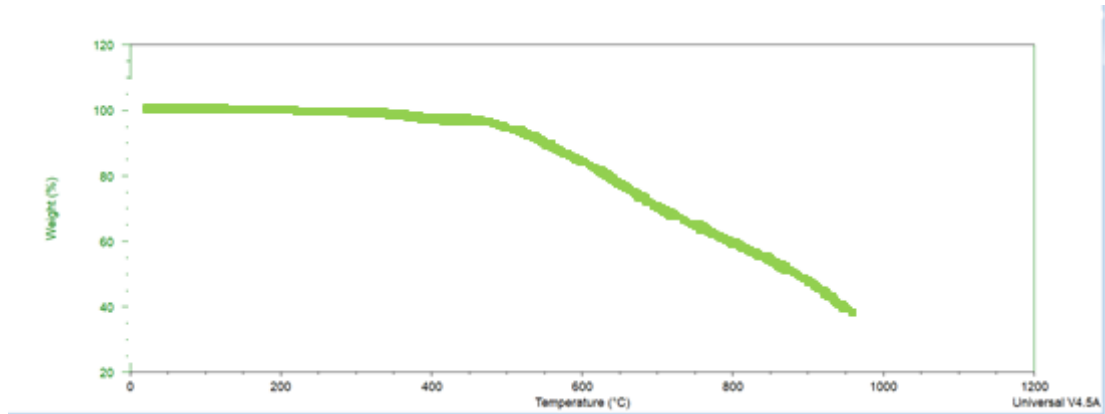


Şekil 8.10. Çinko EPD-Çelik elektrotlara ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

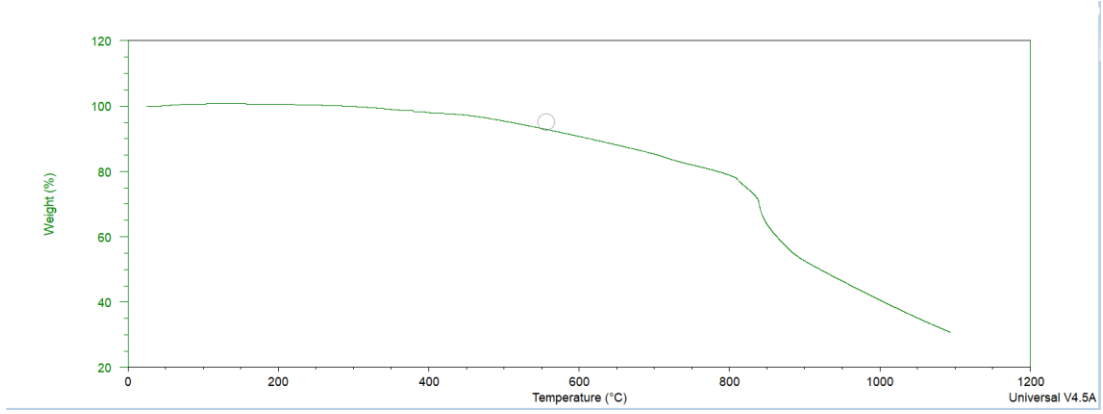
Tablo 8.5. Çinko EPD-Çelik elektrotlara ait çok noktalı BET analizi tablosu

Analizler	Sonuçlar
BET Yüzey Alanı	12,4014 m <sup>2</sup> /g
BJH Adsorpsiyon Gözenek Toplam Yüzey Alanı	13,2255 m <sup>2</sup> /g
BJH Desorpsiyon Gözenek Toplam Yüzey Alanı	15,1159 m <sup>2</sup> /g
Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	7,2570 nm
Desorpsiyon Ortalama Gözenek Çapı	8,0428 nm
BJH Adsorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği	11,1865 nm
BJH Desorpsiyon Ortalama Gözenek Genişliği	9,9083 nm

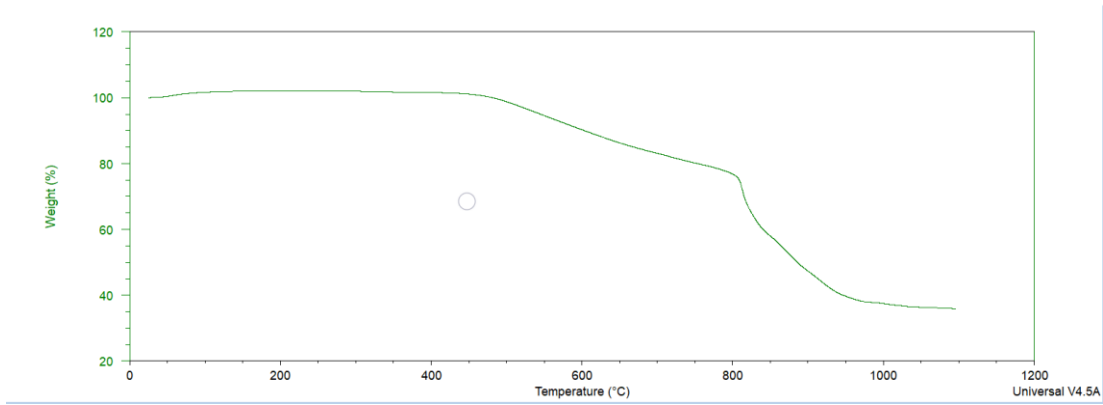
Şekil 8.11, 8.12 ve 8.13'te TGA grafikleri verilmiştir. Sıcaklık 400 °C'ye yükseldiğinde kütle kayıpları başlamış olup 800 °C'den sonra ciddi kütle kayıpları görülmektedir. Bu durum üretilen karbon verimi açısından sıcaklık optimizasyonunda da görülmektedir. Gelecekteki uygulamalar veya katalizör olarak kullanımı sonucunda yapılacak sıcaklık modifikasyonları için bu sıcaklık değeri kritik olacaktır.



Şekil 8.11. Çelik-Çelik elektrotlarına ait TGA grafiği



Şekil 8.12. Nikel-Çelik elektrotlarına ait TGA grafiği

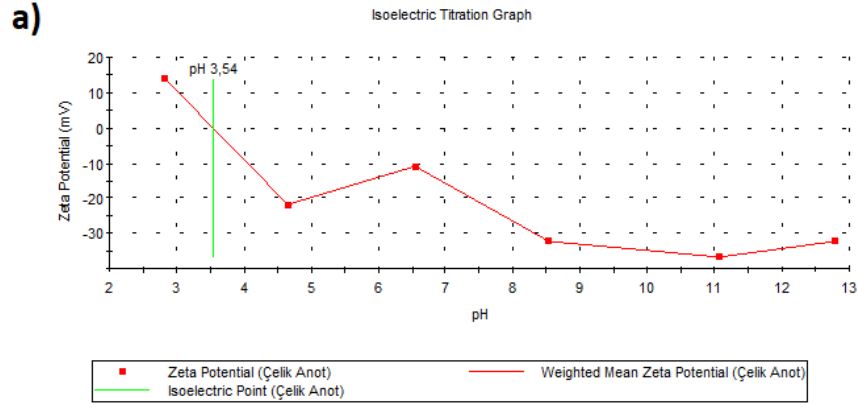


Şekil 8.13. Çinko EPD-Çelik elektrotlarına ait TGA analizi

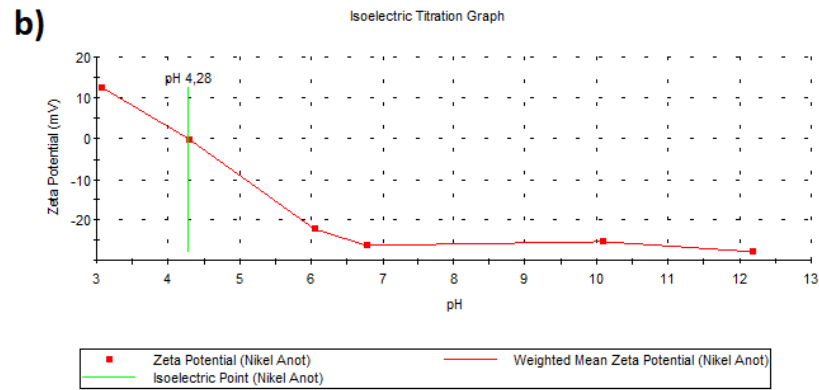
Zeta potansiyeli, karbon nanofiber numunesinin sulu kolloidal çözelti içindeki davranışı ile açıklanmaktadır. Katı tanecik burada elektriksel yük taşımakta ve yüzeyde bulunan yükler, yüzeye yakın yerlerde zıt yüklerin toplanmasına neden olmaktadır. İki yükün de oluşturduğu hayali iki tabaka arasında hayali bir sınır bulunmakta ve bu sınır kayma düzlemi olarak adlandırılmaktadır. Bu sınır, çözeltinin içerisinde tek bir birimmiş gibi hareket ederek ortam ile arasındaki potansiyele ise zeta potansiyeli olarak adlandırılır.

