

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ORGANİK ELEKTROT MALZEMELERİNİN SULU KAPASİTİF
DEİYONİZASYON UYGULAMALARI İÇİN GELİŞTİRİLMESİ**

BATUHAN YAVUZÖZBEK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

TEMMUZ 2025

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ORGANİK ELEKTROT MALZEMELERİNİN SULU
KAPASİTİF DEİYONİZASYON UYGULAMALARI İÇİN
GELİŞTİRİLMESİ**

BATUHAN YAVUZÖZBEK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

TEMMUZ 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT OF ORGANIC ELECTRODE
MATERIALS FOR AQUEOUS CAPACITIVE
DEIONIZATION APPLICATIONS**

BATUHAN YAVUZÖZBEK

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

JULY 2025

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 23/06/2025 tarih ve 2025/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/07/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Batuhan YAVUZÖZBEK'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN

ÜYE

: Prof. Dr. Ercan ÖZDEMİR

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Mehbare DOĞRUSÖZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



*Aileme
ve
sevdiklerime*

ÖZET

Günümüzde temiz ve içilebilir suya duyulan ihtiyaç, iklim değişikliği, hızlı nüfus artışı ve endüstriyel faaliyetler gibi nedenlerle ciddi biçimde artmakta, bu da daha ekonomik ve sürdürülebilir su arıtma yöntemlerinin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Enerji tüketimini azaltmak ve sistem performansını artırmak amacıyla geliştirilen elektrokimyasal iyon giderim teknolojileri, geleneksel yöntemlere göre daha çevreci ve düşük maliyetli çözümler sunmaktadır. Elektrosorpsiyon, elektroredoks ve elektrokataliz gibi süreçlere dayanan kapasitif deiyonizasyon (CDI) prosesi, düşük voltaj ve basınç altında çalışarak iyonları elektrot yüzeyinde geri dönüşümlü olarak tutup salma prensibine dayanmaktadır. Bu yöntem, hem düşük enerji tüketimi hem de modüler sistem tasarımı sayesinde, özellikle deniz suyu gibi tuzlu suların arıtımında giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı, organik temelli elektrot malzemelerinin CDI teknolojisinde kullanılabilirliğini araştırmak ve redoks-aktif yapıları sayesinde iyon giderim performansını incelemektir. Bu kapsamda hazırlanan ve bileşimi, %50ağ. 9,10-antrakinon (AQ), %30ağ. Ketjen Siyahı (KB) ve %20ağ. politetrafloroetilen (PTFE) kompozisyonunda optimize edilen organik elektrotun çeşitli sulu elektrolit çözeltileri (ZnSO_4 , Na_2SO_4 , ZnCl_2 , MnSO_4 , Li_2SO_4) içerisinde elektrokimyasal ve pH-iletkenlik ölçümü gibi analitik teknikler kullanılarak iyonsuzlaştırma performansları test edilmiştir. Elektrotlar, morfolojik olarak SEM, kristal yapısı açısından XRD analizleri ile karakterize edilmiş; elektrokimyasal performansları ise döngüsel voltammetri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) testleriyle değerlendirilmiştir. Tüm testler, suyun elektroliz voltaj aralığı (1,23 V) göz önüne alınarak gerçekleştirilmiş ve böylece hidrojen-oksijen gaz oluşumu engellenerek Kolombik verim ve çevrim kararlılığının iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında, doğal ve sentetik deniz suyu ile yürütülen karşılaştırmalı testler sayesinde, bu sistemlerin gerçek çevresel koşullarda da etkili şekilde çalışabileceği ortaya konmuştur. ICP analizleri, doğal deniz suyunun sentetik çözeltilere kıyasla yaklaşık 2,5 kat daha fazla iyon içerdiğini göstermiştir. Ayrıca, şarj-deşarj çevrimleri sırasında gözlemlenen pH ve iletkenlik değişimleri (deşarj sırasında pH artışı ve iletkenlik azalması; şarj evresinde ise tersi) redoks mekanizmasının tersinirliği ile uyumlu bir davranış sergilemiştir.

Sonuçlar, AQ temelli elektrotların kapasitif deiyonizasyon teknolojisinde yüksek potansiyel sunduğunu göstermektedir. Organik bileşenlerin elektrokimyasal stabilitesi ve çevre dostu yapısı sayesinde, düşük enerji gereksinimli ve sürdürülebilir su arıtımı uygulamalarında bu malzemelerin kullanımı desteklenmektedir. Bu bağlamda CDI ve desalinasyon bataryaları, gelecekte enerji-su etkileşiminde önemli bir yer edinebilir.

Anahtar Kelimeler: 9,10-Antrakinon, Organik Elektrot, Kapasitif Deiyonizasyon, Desalinasyon Bataryası.

ABSTRACT

Today, the demand for clean and potable water is increasing significantly due to factors such as climate change, rapid population growth, and industrial activities. This growing need necessitates the development of more economical and sustainable water purification technologies. Electrochemical ion removal technologies, developed to reduce energy consumption and enhance system performance, offer more environmentally friendly and cost-effective solutions compared to traditional methods. Capacitive deionization (CDI), based on processes such as electrosorption, electro-redox, and electrocatalysis, operates at low voltage and pressure, relying on the reversible adsorption and release of ions on the surface of electrodes. Thanks to its low energy consumption and modular system design, CDI is gaining increasing importance, particularly in the treatment of saline water such as seawater.

The main objective of this study is to investigate the applicability of organic-based electrode materials in CDI technology and to examine their ion removal performance based on their redox-active structures. For this purpose, organic electrodes composed of 50 wt% 9,10-anthraquinone (AQ), 30 wt% Ketjen Black (KB), and 20 wt% polytetrafluoroethylene (PTFE) were optimized and tested in various aqueous electrolyte solutions (ZnSO_4 , Na_2SO_4 , ZnCl_2 , MnSO_4 , Li_2SO_4) using electrochemical and analytical techniques such as pH and conductivity measurements. The electrodes were characterized morphologically via scanning electron microscopy (SEM) and structurally via X-ray diffraction (XRD) analysis, while their electrochemical performance was evaluated through cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge–discharge (GCD) tests. All experiments were conducted within the electrolysis voltage range of water (1.23 V) to prevent hydrogen–oxygen gas evolution and thus improve coulombic efficiency and cycling stability.

Through the comparative tests conducted with natural and synthetic seawater, it was demonstrated that the system can operate effectively under realistic environmental conditions. ICP analyses revealed that natural seawater contains approximately 2.5 times more ions than synthetic solutions. Additionally, the observed changes in pH and conductivity during charge–discharge cycles (an increase in pH and a decrease in conductivity during discharge, and the opposite trend during charging) were consistent with the reversibility of the redox mechanism.

The results indicate that AQ-based electrodes offer significant potential for capacitive deionization applications. Owing to the electrochemical stability and environmentally friendly nature of organic compounds, these materials support low-energy, sustainable water purification systems. In this context, CDI and desalination batteries may play a key role in the future of water–energy nexus technologies.

Keywords: 9,10-Anthraquinone, Organic Electrode, Capacitive Deionization, Desalination Battery.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince her yönüyle bana rehberlik eden, bilgi ve tecrübeleriyle tez çalışmama ışık tutan kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Rezan Demir Çakan'a,

Araştırmalarım süresince bilimsel yaklaşımıyla yol gösterici olan, deneysel süreçlerde yönlendirmeleriyle çalışmalarına değerli katkılarda bulunan Burcu Ünal, Selin Sarıyer hocama ve diğer Batarya Araştırma Laboratuvarı hocalarıma,

Tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan, koşulsuz destekleriyle bana güç veren biricik anneme, babama çok teşekkür ederim. Aynı zamanda bu süreçte sabrıyla, anlayışıyla ve motivasyonu her zaman yanımda olan sevgili kız arkadaşım en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitim dönemimde, bağlantılı olan 2209-A proje desteği için destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. Enerji Depolama Sistemleri ve Kapasitif Deiyonizasyon (CDI)	5
2.1. Bataryalar	5
2.1.1. Bataryaların Temel Kavramları ve Teknolojileri	6
2.1.2. Şarj Edilemez (Birincil) Bataryalar	7
2.1.3. Şarj Edilebilir (İkincil) Bataryalar	8
2.1.4. Batarya Teknolojisinin Evrimi	11
2.2. Desalinasyon Bataryaları	12
2.2.1. Desalinasyon Bataryalarının Zorlukları ve Çözüm Yolları	18
2.2.1.1. Anyon Yakalama Elektrotlarında Karşılaşılan Güçlükler	18
2.2.1.2. Enerji Verimliliği ve Geri Difüzyon Problemleri	18
2.2.1.3. Polarizasyon ve Akım Yoğunluğu Etkileri	18
2.2.1.4. Ölçeklenebilirlik ve Endüstriyel Uygulama Zorlukları	19
2.2.1.5. Membran Kullanımı ve İlgili Sorunlar	19
2.3. Kapasitif Deiyonizasyon (CDI)	19
2.3.1. CDI Prosesinin Çalışma Prensipleri	21
2.3.2. CDI Sürecinde Kullanılan Elektrot Malzemeleri	23
2.3.3. CDI Sürecinin Avantajları ve Sınırlamaları	28
2.3.4. CDI’da Karşılaşılan Sorunlar ve Çözümler	29
3. Deneysel Yöntem	32
3.1. Malzeme Hazırlama ve Karakterizasyon Yöntemleri	32
3.2. Elektrokimyasal Yöntemler	34
3.2.1. Kullanılan Elektrolitler	35
3.2.2. Elektrot ve Hücre Oluşturma	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Malzeme Hazırlama ve Karakterizasyon	40
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon	45
4.2.1. Farklı Aktif Malzeme/Karbon Oranlarının Etkisi	48
4.2.2. Farklı Elektrolitlerin Elektrokimyasal Performansa Etkileri	51
4.2.3. Sentetik ve Doğal Deniz Suyunun Elektrolit Olarak Kullanılması	59
4.2.4. T-tipi Hücrede Gerçekleştirilen Desalinasyon İncelemeleri	63
4.2.4.1. pH ölçümleri	64
4.2.4.2. İletkenlik Testleri	66
5. SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