Zeta potansiyeli, elektroforetik proseslerde etkinlik göstermekte olup çözelti pH'ından oldukça etkilenmektedir. Çözeltinin pH yükselmesiyle pozitif değerden negatif değere doğru ilerleme eğilimine sahip olup bir noktada pH değeri sıfıra eşitlenir. Bu nokta izoelektrik nokta olup kolloidal sistem stabilitesinin en düşük olduğu noktayı belirtmektedir. Bu noktada katı tanecikler yüksüzdür (Tokay, 2007). Şekil 8.14, 8.15 ve 8.16'da sırasıyla Çelik-Çelik, Nikel-Çelik ve Çinko EPD-Çelik elektrotlarına ait zeta potansiyeli ile izoelektrik titrasyon grafikleri verilmiştir. Sırasıyla 3.54, 4.26 ve 4.09 izoelektrik değerlerinde bulunan karbon nanofiber

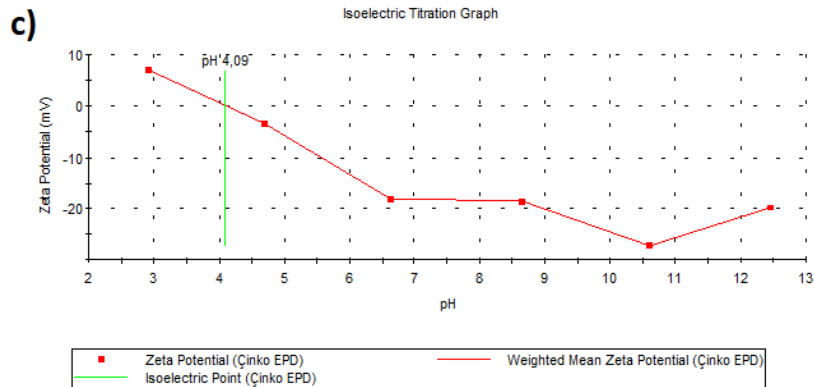
numuneleri, bu değerden sonra negatif zeta potansiyeli vermekte olup negatif yüzey yükünü etkileyen negatif asidik grupların olduğu anlamına gelmektedir. Bu da karbon nanofiber numunelerin proses sonucu bulunan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 'ün uzaklaştırılması için asit ile muamelesi sonucu ortaya çıkan etki olduğu düşünülmektedir (Kvande, vd., 2008).



Şekil 8.14. Çelik-Çelik Elektrotlara ait Zeta Potansiyeli İzoelektrik Titrasyon Grafiği

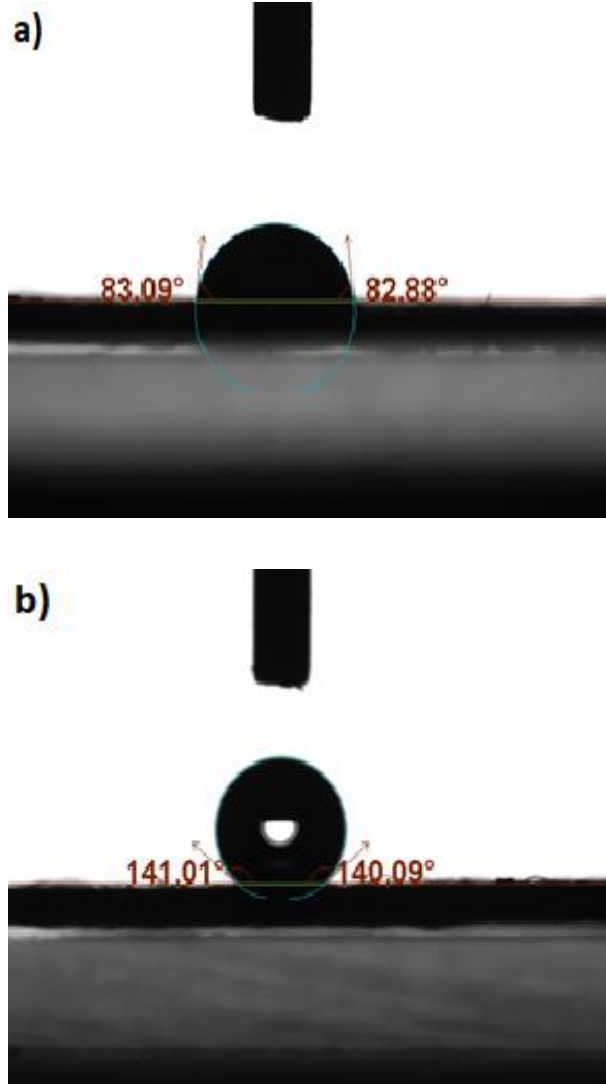


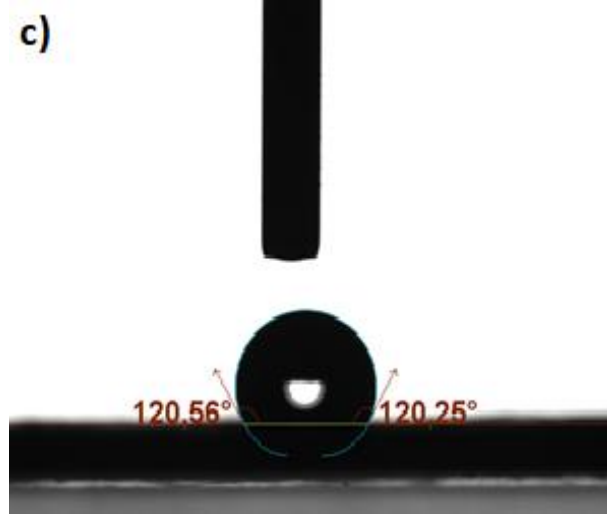
Şekil 8.15. Nikel-Çelik Elektrotlara ait Zeta Potansiyeli İzoelektrik Titrasyon Grafiği



Şekil 8.16. Çinko EPD-Çelik Elektrotlara ait Zeta Potansiyeli İzoelektrik Titrasyon Grafiği

Şekil 8.17’de karbon nanofiberlere ait dinamik temas açısı resimleri verilmektedir. Karbon kağıdının üzerine çözelti haline getirilerek sürülen sentezlenen karbon nanofiberin su ile yüzeyin yaptığı açı aşağıda verilmektedir. Çelik-Çelik, Nikel-Çelik ve Çinko EPD-Çelik elektrotlara ait yüzeye saf su ile gerçekleştirilen analizde yüzeye yapılan dereceler sırasıyla 82.88, 141.01 ve 120.56°’dir. Temas açısının azalmasıyla karbon kağıdının ıslanabilirliği artmakta ve katalizör için kullanılması avantajlı bir hale gelmektedir (Karaevvaz ve Fıçıcılar, 2020). Su ile gerçekleştirilen çalışmalarda diğer katalizörlere kıyasla Çelik-Çelik elektrotların ıslanabilirliği daha yüksek olduğu söylenebilir. Analizler diğer solventlerle de gerçekleşmiş ancak katalizör sürülen karbon kağıdının temas açısı sıfırlandığı analiz edilmiştir. Bu sebeple temas açısı görüntüsü alınamasa da ıslanabilirliğinin tamamen arttığı analiz sırasında görülmüştür. Bu sonuçlar, üretilen karbon nanofiberin katalizör olarak kullanılabilirliğini mümkün kılmaktadır.





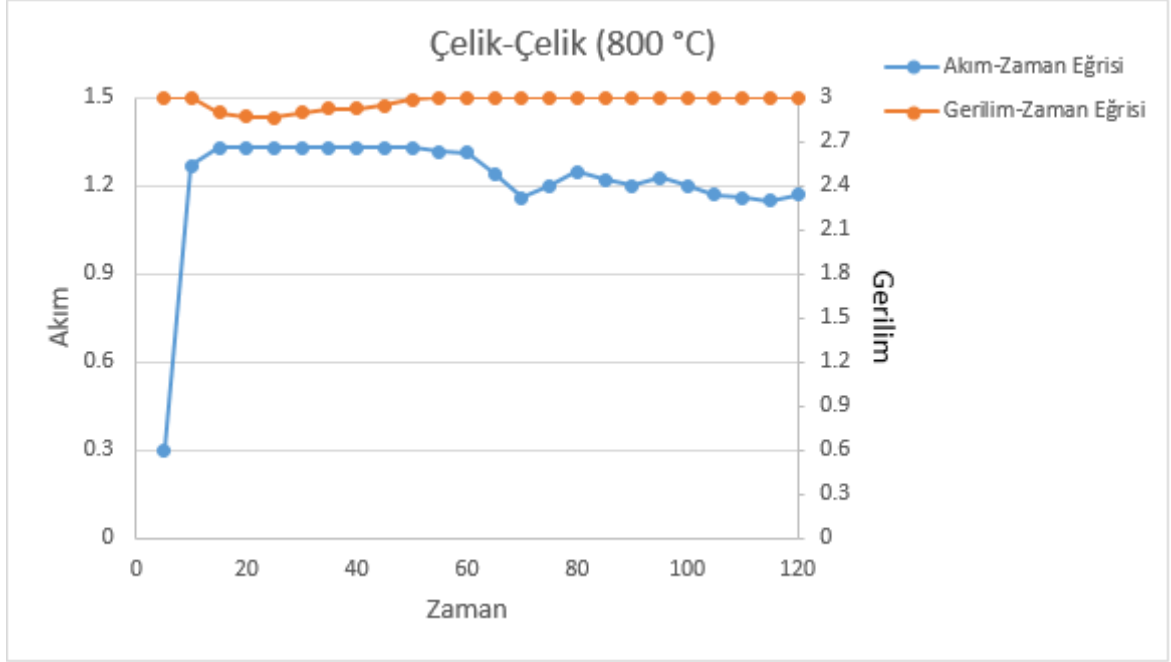
Şekil 8.17. Anot- katot elektrotlar sırasıyla a)Çelik-Çelik Elektrotlar için b)Nikel-Çelik Elektrot için c) Çinko EPD-Çelik Elektrotlar için Temas Açısı analizleri

Aşağıda Çelik-Nikel-Inconel elektrotlarına ait elektroliz sırasında kaydedilen zamana bağlı Voltaj-Akım değerleri grafik olarak verilmiştir. Sabit 3 V gerilim altında elektroliz sürdürülmüş olup gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların net akımı olan 1.33 A değerinin üzerine çıkmaması sağlanmıştır. Elektroliz saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  elektroliti içerisinde gerçekleştirilmiş olup katot elektrotu olarak çelik kullanılmıştır.