9-10 AQ	: 9,10-Antrakinon
AC	: Aktif Karbon
ACC	: Aktif Karbon Kumaş
Ag/AC	: Gümüş Kaplamalı Aktif Karbon
C	: Coulomb
CA	: Karbon Aerojel
CDI	: Kapasitif Deiyonizasyon
CNT	: Karbon Nanotüp
CV	: Döngüsel Voltammetri
E	: Enerji (Wh/kg)
EDL	: Elektrik Çift Katmanı
EDR	: Elektrodializ Reversal
EV	: Elektrikli Araç (Electric Vehicle)
FO	: İleri Ozmoz (Forward Osmosis)
GCD	: Galvanostatik Şarj-Deşarj
GF	: Grafit Keçe
GR	: Grafen
HC	: Sert Karbon (Hard Carbon)
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)
IEM	: İyon Değişim Membranları
Li-ion	: Lityum-İyon
LMO	: Lityum Mangan Oksit
MeDB	: Metal-Hava Bataryaları
NiCd	: Nikel-Kadmiyum
NiMH	: Nikel-Metal Hidrit
OMC	: Düzenli Mezogözenekli Karbon
pH	: Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
PTFE	: Politetrafloroetilen
ReDB	: Redoks-Akışlı Desalinasyon Bataryaları
RO	: Ters Ozmoz (Reverse Osmosis)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
v	: Tarama Hızı (mV/s)
V	: Gerilim (V)
XRD	: X-Işını Kırınımı (X-ray Diffraction)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1:	Desalinasyon bataryalarının çalışma prensibi. 3
Şekil 2.1:	Şarj edilebilir pillerin taşınabilir uygulamalarının şematik gösterimi. 10
Şekil 2.2:	a) Tipik desalinasyon bataryası işletme adımları, b) desalinasyon bataryası hücre voltajı (ΔE) ile akım (q) döngüsü ve tüketilen enerji arasındaki ilişki. 14
Şekil 2.3:	$\text{Na-Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \parallel \text{Ag}$ şematik gösterimi. 15
Şekil 2.4:	Desalinasyon bataryalarında zorluklar ve çözüm stratejileri. 19
Şekil 2.5:	Kapasitif deiyonizasyon yoluyla desalinasyonun şematik gösterimi. 21
Şekil 2.6:	Birinci, ikinci ve üçüncü nesil elektro-kimyasal desalinasyon yöntemlerinin zaman çizelgesi ve çalışma prensibi. 22
Şekil 2.7:	Farklı desalinasyon yöntemlerinin desalinasyon bataryalarıyla karşılaştırılması. 23
Şekil 2.8:	9,10-antrakininin şematik gösterimi. 27
Şekil 3.1:	a) 2-hücreli swagelok şematik gösterimi, b) 3-hücreli t tipi swagelok şematik gösterimi, c) pH metre cihazı, d) İletkenlik cihazı. 35
Şekil 3.2:	Elektrot hazırlık adımları. 38
Şekil 4.1:	a) 9,10-AQ'a ait, b) KB iletken karbonun'a ait SEM görüntüleri c) Bilyalı değirmen işleminden sonra ticari 9,10-AQ ve KB'ye ait farklı yakınlıktaki SEM görüntüleri. 41
Şekil 4.2:	Ball mill işlemi sonrası a) 9,10-AQ, b) KB ve c) AQ/KB ait XRD çizimleri. 42
Şekil 4.3:	Farklı tuzlarla hazırlanan, a) Na_2SO_4 , b) NaCl , c) Li_2SO_4 d) LiCl e) ZnSO_4 , f) ZnCl_2 elektrolitlerin CV grafikleri. 47
Şekil 4.4:	a) %25 AQ / %65 KB / %10 PTFE elektrot ile ZnSO_4 ortamında 0,1–1,2 V aralığında çevrim performansı, b) Voltaj aralığı 0,1–1,0 V'a düşürüldüğünde kapasite değişimi, c) PTFE oranı %20'ye çıkarıldığında kapasite ve çevrim kararlılığı üzerindeki etkisi. 49
Şekil 4.5:	a) %50 AQ'lu yapının çevrim kararlılığı ve kapasitesi, b) %75 AQ'lu elektrotun düşük karbonla performansı. 51
Şekil 4.6:	a) Na_2SO_4 ile %50 AQ'lu elektrotun performansı, b) Aynı elektrotla Li_2SO_4 sonuçları, c) MnSO_4 ile test sonuçları. 53
Şekil 4.7:	a) 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, b) 1 M MgSO_4 , c) 0,5 M K_2SO_4 , d) 1 M H_2SO_4 , çevrim sonuçları. 55
Şekil 4.8:	a) 1 M ZnSO_4 b) 1 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, c) 0,5 M ZnCl_2 çevrim sonuçları. 56
Şekil 4.9:	a) pH 1,62'de çevrim dayanımı, b) pH 1,83'te kapasite ve kararlılık, c) pH 2,00'de performans profili, d) pH 4,00 asidik ortamda. 58
Şekil 4.10:	a) pH 5,76 ortamda, b) pH 6,00 ortamda çevrim sonuçları. 59

Şekil 4.11:	1 C akım hızlarında a) doğal deniz suyuna ait (0,1–1 V) voltaj profili, b) (0,1–1 V) aralığındaki kapasite – çevrim sayısı grafiği c) Doğal deniz suyunda (0,2–1 V) voltaj profili d) (0,2–1 V) aralığındaki kapasite – çevrim sayısı grafiği.	60
Şekil 4.12:	1 C akım hızlarında sentetik deniz suyunda a) 0,1–1,0 V çevrim sonuçları, b) kapasiteye karşın çevrim sayısı grafiği c) 0,2–1,0 V çevrim sonuçları.	61
Şekil 4.13:	0.5 C akım hızlarında a) doğal deniz suyunda 0,2–1,0 V voltaj profili b) kapasiteye karşın çevrim sayısı grafiği c) sentetik deniz suyunda 0,2–1,0 V voltaj profili, d) kapasiteye karşın çevrim sayısı grafiği.	62
Şekil 4.14:	a) doğal deniz suyunda 0,2–1 V, b) sentetik deniz suyunda 0,2–1 V çevrim sonuçları.	63
Şekil 4.15:	a) ZnSO_4 , 1 C, 0,1–1 V: pH–gerilim–zaman eğrisi, b) ZnSO_4 , 0,2–1 V: pH değişimi, c) 0,5 C test: çevrimde pH–gerilim ilişkisi.	65
Şekil 4.16:	a) Sentetik deniz suyu, 0,2–1 V: pH–gerilim–zaman ilişkisi, b) Doğal deniz suyu, 0,2–1 V: pH değişim eğrisi.	66
Şekil 4.17:	a) Doğal deniz suyunda b) Sentetik deniz suyunda iletkenlik-konsantrasyon grafiği.	67
Şekil 4.18:	a) Doğal deniz suyunda 1C’de iletkenlik değişimi b) Doğal deniz suyunda 0,5 C’de iletkenlik değişimi c) Sentetik deniz suyunda 1 C’de iletkenlik değişimi d) Sentetik deniz suyunda 0,5 C’de iletkenlik değişimi.	69

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Birincil ve ikincil pillerin özellikleri bakımından karşılaştırılması.	11
Tablo 2.2: Doğal ve sentetik deniz suyu element konsantrasyonları.	43
Tablo 2.3: Kullanılan elektolitler ve iletkenlik-pH değerleri.	45



1. GİRİŞ

Günümüzde hızlı nüfus artışı, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin yaygınlaşması, yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının aşırı kullanımı ile küresel ve ekonomik dinamikler, tatlı suya olan talebin giderek artmasına neden olmaktadır. Özellikle iklim değişikliğine bağlı çevresel sorunların derinleşmesiyle, enerji sektöründe yenilenebilir kaynaklar olan rüzgar ve güneş enerjisi gibi alternatiflere geçiş için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Enerji, temel anlamıyla iş yapabilme kapasitesi olarak tanımlanmakta olup; elektrik, mekanik, kimyasal, termal ve nükleer gibi farklı formlarda bulunmakta ve bir biçimden diğerine dönüşebilmektedir. Enerji kaynakları, yenilenebilir ve yenilenemez olarak iki ana kategoriye ayrılmakta; yenilenebilir enerji üretimi ise iklim, güneş ışıınımı ve hava koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu doğrultuda, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin etkin biçimde depolanması, enerji arz güvenliği ve sürekliliği açısından kritik öneme sahiptir [1].

Elektrik enerjisinin depolanması için geliştirilen yöntemler arasında, kimyasal enerjiye dönüştürerek depolama sağlayan şarj edilebilir piller öne çıkmaktadır. Bu piller, pozitif ve negatif elektrotlar arasında gerçekleşen redoks reaksiyonlarıyla çalışmakta olup, iyonların elektrotlar arasında hareketi ve elektronların harici devre üzerinden akışıyla enerji depolama ve boşaltma süreçlerini gerçekleştirmektedir. Şarj edilebilir pillerde, kimyasal reaksiyonlar tersinir nitelikte olup, harici bir güç kaynağıyla yeniden şarj edilebilmektedir.

İklim ve nüfus artışında yaşanan bu kaygılar, artan su talebi ve kısıtlı tatlı su kaynakları göz önüne alındığında, özellikle tuzlu sulardan iyonların uzaklaştırılması amacıyla çeşitli arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Osmotik prensipler temelinde çalışan ileri osmoz (FO), ters osmoz (RO), mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nano-filtrasyon gibi membran bazlı prosesler yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak, endüstride en yaygın uygulama alanına sahip ters osmoz prosesi, yüksek basınç gerektirmesi nedeniyle enerji tüketiminin fazla olması ve seçici membranların tıkanma problemi sebebiyle ekonomik ve operasyonel sınırlamalara sahiptir [2]. Buna karşın, ileri osmoz prosesi (FO), düşük sıcaklıklarda doğal osmotik basınca dayanan potansiyel bir yöntem olarak görülmekle birlikte, uygun ve etkin bir çekme maddesinin bulunmaması nedeniyle

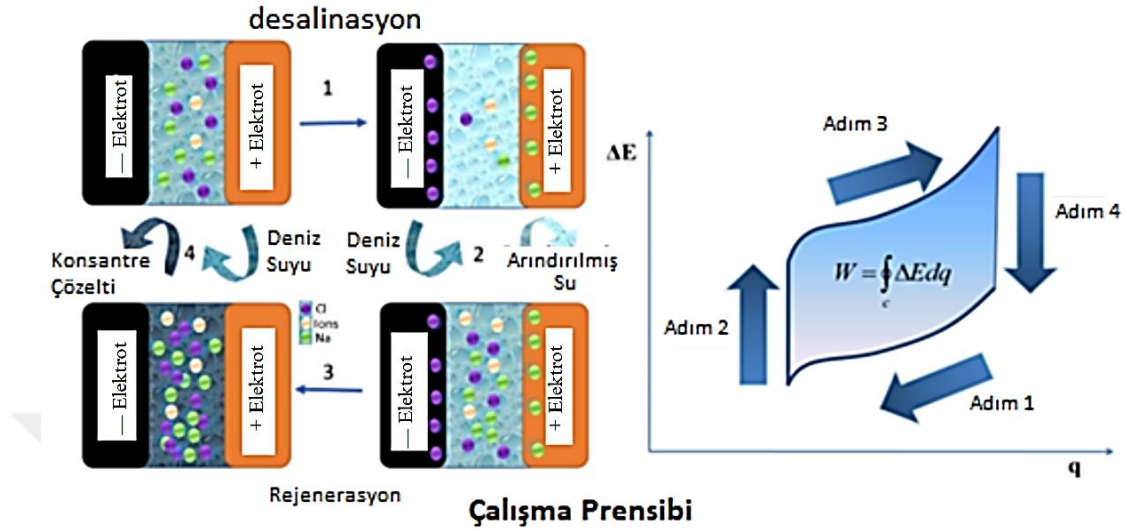
endüstriyel uygulamalarda sınırlamalara sahiptir. Bu noktada, yukarıda belirtilen kısıtlamalara alternatif olarak, şarj edilebilir pil prensibine dayalı kapasitif deiyonizasyon (CDI) teknolojisi, tuzlu sulardaki iyonların elektrokimyasal yöntemlerle uzaklaştırılmasına yönelik umut vadeden bir yaklaşımdır (**Şekil 1.1**). CDI, enerji verimliliği, düşük işletme maliyeti ve membran tıkanma problemlerinin olmaması gibi avantajları nedeniyle su arıtımında önemli bir potansiyel taşımaktadır [3].

Özellikle düşük tuzluluk seviyesine (<10 g/L) sahip sularda, CDI sistemleri enerji verimliliği ve sistem sadeliği açısından önemli avantajlar sunmaktadır. CDI sistemleri, iki gözenekli elektrot arasında uygulanan düşük gerilimli bir elektrik alan sayesinde, su içerisindeki iyonların elektrot yüzeylerine elektrostatik olarak adsorbe edilmesi prensibine dayanmaktadır [3]. Geleneksel elektrot malzemeleri genellikle yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon gibi iletken bileşiklerden oluşurken, son yıllarda iyon seçiciliği ve kapasitenin artırılması amacıyla redoks-aktif organik bileşikler (örneğin 9,10-AQ), karbon nanotüpler ve grafen türevleri gibi gelişmiş malzemelerin kullanımı araştırmalarda ön plana çıkmıştır [4].

Enerji ve su ilişkisinin sürdürülebilirliğini artırmak amacıyla geliştirilen desalinasyon bataryaları ise, geleneksel CDI sistemlerinden farklı olarak, iyonların hareketi sırasında enerji depolama veya geri kazanım süreçlerini entegre etmektedir. Bu hibrit sistemler, eş zamanlı olarak hem suyun tuzdan arındırılmasını hem de elektriksel enerjinin depolanmasını sağlayarak çift işlevli bir yaklaşım sunmaktadır [5]. Özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarıyla entegrasyonu hedeflenen bu bataryalar, gün içinde güneş veya rüzgar enerjisinden elde edilen fazla enerjiyi kullanarak su arıtımı yapabilir ve gerektiğinde bu enerjiyi geri kazanabilir. Enerji tüketimi açısından membransız CDI sistemleri $0,2-1,2$ kWh/m³ aralığında düşük değerlerde enerji kullanımı sağlayabilmekte, bu da ters osmoz gibi geleneksel yöntemlere kıyasla daha ekonomik bir çözüm sunmaktadır [6].