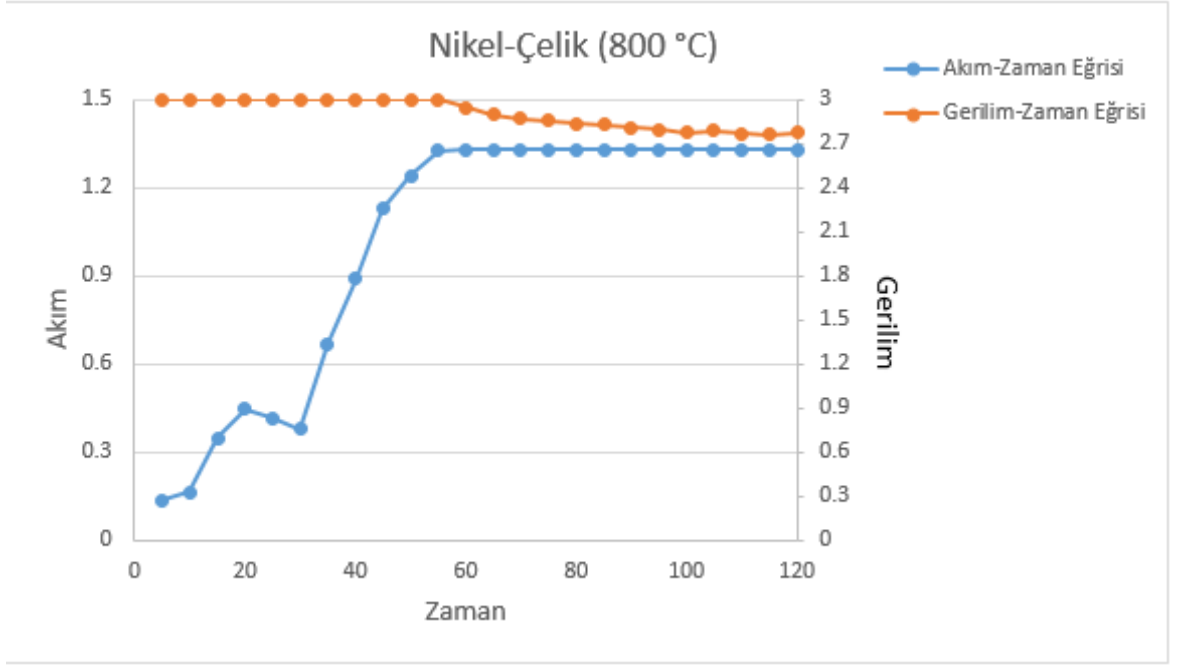
İncelenen sonuçlara göre, Çelik-Çelik elektrotların 10. dakikada 1.27 A'ya hızlı bir şekilde çıkmıştır. 15. dakikada 1.33 A değerinde sabitlenmiş olup gerilim 25. dakikada maksimum olarak 2.865 V değerine kadar düşmüştür. Bu değerden sonra 50. Dakikada yeniden 3 V değerine kadar yükselen elektroliz sistemi 120. dakikaya kadar ortalama 1.21 A civarında sistemden akım çekmiştir. Belirli bir elektroliz süresi geçtikten sonra çekilen akım değerinin düşmesi beklenen bir durumdur. Bunun sebebi, katot elektrotu üzerinde biriken karbon nanofiberin bir süre sonra birikecek alanı sınırlandığından performans düşüşü görülebilmektedir.

Aynı sistem parametreleriyle çalıştırılan Nikel-Çelik elektrotların Çelik-Çelik elektrotlar gibi yüksek akım değerlerine çıkması 45 dakika sürmüştür. 60. dakikada 1.33 A değerinde dengeye gelen sistem, elektroliz bitene kadar devam etmiştir. 60. dakikadan sonra sabit olan 3 V gerilim değeri maksimum 2.777 V değerine kadar azalmıştır. Maksimum akım değerinin çekildiği ve minimum gerilim değerlerine ulaşılan bu sistem, diğer elektrotlara göre daha performanslı olduğu söylenebilir.

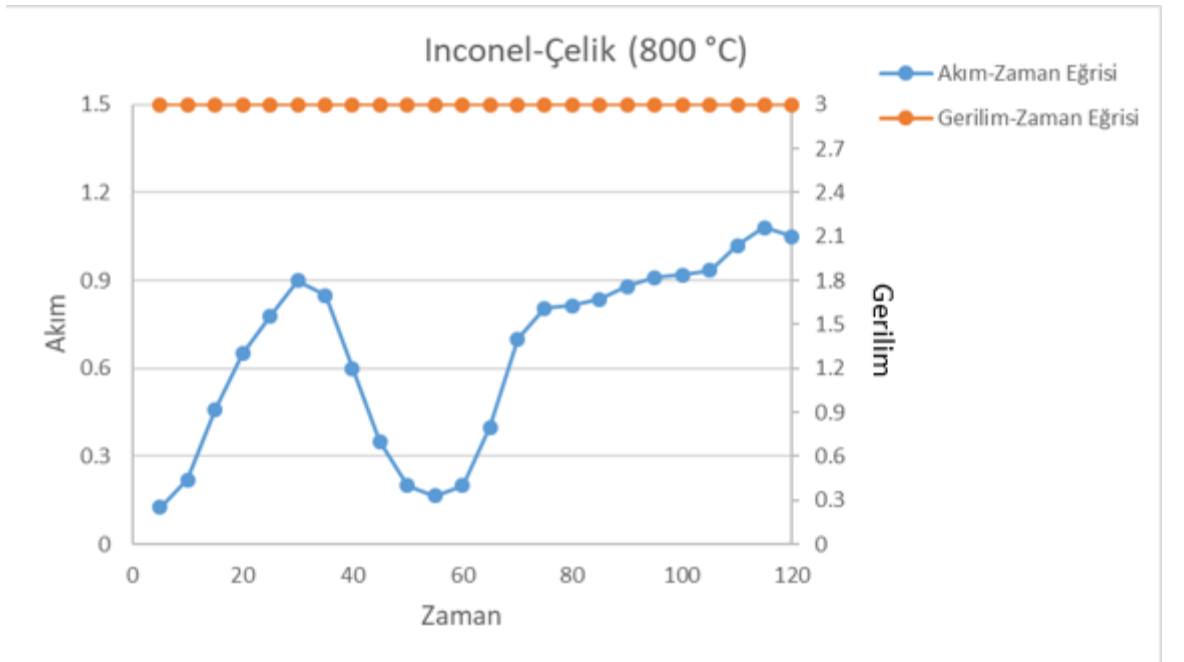
Inconel-Çelik elektrotları için sistemin 1.33 A'de dengeye gelmediği ve sabit 3 V gerilimde 120 dakikanın içerisinde maksimum 1.08 A değerine ulaştığı görülmektedir. Ayrıca geçen süre zarfında sabit gerilim altında çekilen akımın keskin bir şekilde yükselip yeniden düşmesi de elektrot stabilitesinin düşük olduğunu göstermiştir.



Şekil 8.18. Saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Çelik-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği



Şekil 8.19. Saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Nikel-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği



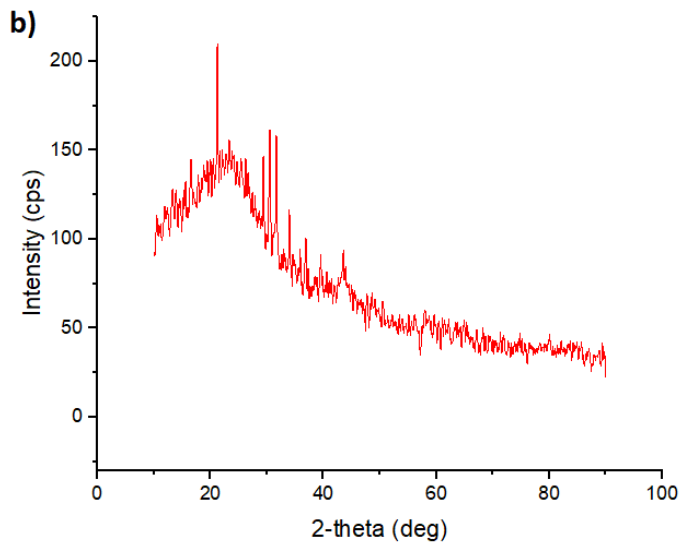
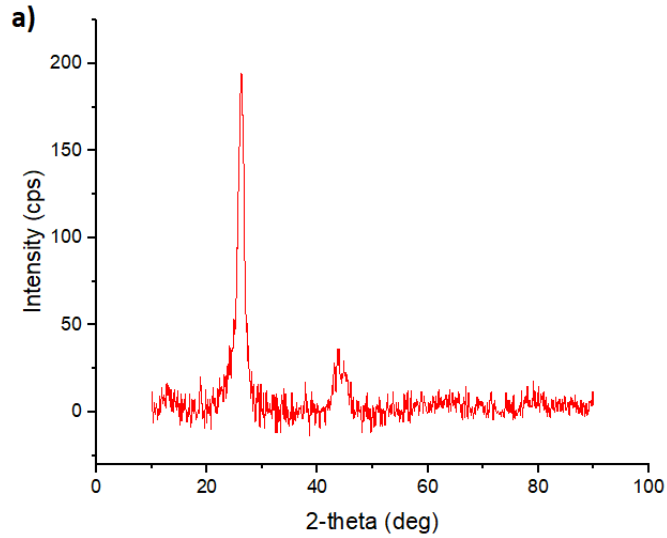
Şekil 8.20. Saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Inconel-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği

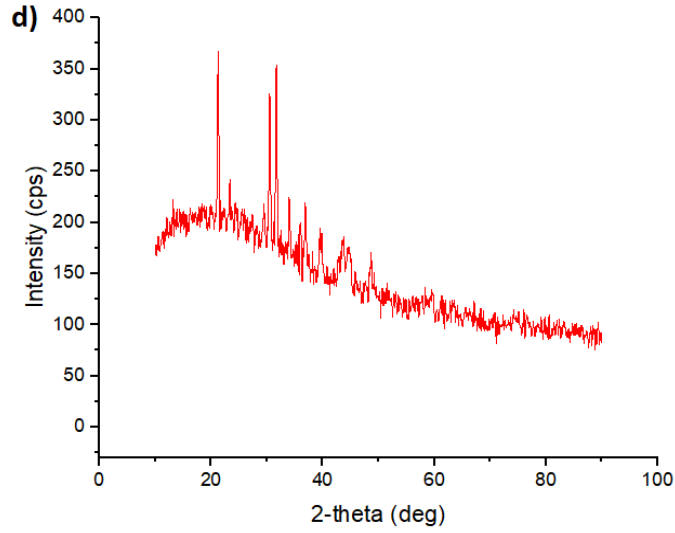
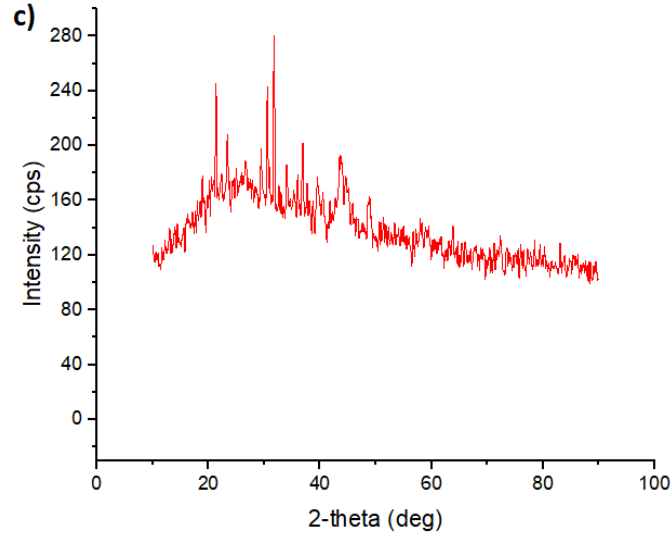
### 8.3. Elektrolit Etkisi

Elektrolit optimizasyonu,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), ve sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) metal tuzları eriyik olarak kullanılmıştır. Erimiş  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 'ün

elektriksel iletkenliği en yüksek olduğundan deneylerde diğer tuzlara göre baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler 3 V sabit gerilim ve 2 saat elektroliz süresi koşullarında gerçekleşmekte olup anot ve katot elektrotları için paslanmaz elik tel kullanılmıştır.

Elde edilen karbon nanofibere ait XRD analizleri Şekil 8.21'de verilmiştir.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dışındaki elektrolitlerle gerçekleştirilen deneylerde  $24.8^\circ$  için olan keskin pikin yerini daha geniş pikler almıştır. Ayrıca diğer elektrotlar için bu derecedeki pikin Őiddetinin düzensiz olduğu görülmektedir. Bu pik, grafitleşmiş karbon düzlemlerini göstermekte olup saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  elektrolit kullanılarak gerçekleştirilen XRD grafiği kadar keskin ve düzenli görünmemektedir. Aynı durum  $44^\circ$  deki pikte de geçerli olup grafitleşmiş karbon düzlemlerini en iyi gösteren elektrolit saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 'tür (Lee, vd., 2007). Buna ek olarak, farklı elektrolit karışımlarında grafitleşmiş karbon düzlemlerinin yanı sıra  $30^\circ$  de safsızlıklar gözlemlenmiştir.





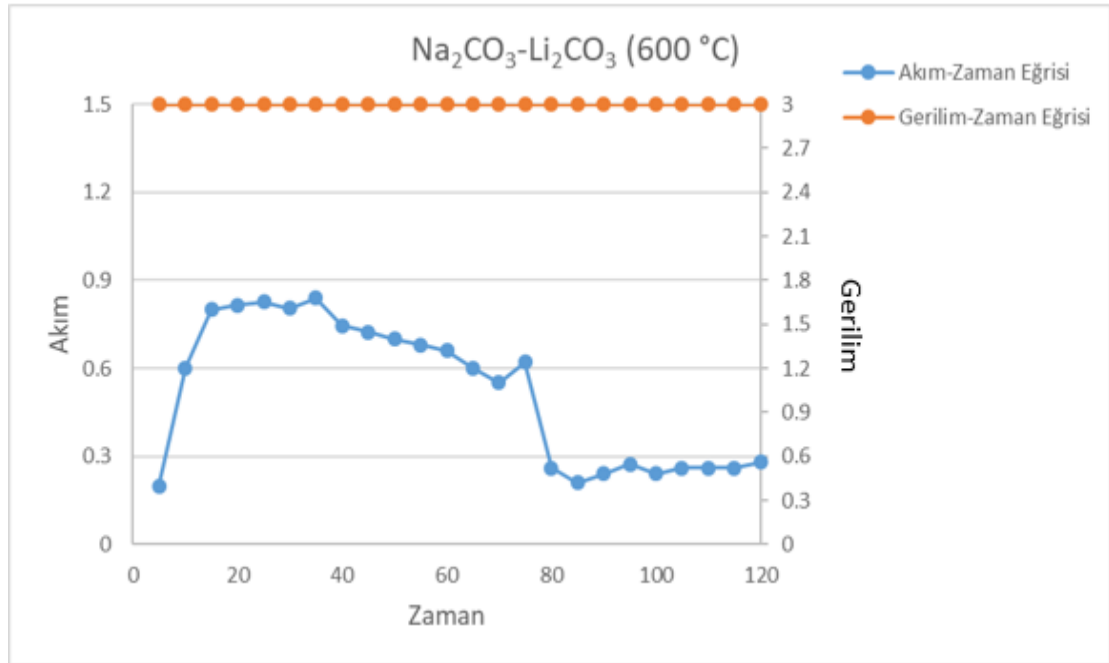
Şekil 8.21. Sırasıyla a) saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , b)  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ , c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  ve d)  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  elektrolit karışımlarına ait XRD analizleri

Aşağıda saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  elektrolitlerine ait elektroliz sırasında kaydedilen zamana bağlı Voltaj-Akım değerleri grafik olarak verilmiştir. Yukarıda belirtilen  $800^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen analizde Çelik-Çelik elektrotların saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  elektrolit içerisindeki elektrolizde çekilen akımın 1.33 A değerine oldukça hızlı bir şekilde arttığı ancak 50. dakikadan sonraki süreçte ortalama 1.21 A'ya ulaştığı gösterilmiştir. Aynı elektrotlar için farklı elektrolitlerde gerçekleştirilen deneylerde sabit 3 V gerilimde  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  ikili karışımları  $600^\circ\text{C}$  sıcaklıkta,  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  üçlü karışımları ise  $500^\circ\text{C}$ 'de çalışılmıştır.

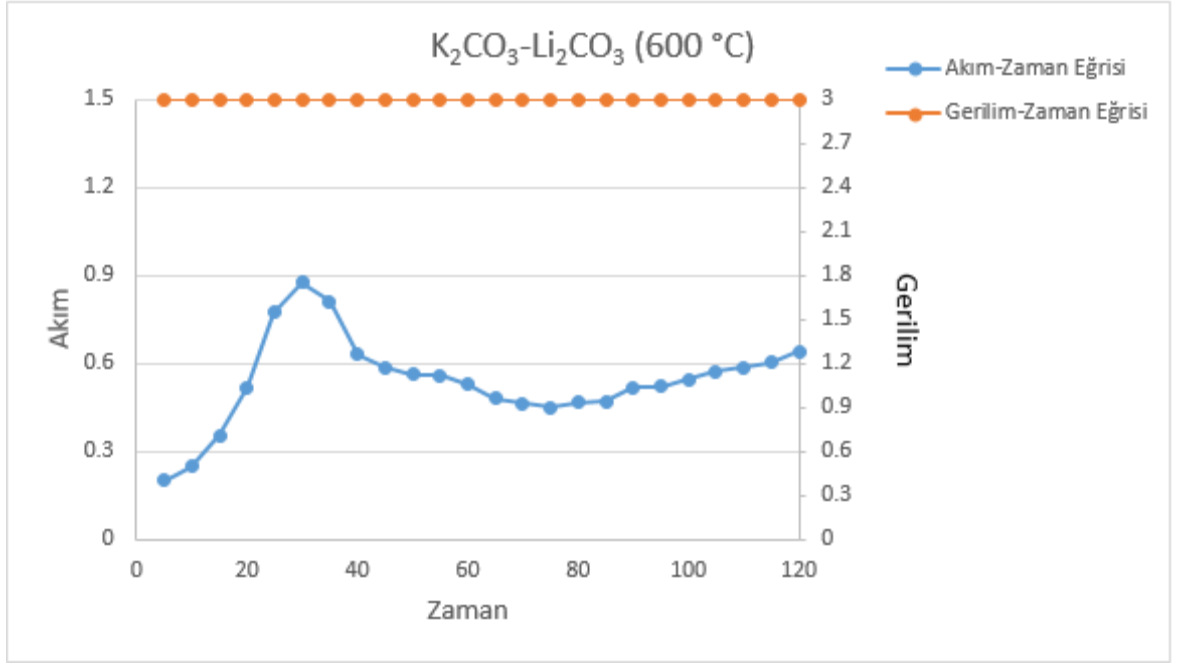
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  ikili elektrolit karışımında, 1.33 A dengesine hiç gelememiş olup 15. dakikada 0.8 A değerine ulaşmıştır. Nispeten diğer elektroliz sistemlerine göre hızlı yükselen akım değeri, 35. dakikada maksimum 0.84 A değerine değerine ulaşmıştır. Sistem 75. dakikada 0.62 A değerine ulaştıktan sonra aniden 0.26 A'ya düşmüş olup bu süreden sonra ortalama 0.25 A değerinde elektroliz sonlandırılmıştır.