CDI ve desalinasyon bataryalarının gelişimi, elektrot tasarımı, iyon seçiciliği, sistem ölçeklenebilirliği ve dayanıklılık gibi temel parametrelerin optimize edilmesine bağlıdır. Özellikle iyonlara özgü seçicilik kazandırılmış elektrotlar sayesinde, sadece sodyum ya da kalsiyum gibi belirli iyonların hedeflenmesi mümkün hale gelmekte ve bu durum uygulamaların içme suyu arıtımı dışındaki özel endüstriyel süreçlere de genişletilmesine olanak sağlamaktadır [7]. Bu açıdan, CDI ve desalinasyon bataryaları

sadece teknolojik gelişmeler açısından değil, ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik bakımından da önemli fırsatlar sunmaktadır.



Şekil 1.1: Desalinasyon bataryalarının çalışma prensibi.

Bu tez çalışmasında, desalinasyon bataryaları ve CDI uygulamaları için organik elektrot malzemesi geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında, farklı malzeme oranlarının ve çeşitli elektrolitlerin iyonsuzlaştırma performansı üzerindeki etkileri araştırılmış, ayrıca geliştirilen malzemenin doğal ve sentetik deniz suyundaki performansı incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışmasının temel amacı, CDI ve desalinasyon bataryaları gibi elektrokimyasal iyon giderim teknolojilerinde kullanılmak üzere, organik bileşik temelli elektrot malzemesi geliştirmektir. Özellikle su arıtımı, deniz suyunun tuzdan arındırılması ve enerji-su etkileşimi gibi alanlarda artan sürdürülebilir malzeme ihtiyacına yanıt olarak, bu çalışmada redoks özellikleri ile öne çıkan 9,10-antrakinon (9,10-AQ) esaslı ticari bir bileşik kullanılarak elektrotlar hazırlanmış ve kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir.

AQ, konjuge π -elektron yapısı ve tersinir redoks dönüşümleri sayesinde elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde aktif materyal olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışma kapsamında, AQ organik bileşiği, yüksek yüzey

alanına sahip iletken karbon malzemesi (Ketjen siyahı, KB), bağlayıcı olarak politetrafloroetilen (PTFE) belirli oranlarda karıştırılarak kompozit elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrot üretimi, homojen karışım sağlamak amacıyla bilyalı öğütücü (ball-mill) ile gerçekleştirilmiş, ardından bu elektrotlar farklı tuzlarla hazırlanan elektrolitler (ZnSO_4 , Na_2SO_4 , ZnCl_2 , MnSO_4 , Li_2SO_4) ile birlikte elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur.

Yapısal karakterizasyon için XRD yöntemi kullanılmış, AQ ve karbon bileşenlerine ait karakteristik piklerin varlığı ile kristalin yapı dağılımları analiz edilmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elektrot yüzey morfolojisi ve gözenek yapısı incelenmiştir. Elektrokimyasal performans değerlendirmeleri ise dönüşümlü voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj (GCD) yöntemleriyle yapılmış; özgül kapasiteleri, Kolombik verimleri ve çalışma voltaj aralıkları kıyaslanmıştır. Özellikle CDI hücresinde uygulanan voltaj değerlerinin suyun parçalanma voltaj aralığının (1,23 V) altında tutulması, suyun elektrolizinin önlenmesi ve bu şekilde enerji verimliliğinin korunması hedeflenmiştir [8]. Desalinasyon testlerinde ise, hazırlanan AQ elektrotlarının iyon giderim performansları, sentetik ve doğal deniz suyunun da elektrolit olarak kullanıldığı, şarj-deşarj çevrimleri boyunca anlık alınan pH ölçümleriyle ve iletkenlik ölçümleriyle desteklenmiştir. Ayrıca, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) yöntemi kullanılarak, hem sentetik hem de doğal deniz sularında bulunan iyonların derişimleri belirlenmiş; sistemin iyon seçiciliği ve tuz giderim potansiyeli analiz edilmiştir.

Bu tez çalışması, konvansiyonel aktif karbon temelli elektrot sistemlerine alternatif olarak, çevre dostu, kimyasal işlevselliğe sahip ve elektrokimyasal açıdan aktif organik materyallerin kullanımıyla CDI ve desalinasyon bataryalarının performansını artırmayı amaçlamaktadır. Ayrıca, enerji-su dengesine yönelik yenilikçi yaklaşımların geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Elde edilen bulgular, sürdürülebilir su arıtımı teknolojileri ve organik elektrot malzemeleri üzerine yapılacak ileri araştırmalar için sağlam bir temel oluşturmaktadır.

2. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ VE KAPASİTİF DEİYONİZASYON (CDI)

2.1. Bataryalar

Bataryalar, enerjiyi kimyasal formda depolayıp ihtiyaç halinde elektrik enerjisine dönüştüren cihazlar olarak modern teknolojiye vazgeçilmez bir rol üstlenmektedir. Günümüzde enerjiye olan talebin artışı, teknolojik gelişmelerle birlikte bataryaların önemini daha da artırmıştır. Taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli araçlar, yenilenebilir enerji sistemleri, tıbbi cihazlar ve savunma sanayii gibi birçok sektörde bataryalar vazgeçilmez bir rol oynamaktadır. Bu sistemler yalnızca enerji depolama ile sınırlı kalmayıp, enerji dönüşümünde sürdürülebilirlik ve verimlilik açısından da kilit çözümler sunmaktadır [9].

Batarya teknolojilerinin gelişimi, Alessandro Volta'nın 1800 yılında voltaik pili icat etmesiyle başlamış ve bu buluş enerji depolama alanında bir dönüm noktası olmuştur. Zamanla geliştirilen nikel-kadmiyum (NiCd), kurşun-asit, lityum-iyon (Li-ion) ve nikel-metal hidrit (NiMH) gibi çeşitli batarya türleri, farklı uygulamalara yönelik çözümler sunmuştur [10]. Özellikle lityum-iyon bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve taşınabilirliği sayesinde birçok endüstride öne çıkan bir teknoloji haline gelmiştir [11].

Günümüzde bataryalar, yalnızca bireysel kullanım alanlarında değil, aynı zamanda enerji altyapılarının dönüşümünde de belirleyici bir rol oynamaktadır. Güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının artan kullanımı, bu sistemlerin doğası gereği süreksiz olması nedeniyle enerji depolama çözümlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Güçlü ve güvenilir batarya sistemleri, bu kaynaklardan elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanmasını ve ihtiyaç anında kullanılmasını sağlayarak enerji dönüşüm süreçlerini daha sürdürülebilir ve istikrarlı hale getirmektedir [12].

Özellikle elektrikli araç (EV) teknolojilerinin hızla yaygınlaşması, batarya sistemlerine olan yatırım ve araştırmaları ivmelendirmiştir. Elektrikli araçlarda kullanılan bataryaların enerji yoğunluğunu artırmak, şarj sürelerini azaltmak ve maliyetlerini düşürmek üzere yürütülen çalışmalar, bu sektörün büyümesine doğrudan

katkı sağlamaktadır [13]. Ayrıca, batarya sistemlerinin çevresel etkilerini azaltmak ve geri dönüştürülebilirliğini artırmak, sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır [14].

Batarya teknolojileri, sürdürülebilir kalkınma hedeflerine ulaşma ve iklim değişikliği ile mücadele etme açısından da stratejik bir konumdadır. Fosil yakıtların sınırlı kaynaklar olması ve çevresel zararları, yenilenebilir enerji sistemlerinin önünü açarken, bu sistemlerin etkili çalışabilmesi için uygun enerji depolama çözümlerine olan gereksinimi artırmaktadır. Bu doğrultuda, daha verimli, uzun ömürlü, güvenli ve ekonomik batarya teknolojilerinin geliştirilmesi, enerji geçiş süreçlerinin başarısı açısından kritik önemdedir [15]. Bataryalar, sadece enerji depolama araçları olarak değil, aynı zamanda enerji üretimi ve tüketimini daha sürdürülebilir hale getiren stratejik teknolojiler olarak da değerlendirilmektedir. Gelecekte geliştirilecek çevre dostu, ekonomik ve yüksek performanslı batarya teknolojileri, yalnızca teknolojik ilerlemeye değil; aynı zamanda küresel ölçekte karşı karşıya kalınan enerji ve çevre sorunlarının çözümüne de katkı sağlayacaktır [16].

2.1.1. Bataryaların Temel Kavramları ve Teknolojileri

Bataryalar, kimyasal enerjiye dönüşebilen elektriksel enerjiyi depolayabilen sistemlerdir. Bu enerji depolama cihazları, elektrokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla enerji biriktirir ve gerektiğinde bu enerjiyi elektrik formunda serbest bırakır. Bataryaların temel yapı taşları elektrotlar, elektrolit ve separatör gibi bileşenlerden oluşur. Elektrotlar, enerji depolama ve serbest bırakma işlemlerinde kimyasal değişimler gerçekleştirirken, elektrolitler iyonların elektrotlar arasında hareketini sağlamak için gereklidir. Separatör ise elektrotlar arasında kısa devreyi önleyen bir bileşendir [9].

Bataryalar, elektrikli cihazlarda yüksek enerji verimliliği ve taşıma kolaylığı sağlamak için kullanılır. Farklı batarya türleri, kullanılan kimyasal maddelere göre çeşitlenmiştir ve her bir tür, özel kullanım alanları için avantajlar sunmaktadır. Batarya türleri arasında lityum-iyon, sodyum-iyon, kurşun-asit ve alkalın bataryalar gibi çok sayıda seçenek bulunur [17]. Bataryalar genel olarak, şarj edilemeyen (birincil) bataryalar ve şarj edilebilen (ikincil) bataryalar olarak iki ana gruba ayrılırlar. Bölüm 2.1.2 ve 2.1.3'te ayrıntılı olarak yer verilmektedir.

2.1.2. Şarj Edilemez (Birincil) Bataryalar

Şarj edilemeyen bataryalar, enerji depoladıktan sonra kimyasal reaksiyonları geri döndürülemediği için yalnızca tek bir kullanım sunan pil türleridir. Bu kategori altında en yaygın olarak alkalın (Zn/MnO_2), çinko-karbon (Zn/C) ve birincil lityum (Li/CF_x veya Li/SOCl_2) bataryalar bulunmaktadır [18]. Alkalın bataryalarda anotta çinko (Zn), katotta ise mangan dioksit (MnO_2) kullanılır; deşarj sırasında $\text{Zn} + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ reaksiyonu gerçekleşir ve yaklaşık 1,5 V nominal gerilim elde edilir [9]. Çinko-karbon bataryalar da benzer redoks mekanizmasına dayanmakla birlikte, elektrolit olarak NH_4Cl veya ZnCl_2 içeren asidik solüsyon kullanmaları, maliyetlerini düşürmelerine rağmen enerji yoğunluklarının alkalın bataryalara göre daha düşük olmasına yol açar [19].

Birincil lityum bataryalar ise anotta saf lityum (Li), katotta ise klorosulfon (SOCl_2), florit (CF_x) veya mangan dioksit gibi malzemeler içerir. Li/SOCl_2 sistemleri 3.6–3.7 V civarında daha yüksek bir gerilim sunar ve $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gibi düşük sıcaklıklarda bile çalışabilir; bu özellikleri, uzay donanımları, savunma uygulamaları ve medikal cihazlar için kritik hale getirir [17]. Li/CF_x bataryalar ise yaklaşık 3 V nominal gerilime sahip olup, yaklaşık 250–300 Wh/kg özgül enerji sunarak uzun raf ömrü ve düşük kendi kendine deşarj oranları ile dikkat çeker [20].

Şarj edilemeyen bataryaların başlıca avantajları arasında düşük üretim maliyeti, uzun raf ömrü (özellikle lityum-bazlı birincil pillerde 10 yıla kadar) ve geniş sıcaklık aralığında güvenilir performans sergileme yeteneği sayılabilir [21]. Özellikle acil durum kitleri, uzaktan kumandalı cihazlar, kitle iletişim cihazları, medikal ekipmanlar (örneğin defibrilatör ve sensörler) ile uzay ve savunma sanayii uygulamalarında tek kullanımlık pillerin tercih edilmesinin nedeni budur. Bununla birlikte, atık yönetimi ve çevreye olan olumsuz etkiler birincil bataryalarda dikkat edilmesi gereken hususlardır; özellikle cıva, kurşun veya kadmiyum içeren eski tip piller toksik atık oluşturabilir [22]. Günümüzde, tek kullanımlık bataryaların çevrimsel ekonomiye uygun geri dönüşüm süreçleri ve daha çevreci malzemelerle geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır [23].