$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  ikili elektrolit karışımında da aynı şekilde 1.33 A dengesine hiç gelememiştir. Elektroliz sistemi 20. dakikada 0.517 A değerine ulaşmış olup 35. dakikada maksimum akım değeri 0.811 A olarak sistemden akım çekmiştir. Sonrasında 75. dakikaya kadar düzenli bir şekilde akım değeri 0.451 A'ya düşmüş olup elektroliz sonuna kadar düzenli ancak düşük değerli bir artış eğiliminde bulunmuştur.

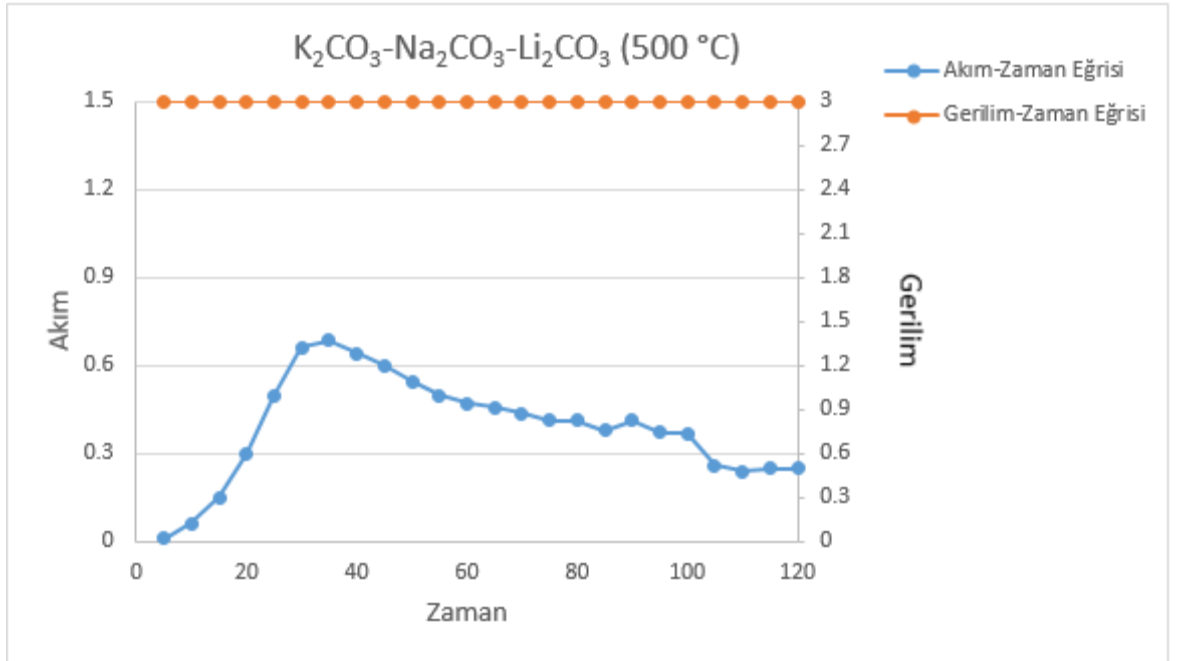
$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  üçlü karışımının bulunduğu elektroliz sisteminde 35. dakikada bu sistem için maksimum olan 0.684 A değerine ulaşmıştır. Sonrasında ise elektroliz sonlanana kadar düzenli bir şekilde sistemden çekilen akım değeri azalmış ve sistem sonunda yaklaşık 0.25 A değerlerine kadar düşmüş ve elektroliz sistemi 120 dakikanın sonunda sonlandırılmıştır.



Şekil 8.22. Saf  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  elektrolit karışımı içerisinde gerçekleştirilen elektrolizde kullanılan Çelik-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği



Şekil 8.23. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolit karışımı içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Çelik-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği



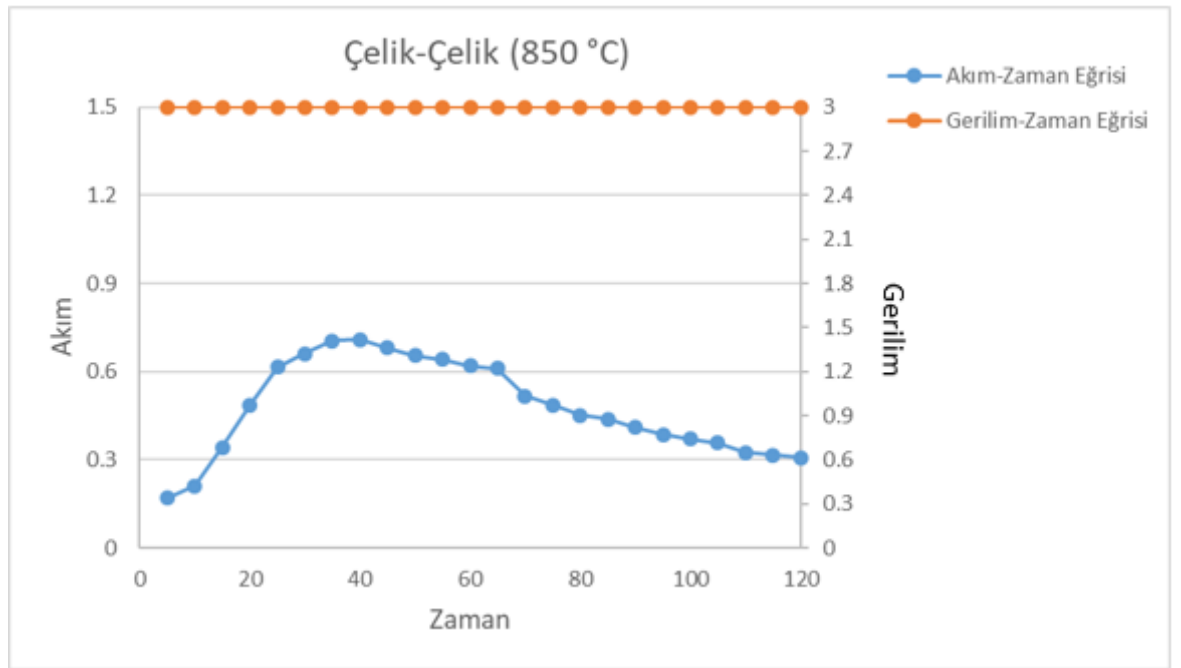
Şekil 8.24. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolit karışımı içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Çelik-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği

#### 8.4. Sıcaklık Etkisi

Şekil 8.25'te Çelik-Çelik elektrotlarına ait 850 °C'de saf Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> elektrolitinde gerçekleştirilen elektroliz sırasında kaydedilen zamana bağlı Voltaj-Akım değerleri grafik olarak verilmiştir. Saf Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içinde sabit 3 V gerilim altında 800 °C'ye ait

grafik önceki bölümde verilmiş olup sıcaklığın 850 °C'ye artırılması hariç aynı koşullarda elektroliz sisteminin nasıl davranış sergilediği bu bölümde verilmiştir. Sabit 3 V gerilim altında 800 °C'de 1.33 A olarak yüksek akım değerlerine ulaşılmış olup 850 °C'de ise 40. dakikada maksimum 0.71 A değerinde kadar çıkabilmiştir. Elektroliz süresince düzenli görünüm sergileyen akım değerleri bu değerden sonra düzenli olarak azalmış ve 120. dakikanın sonunda akım değeri 0.307 A değerine kadar düşmüştür.

Bu sonuca destekleyici olarak TGA analizinde 800 °C'den sonra üretilen karbon değerinin oldukça azalması da elektroliz sisteminin bu sıcaklık değerinden sonra çalışmasının verimsiz olacağı sonucunu ortaya koymaktadır.