2.1.3. Şarj Edilebilir (İkincil) Bataryalar

Şarj edilebilir bataryalar, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek tekrar tekrar şarj edilebilen ve yeniden kullanılabilen elektrokimyasal sistemlerdir. Bu bataryalar, taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara ve yenilenebilir enerji depolama çözümlerine kadar geniş bir uygulama alanında kritik bir işlev üstlenir. En yaygın şarj edilebilir batarya türleri arasında lityum-iyon, sodyum-iyon, kurşun-asit ve nikel-metal hidrit (Ni-MH) sistemleri yer alır. Lityum-iyon bataryalar, 150–250 Wh/kg aralığındaki özgül enerji değerleri sayesinde hafiflik ve yüksek güç sağlama kapasitesi sunarak akıllı telefonlardan dizüstü bilgisayarlara ve elektrikli taşıtlara kadar çeşitli alanlarda tercih edilmektedir [10,11].

Şarj edilebilir bataryaların temel çalışma prensibi, anot ve katot malzemeleri arasındaki redoks reaksiyonlarına dayanmaktadır. Deşarj sırasında, anot üzerinde oksidasyon meydana gelir; serbest kalan elektronlar harici devre boyunca katoda iletilirken, pozitif yüklü iyonlar elektrolit aracılığıyla anot yüzeyinden katoda geçer. Şarj işlemi ise bu reaksiyonları tersine çevirir ve elektrik enerjisinin kimyasal enerji olarak depolanmasını sağlar [23]. Lityum-iyon bataryalarda, grafit anotun lityum iyonlarını interkalasyonu ve katot malzemesi olarak LiCoO_2 veya LiFePO_4 kullanılması, hem enerji yoğunluğunu hem de çevrim ömrünü doğrudan etkileyen başlıca faktörlerdendir [24].

Lityum-iyon pil teknolojisinin en belirgin avantajı, birim kütle başına sağladığı yüksek özgül enerji (150–250 Wh/kg) ve bu sayede elde edilen düşük ağırlıktır [11]. Bu özellik, mobil cihazlarda uzun bekleme süreleri, elektrikli araçlarda geniş menziller ve enerji şebekesi destekleme sistemlerinde esnek depolama imkânları sunmaktadır. Örneğin, otomotiv sektöründe menzili uzatarak elektrikli araçların şarj altyapısı üzerindeki baskıyı azaltmak; yenilenebilir enerji santrallerinde ise güneş ve rüzgâr kaynaklı güç dalgalanmalarını dengelemek, lityum-iyon bataryaların sağladığı performans sayesinde mümkün olmaktadır [9]. Buna karşılık, lityum-iyon bataryaları hâlen termal kaçak riski, kobalt gibi kritik ve sınırlı hammadde bağımlılığı ile geri dönüşüm maliyetleri gibi konular sınırlamaktadır [10]; bu sebeple ileri malzeme yaklaşımlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Güvenlik ve sürdürülebilirlik açılarından ortaya çıkan eksiklikleri gidermek amacıyla katı hâl elektrolitli (solid-state) sistemler ve organik bazlı elektrot malzemeleri

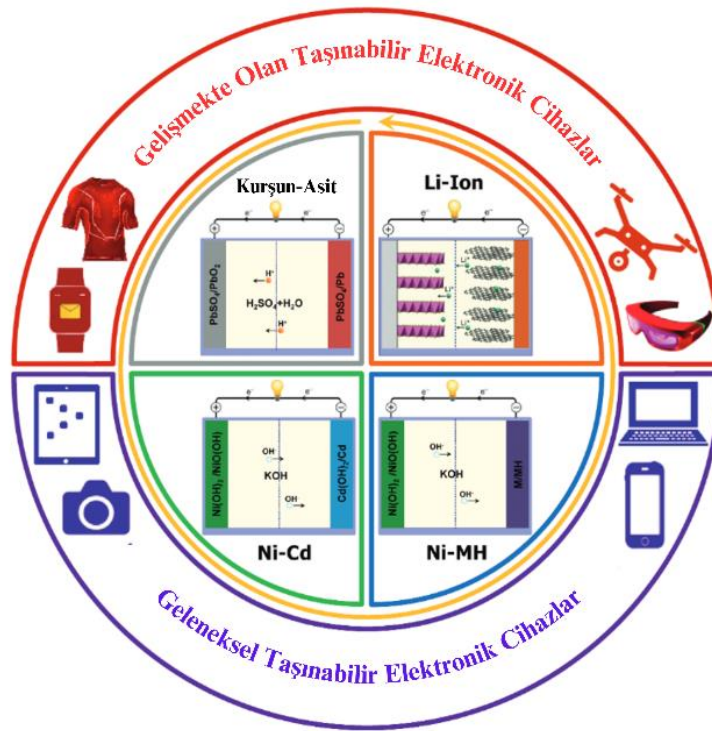
geliştirilmiştir. Katı hâl elektrolitler, sıvı elektrolitlerdeki yanıcı çözücülerini ortadan kaldırarak termal kararlılığı artırmakta ve iç kısa devre riskini en aza indirmektedir [25]. Organik elektrot malzemeleri ise karbon temelli yapıları sayesinde düşük maliyet, esnek tasarım imkânı ve biyolojik olarak parçalanabilme potansiyeli sunarak çevresel avantaj sağlamaktadır; örnek olarak, kinon türevleri ve polianilin gibi bileşikler yüksek çevrim dayanıklılığıyla dikkat çekmektedir [26]. Elektrolit formülasyonlarında ise iyonik sıvı katkıları ve seramik kompozitler kullanılarak geniş bir sıcaklık aralığında yüksek iyon iletkenliği elde edilmekte ve çalışma güvenilirliği artırılmaktadır [27].