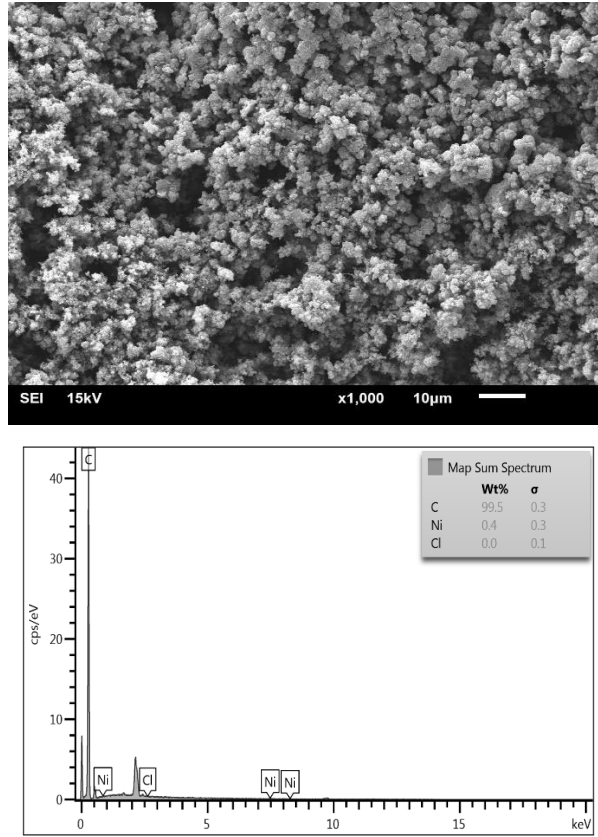


Şekil 8.25. 850 °C'de saf Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içerisinde gerçekleşen elektrolizde kullanılan Inconel-Çelik elektrotlarına ait zamana bağlı Voltaj-Akım grafiği

### 8.5. Gaz Karışımı Etkisi

Şekil 8.26'da azot ve karbondioksit gaz karışımının (%50-%50) ve saf karbondioksit gazının sisteme beslenmesiyle elde edilen karbon nanofiberin SEM-EDS analizi verilmiştir. Sisteme beslenen gazda inert azot gazının varlığıyla sistemdeki oksijen gazının süpürülmesi EDS analizinde açıkça görülmektedir. Azot gazının entegresi sonucu üretilen karbon nanofiberin %99.5 karbon yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 8.4'te verilen saf karbondioksit gazıyla gerçekleştirilen deneyde ise %88.9 karbon yapının yanısıra %4.5 oksijen görülmektedir. İki numunenin de yüksek karbon yapısına sahip olmasına karşılık oksijenin de yapıda bulunması,

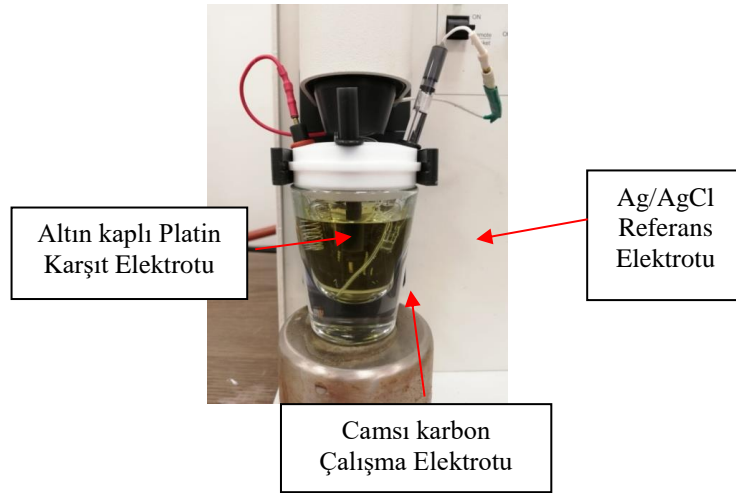
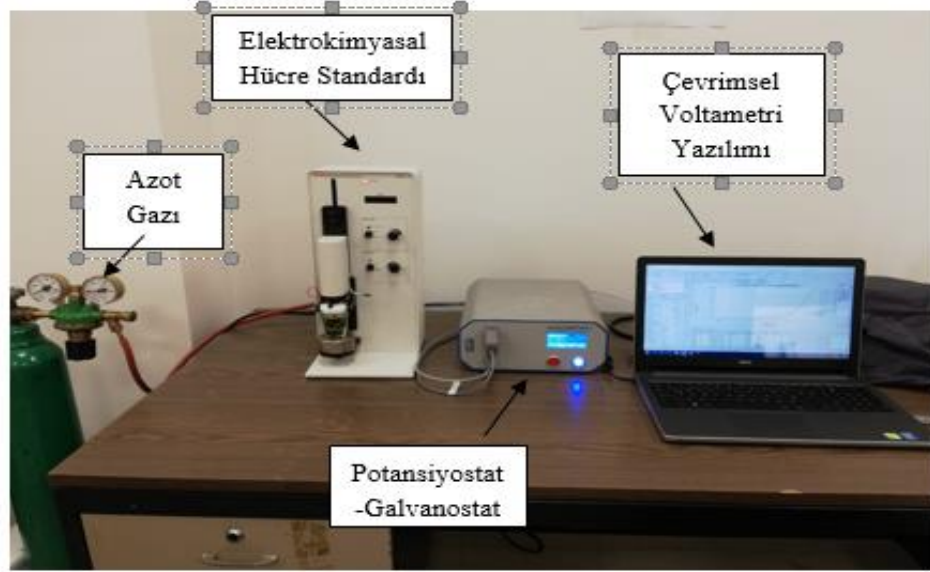
elektrokimyasal olarak avantaj göstermektedir. Bu analizin yapılması sonucu gerçekleştirilen diğer deneylerde sisteme yalnızca karbondioksit gazı beslenmiştir.



Şekil 8.26. Karbondioksit-azot gaz karışımının beslenmesiyle üretilen karbon nanofiberin SEM-EDS analizi

### 8.6. Üretilen Karbon Nanofiberin Hidrojen Brom Akış Pillerine Entegrasyonu

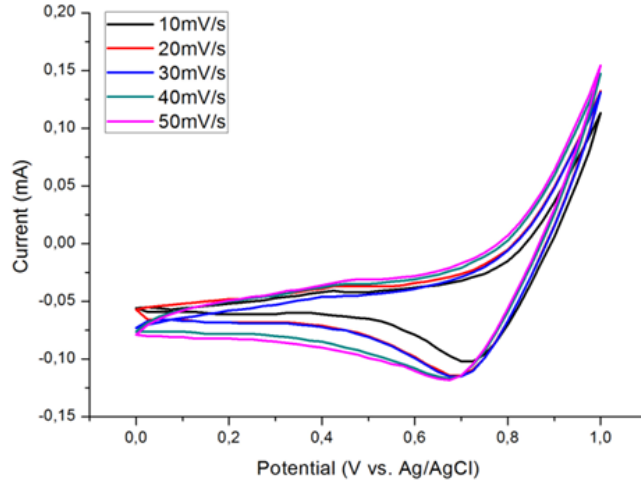
Şekil 8.27’de, sentezlenen karbon nanofiberin Hidrojen-Brom akış pili için brom indirgeme reaksiyonuna ait redüksiyon piklerinin gözlemlenmesi için kurulan sistemin ve standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücrenin fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 8.27. Hidrojen Brom akış pili için brom indirgeme reaksiyonlarının incelenmesi için kurulan çevrimsel voltametri sistemi

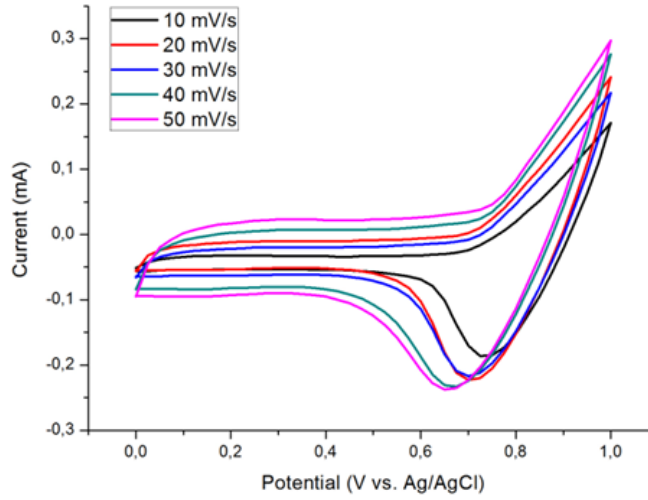
3 mm çaplı camsı karbon, çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Katalizör çözeltisi hazırlamak için 10  $\mu\text{L}$  ağırlıkça yüzde 5'lik Nafion-212 çözeltisi, 0.5 mL etil alkolde ultrasonik banyo içerisinde çözdürülmektedir. Üretilen karbon nanofiberden 2.5 mg tartılarak karışımın içerisine eklenmiş ve 20 dakika yeniden ultrasonik banyoda tutulmuştur. Son olarak bir mikropipet ile camsı karbon elektrot üzerine 1  $\mu\text{L}$  olarak 10 kere yüklenir ve 50  $^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Çevrimsel voltametri deneyleri 0.010M HBr + 0.005M Br<sub>2</sub> çözeltisi içerisinde, 10-50 mV/s tarama hızlarında ve 0.0-1.0 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

Karbon nanofibere ait farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen deneylerin performans grafikleri Şekil 8.28'de verilmiştir. Grafikten hareketle 0.7 V'ta görülen brom indirgeme piki her bir deney için görülmektedir.



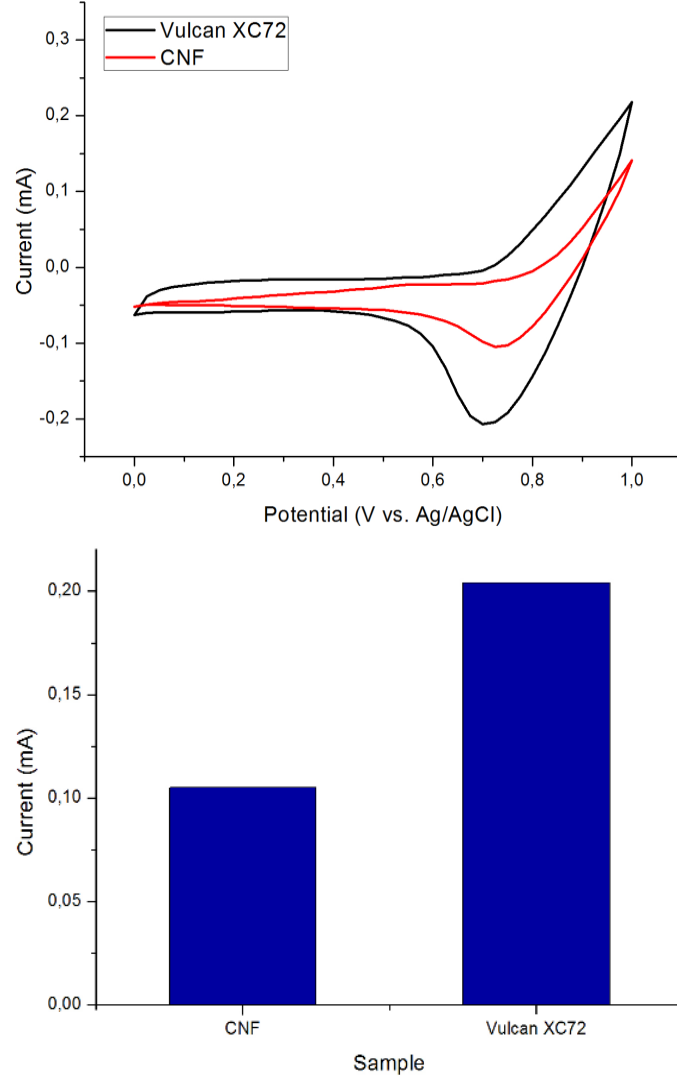
Şekil 8.28. Üretilen karbon nanofiberin Hidrojen-Brom akış pilindeki brom indirgeme piklerinin performans grafiği

Karbon nanofibere ait deneysel veriler, ticari olarak kullanılan Vulcan XC72 için de gerçekleştirilmiş olup brom indirgeme reaksiyonuna ait reaksiyon piki Şekil 8.29'da verilmektedir.



Şekil 8.29. Vulcan XC72 ticari karbon katalizörüne ait brom indirgeme piklerinin performans grafiği

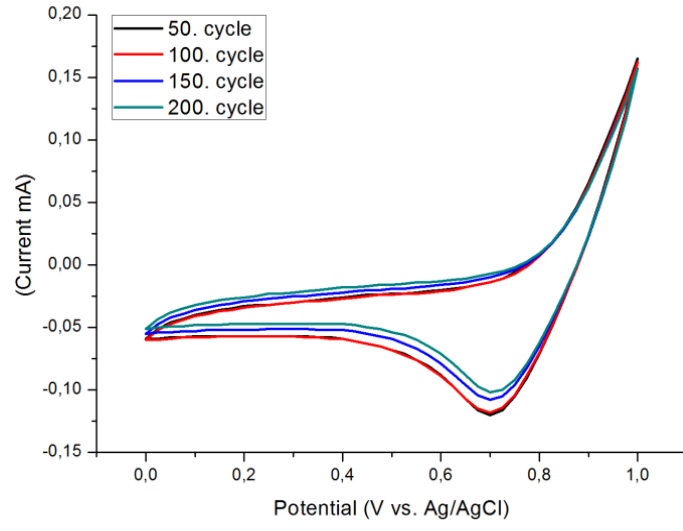
Vulcan XC72 ve karbon nanofibere ait performans grafiklerine göre akım değerleri sırasıyla 0.2 ve 0.11 mA'dir. Şekil 8.30'da iki katalizöre ait performans grafiği ve akım değerleri karşılaştırılması tablosu verilmiştir.



Şekil 8.30. Üretilen karbon nanofiber ve Vulcan XC72'nin Hidrojen-Brom akış pilinde brom indirgeme reaksiyonu için performans grafiği ve tablosu

Üretilen karbon nanofiberin, ticari olarak üretilen Vulcan XC72'ye göre performansı düşük olsa da, karbon nanofibere uygulanabilecek termal ve asidik modifikasyonlarla birlikte performansının geliştirilebileceği öngörülmüştür ve gelecek çalışmalarda gerçekleştirilecektir. Özetle üretilen karbon nanofiberin, brom indirgeme reaksiyonu için umut vaat edici bir katalizör olduğu söylenebilir.

Üretilen karbon nanofibere ait çevrimsel voltametri eğrilerinde yüksek döngü sayılarıyla çalışılarak katalizörün dayanıklılığına ait analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.31'de karbon nanofiberin 200 çevrimdeki performansı verilmiştir. Eğriler incelendiğinde 200. çevrimde kullanılan Hidrojen-Brom akış pili için dayanıklılığında yaklaşık %12'lik bir düşüş görülmüştür.



Şekil 8.31. Üretilen karbon nanofiberin Hidrojen-Brom akış pilinde brom indirgeme reaksiyonu için 200 çevrimdeki performans grafiği

## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, karbondioksitin elektrolizi sistemi için özgün bir sistem tasarımı yapılmıştır. Sisteme entegre edilen ön ısıtma prosesi ve elektrot/gaz taşıma borularının sisteme yerleştirilmesinde gerçekleştirilen yeniliklerin, sistemde daha verimli karbon üretilmesini ve sistem yalıtımında daha başarılı olmasını sağladığı görülmüştür. Bu parametrelerdeki verim artışı, gerçekleştirilen tasarımdaki yeniliklere bağlanmıştır.

Tasarlanan sistemi önemli şekilde etkileyen elektrot ve elektrolit seçimi, sıcaklık ve gaz kompozisyonu optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek üretilen karbona ait fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Fiziksel karakterizasyonlar, Bulgular ve Tartışma bölümünde verilmiş ve detaylıca tartışılmıştır. Ayrıca her bir optimizasyon parametresi için analizler ayrı ayrı verilmiş olup birbirleri arasındaki etkileşimler tartışılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonlar için, elektroliz sistemine belirli zamanda gönderilen gerilim ve sistemden çekilen akım analiz edilerek parametrelerin elektrolize etkisi incelenmiştir.

Optimizasyonu yapılan sistemin verilen analizlerine göre, en iyi performanslı ve en düzenli karbon nanofiber yapısına sahip elektrotları, anot elektrotunda Nikel tel, katot elektrotunda ise paslanmaz Çelik tel olduğu söylenebilir. Elektrolit optimizasyonunda, en iyi elektrokimyasal sonuçlar Lityum karbonat ile alındığı söylenebilir. Gaz kompozisyonu optimizasyonuna göre inert gaz azotun kullanılmaması, karbon içeriğindeki oksijen içeriği sebebiyle katalizör kullanımlarında fayda sağlayacağı için saf karbondioksitin sistem gazı olarak kullanılması avantajlıdır. Sıcaklık optimizasyonu için de metal karbonatların karışımı sonucu daha düşük sıcaklıklarda bir çalışma koşulu elde edilse de üretilen karbon ve elektrokimyasal performansı, yüksek sıcaklığa göre daha düşüktür. Burada elektrolitin iyonik iletkenliği önem kazanmaktadır. Lityum karbonatın iyonik iletkenliği çok daha yüksek olduğundan performansı daha yüksek elektroliz gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca üretilen karbon nanofiberin, ikincil akış pillerinden olan Hidrojen-Brom akış pili için Brom indirgeme reaksiyonları çevrimsel voltametri analiziyle incelenmiştir. Üretilen karbon nanofiberin Brom indirgeme piklerini doğru bir şekilde gösterdiği görülmüş ve ticari olarak kullanılan Vulcan XC72 karbona göre performansının 0.09 mA daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ancak karbon nanofibere

ait çevrimsel voltametri cihazında 200 çevrimli katalizör dayanıklılık testi gerçekleştirilmiş ve analiz sonucunda %12'lik bir performans düşüşü görülmüştür.

Karbondioksitin elektroliziyle üretilen karbon nanofiber katalizörün, ticari olan alternatifleriyle rekabet edebilmesi ve hatta daha üstün performans gösterebilmesi için katalizöre uygulanabilecek ısı ve asidik modifikasyonlar, bu tezin çıktılarından elde edilen bir öneri olarak verilebilir. Ayrıca katalizörün, Hidrojen-Brom akış pilinin brom indirgeme piklerinde gösterdiği performansın görülmesinden sonra tekli pil testi ve empedans analizinin gerçekleştirilebilirliği de bu tezin önerisi olarak gösterilebilir.

## KAYNAKÇA

- Arachchige, U. S., Dinesh, K., ve Morten, C. M. (2014). Simulation of Carbon Dioxide Capture for Aluminium Production Process. *International Journal of Modeling and Optimization*, 4(1), ss. 43-50.
- Aresta, M., Dibenedetto, A., ve Quaranta, E. (2016). Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion. *Springer*.
- Barraza, R.D., Suarez, A. S., Gomez, L. J., Gonzales, J. A., Iglesias, A. L., ve Graziano, R. V. (2016). Designing a Low Cost Electrospinning Device for Practical Learning in a Bioengineering Biomaterials Course. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, 37(1), ss. 7-16.
- Bernadowski, T. (2016). Carbon Deposition During Oxygen Production Using High Temperature Electrolysis and Mitigation Methods. Doktora Tezi. Old Dominion University. Mechanical & Aerospace Engineering.
- Chen, W. H., ve Chen, C. Y. (2020). Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. *Applied Energy*, 258(114078), ss. 1-25.
- EIA. (2021). Primary Energy Consumption by Source. Erişim: 17 Aralık 2021, <https://www.eia.gov/totalenergy/data/browser/index.php?tbl=T01.03#/?f=A>
- Finkenrath, M. (2011). Cost and Performance of Carbon Dioxide Capture from Power Generation. *International Energy Agency*.
- Gerald, G., Guth, U., ve Oelßner, W. (2019). Carbon Dioxide Sensing Fundamentals, Principles, and Applications. *Wiley VCH*.
- Gielen, D. (2003). CO<sub>2</sub> removal in the iron and steel industry. *Energy Conversion and Management*, 44, ss. 1027-1037.
- Hashimoto, K. (2019). Global Carbon Dioxide Recycling for Global Sustainable Development by Renewable Energy. *Springer*.
- Hu, G., Zhang, X., Liu, X., Yu, J., ve Ding, B. (2020). Strategies in Precursors and Post Treatments to Strengthen Carbon Nanofibers. *Advanced Fiber Materials*, 2, ss. 46-63.
- Ijije, H. V., Sun, C., ve Chen, G. Z. (2014). Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nanopowders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties. *Carbon*, 73, ss. 163-174.
- Johnson, M., Ren, R., Lefler, M., Licht, G., Vicini, J., ve Licht, S. (2017). Data on SEM, TEM and Raman Spectra of doped, and wool carbon nanotubes made directly from CO<sub>2</sub> by molten electrolysis. *Data in Brief*, 14, ss. 592-606.
- Karaevyaz, M. ve Fıçıcılar, B. (2020). Surface modified and bismuth loaded graphite felts for improvement of anode electrode kinetics in iron chromium redox flow battery. *Mugla Journal of Science and Technology*, 6(1), ss. 95-104.
- Kätelhön, A., Meys, R., Deutz, S., Suh, S., ve Bardow, A. (2018). Climate change mitigation potential of carbon capture and utilization in the chemical industry. *PNAS*, 116(23), ss. 11187-11194.
- Kvande, I., Øye, G., Hammer, N., Rønning, M., Raaen, S., Holmen, A., Sjöblom, J., ve Chen, D. (2008). Deposition of Au colloids on plasmachemically modified carbon nanofibers. *Carbon*, 46, ss. 759-765.
- Lau, J., Dey, G., ve Licht, S. (2016). Thermodynamic assessment of CO<sub>2</sub> to carbon nanofiber transformation for carbon sequestration in a combined cycle gas or a coal power plant. *Energy Conversion and Management*, 122, ss. 400-410.

- Lee, S., Kim, T. R., Ogale, A. A., ve Kim, M. S. (2007). Surface and structure modification of carbon nanofibers. *Synthetic Metals*, 157, ss. 644-650.
- Lee, C (drl.). (2018). Carbon Nanofibers Synthesis, Applications and Performance. *Nova Science Publishers*.
- Licht, S., Wang, B., Ghosh, S., Jiang, D., ve Ganley, J. (2010). A New Solar Carbon Capture Process: Solar Thermal Electrochemical Photo (STEP) Carbon Capture. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, ss. 2363-2368.
- Licht, S. (2014). High-Solar-Efficiency Utilization of CO<sub>2</sub>: the STEP (Solar Thermal Electrochemical Production) of Energetic Molecules, *Green Carbon Dioxide: Advances in CO<sub>2</sub> Utilization, First Edition*, 6, ss. 149-190.
- Licht, S. ve Ren, J. (2015). Carbon nanofibers, precious commodities from sunlight & CO<sub>2</sub> to ameliorate global warming. US Provisional Patent.
- Licht, S. (2017). Carbon dioxide to carbon nanotube scale-up. *Team C2CNT Round 2 Submission extracts nrg cosia CARBON XPRIZE*.
- Licht, S. (2019). Methods and Systems for Production of Elongated Carbon Nanofibers. *United States Patent Application Publication*.
- Mamoori, A. A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A., ve Rezaei, F. (2017). Carbon Capture and Utilization Update. *Energy Technology*, 5, ss. 834-849.
- Marken, F. ve Fermin, D. (2018). Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Overcoming the Limitations of Photosynthesis. *Energy and Environment Series 21, The Royal Society of Chemistry*.
- Messias, S. (2013). Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide dissolved in ionic liquids. Yüksek Lisans Tezi. Nova de Lisboa University. Faculty of Engineering.
- Moreno, F. M., Galán, M. R., Vega, F., Fariñas, B. A., Arenas, L. F., ve Navarrete, B. (2019). Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41(12), ss. 1403-1433.
- Muralidhara, H. B. ve Naik, Y. (2008). Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath. *Surface & Coatings Technology*, 202, ss. 3403-3412.
- Murena, F. ve Prati, M. (2017). Catalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> with a Ru Catalyst: Application at Vehicle Exhaust. *Emission Control Science Technology*, 3, ss. 220-229.
- NOAA. (2020). Despite pandemic shutdowns, carbon dioxide and methane surged in 2020. Erişim: 17 Aralık 2021, <https://research.noaa.gov/article/ArtMID/587/ArticleID/2742/Despite-pandemic-shutdowns-carbon-dioxide-and-methane-surged-in-2020>.
- NOAA. (2021). Trends in Atmospheric Carbon dioxide. Erişim: 17 Aralık 2021, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>
- Nord, L. ve Bolland, O. (2020). Carbon Dioxide Emission Management in Power Generation. *Wiley-VCH*.
- Ochedi, F. O., Yu, J., Yu, H., Liu, Y., ve Hussain, A. (2021). Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, ss. 77-109.
- Othman, Z. A. (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 5, ss. 2874-2902.

- Park, J. H., Yang, J., Kim, D., Gim., Choi, W. Y., ve Lee, J. W. (2022). Review of recent technologies for transforming carbon dioxide to carbon materials. *Chemical Engineering Journal*, 427(130980), ss. 1-18.
- Paul, J. ve Pradier, C. (1994). Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues. *The Royal Institute of Technology*, 153.
- Qiao, J., Liu, Y., ve Zhan, J. (2016). Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Fundamentals and Technologies. *CRC Press, Taylor & Francis Group*, 13.
- Ren, J., Li, F. F., Lau, J., Urbina, L. G., ve Licht, S. (2015). One-Pot Synthesis of Carbon Nanofibers from CO<sub>2</sub>. *Nano Letters*, 15, ss. 6142-6148.
- Sattler, K. (2016). Carbon Nanomaterials Sourcebook: Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures, And Nanocomposites. *CRC Press, Taylor & Francis Group*, 2.
- Schakel, W., Hung, C. R., Tokheim, L. A., Strømman, A. H., Worrell, E., ve Ramirez, A. (2018). Impact of fuel selection on the environmental performance of post-combustion calcium looping applied to a cement plant. *Applied Energy*, 210, ss. 75-87.
- Shaya, J., Srour, H., Karamé, I. (2018). Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery. *Introductory Chapter: An Outline of Carbon Dioxide Chemistry, Uses and Technology*, ss. 3-13.
- Song, C., Pan, W., Srimat, S. T., Zheng, J., Li, Y., Wang, Y. H. Xu, B. Q., ve Zhu, Q. M. (2004). Tri-reforming of Methane over Ni Catalysts for CO<sub>2</sub> Conversion to Syngas With Desired H<sub>2</sub>/CO Ratios Using Flue Gas of Power Plants Without CO<sub>2</sub> Separation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 153, ss. 315-322.
- Sullivan, B. P., Krist, K., ve Guard, H. E. (1993). Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide. *Elsevier Science Publishers*.
- Tamreh, S. A., Ibrahim, M. H., El-Naas, M. H., Vaes, J., Pant, D., Benamor, A., ve Amhamed, A. (2021). Electroreduction of Carbon Dioxide into Formate: A Comprehensive Review. *ChemElectroChem*, 8, ss. 1-15.
- Thamer, B. M., El-Hamshary, H., Al-Deyab, S. S., ve El-Newehy, M. H. (2019). Functionalized electrospun carbon nanofibers for removal of cationic dye. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, ss. 747-759.
- Tokay, B. (2007). Nanotanelerden Silikalit-1 Sentezinin Mekanizmasının Araştırılması. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Wang, K., Xu, H., Yang, C., ve Qiu, T. (2021). Machine learning-based ionic liquids design and process simulation for CO<sub>2</sub> separation from flue gas. *Green Energy & Environment*, 6, ss. 432-443.
- Yin, H., Mao, X., Tang, D., Xiao, W., Xing, L., Zhu, H., Wang, D., Sadoway, D. R. (2013). Capture and electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis. *Energy & Environmental Science*, 6, ss. 1538-1545.

## ÖZ GEÇMİŞ

Nihat Özer UÇAR, Mehmet Niyazi Altuğ Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında mezun oldu. 2018 yılında OMÜ LEE Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans programına girdi. Mezuniyetinden bu yana Kimya Mühendisi olarak görev yapan Nihat Özer UÇAR, iyi derecede İngilizce bilmektedir. Temel ilgi alanları, müzik ve spordur (06.01.2022).

### İletişim Bilgileri

Öğrenci no :18210235

ORCID ID : 0000-0001-8347-3169

### Yayınlar:

1. Synthesis and Characterization of SBA-3 Mesoporous Silica Material – International Particles and Porous Materials Congress (2017) - Sözlü Sunum.
2. Enhancement of Direct Methanol Fuel Cell Performance by Adding SBA-3 Silica Material to Nafion Membrane – International European Fuel Cell Congress (2019) – Poster Sunum.
3. Design and Optimization of Carbon Nanofiber Production by Carbon Dioxide Electrolysis – International European Fuel Cell Congress (2019) – Poster Sunum
4. Innovative Design and Optimization of Carbon Nanofiber Production System by Electrolysis of Carbon Dioxide -2021 – Third National Carbon Conference – Sözlü Sunum.
5. Use of Carbon Nanofiber Produced by Electrolysis of Carbon Dioxide as Catalyst in Hydrogen-Bromine Flow Battery (2021) – National Catalysis Conference – Sözlü Sunum

### Kazanan Ödüller, Teşvikler ve Burslar

1. SBA-3 Silika Malzemesinin Membranına Katılmasıyla Direkt Metanol Yakıt Pili Performansının Geliştirilmesi – Tübitak 2209/A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destek Programı (2018) – Bursiyer Öğrenci
2. Elektrokimyasal Hidrojen Saflaştırma ve Kompresörü Sisteminin Matematiksel Modellenmesi ve Simülasyonu – Tübitak 1003 Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı – Bursiyer Öğrenci