Elektrot tasarımında nano-ölçekli düzenlemeler, bataryaların verimliliğine doğrudan katkıda bulunmaktadır. Silikon nanotel filamentleri anod olarak kullanıldığında, geleneksel grafit anoda kıyasla teorik özgül kapasitenin yaklaşık on katına ulaşmakta ve döngüsel dayanıklılıkta önemli bir artış gözlemlenmektedir [28]. Katot bileşiklerinde ise NMC (LiNiMnCoO_2) gibi çok katmanlı yapılar kullanılmak suretiyle, kristal faz stabilitesi iyileştirilmekte; yüksek voltajda yapısal bozulma en aza indirilerek uzun döngü ömrü sağlanmaktadır [29]. Elektrikli araç pazarının hızlı şarj taleplerine yanıt verebilmek adına elektrot yüzeylerinde grafen bazlı iletken kaplamalar tercih edilmekte ve elektrolit formülasyonlarına eklenen iyonik katkıları sayesinde 10–15 dakikada % 80 doluluğa ulaşan bataryalar tasarlanmaktadır [29]. Ayrıca, anot ve katot malzemelerindeki mekanik dayanım artışı, mikroçatlak oluşumunu engelleyerek uzun ömürlü döngüler sunmaktadır.

Geleceğe yönelik araştırmalar, lityum-sülfür, sodyum-iyon ve tamamen organik bileşenlere dayalı batarya sistemlerine odaklanmaktadır. Lityum-sülfür piller, teorik olarak 1675 mAh/g özgül kapasiteye ulaşabilmekte ve sülfür katot sayesinde birim ağırlık başına enerji yoğunluğunu önemli ölçüde artırma potansiyeli taşımaktadır [30]. Sodyum-iyon pil sistemleri ise, lityum temelli maliyet ve kıtlık sorunlarını hafifleterek daha yaygın hammadde erişimi sunmaktadır. Katot malzemesi olarak $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) ve anot olarak sert karbon (hard carbon, HC) kullanılan sistemler, hem yüksek çevrim kararlılığı hem de uygun potansiyel penceresi sayesinde ticari ölçekli uygulamalara yaklaşan prototipler olarak öne çıkmaktadır [31]. Tamamen organik elektrot malzemelerine dayalı bataryalar da biyo-kaynaklı hammadde kullanımı ve kolay geri dönüşüm imkânı nedeniyle çevresel sürdürülebilirlik açısından avantajlıdır [32]. Bu yeni nesil batarya teknolojilerinin geliştirilmesi, hem enerji yoğunluğunu

artırmayı hem de maliyet ve çevresel sürdürülebilirlik kriterlerini iyileştirmeyi amaçlayan çok disiplinli bir çalışma gerektirmektedir.

Günümüzde taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara kadar birçok alanda şarj edilebilir piller yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlerden yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, güvenlik ve hızlı şarj gibi performans özellikleri beklenmektedir. Özellikle lityum-iyon piller, bu gereksinimleri karşılayarak öne çıkmaktadır. **Şekil 2.1**'de şarj edilebilir pil teknolojilerinin taşınabilir uygulamalardaki başlıca kullanım alanlarını şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.1: Şarj edilebilir pillerin taşınabilir uygulamalarının şematik gösterimi [33].

Birincil (şarj edilemeyen) ve ikincil (şarj edilebilir) piller, kullanım amaçları ve elektrokimyasal özellikleri açısından farklılık gösterir. Enerji yoğunluğu, çevrim ömrü ve maliyet gibi parametreler her iki pil türü arasında karşılaştırma yapılmasını sağlar. **Tablo 2.1**'de, bu iki pil türünün temel özellikler açısından karşılaştırmalı bir değerlendirmesini sunmaktadır.

Tablo 2.1: Birincil ve ikincil pillerin özellikleri bakımından karşılaştırılması [34].

Özellik	Şarj Edilemez Piller	Şarj Edilebilir Piller
Döngü Ömrü	Tek kullanımlık	Yüzlerce - binlerce kez
Enerji Yoğunluğu	Genellikle daha yüksek	Yüksektir ancak kullanımda azalabilir
Maliyet	Düşük ilk maliyet	Uzun vadede daha ekonomik
Kullanım Alanı	Düşük güçlü cihazlar (kumandalar, saatler)	Yüksek güçlü cihazlar (telefonlar, elektrikli araçlar)
Şarj/Deşarj Süreci	Şarj edilemez	Defalarca şarj edilebilir
Çevresel Etki	Atık yönetimi gerektirir	Geri dönüştürülebilir, daha sürdürülebilir

2.1.4. Batarya Teknolojisinin Evrimi

Son yıllarda batarya teknolojisi büyük bir ilerleme kaydetmiştir ve daha verimli, uzun ömürlü, çevre dostu ve dayanıklı sistemler geliştirilmiştir. Özellikle lityum-iyon bataryalar gibi modern bataryalar, taşınabilir cihazlar ve elektrikli araçlar gibi alanlarda büyük bir öneme sahiptir. Bu bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu sağlayan lityum-iyon teknolojisi sayesinde daha uzun süre enerji sağlayabilir ve hızlı şarj edilebilirler. CDI gibi yeni batarya teknolojileri de, enerji depolama ile suyun tuzdan arındırılması gibi birçok uygulama alanında umut vadetmektedir [35].

Bataryaların performansı, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, yaşam döngüsü ve verimlilik gibi bir dizi parametreye göre değerlendirilir. Enerji yoğunluğu, bataryanın birim kütle ya da hacim başına depoladığı enerji miktarını belirtirken, güç yoğunluğu, bataryanın kısa sürede sağlayabileceği güç miktarını ifade eder. Bu iki parametre, bataryanın ne kadar verimli olduğunu ve ne kadar enerji sağlayabileceğini belirler. Bataryaların verimliliği, uzun kullanım ömrü ve hızlı şarj edilme kapasitesine sahip sistemler geliştirilerek arttırılmaktadır [36].

2.2. Desalinasyon Bataryaları

Tatlı su kaynaklarının giderek tükenmesi ve temiz suya olan talebin artması, günümüzde su arıtma teknolojilerine olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Sanayileşme, kentleşme ve iklim değişikliği kaynaklı su kıtlığı, özellikle deniz suyu

ve tuzlu yer altı sularının arıtılmasını gerekli kılmaktadır. Bu bağlamda, geleneksel desalinasyon yöntemleri (örneğin ters ozmoz ve termal distilasyon) yaygın olarak kullanılmakla birlikte yüksek enerji tüketimi, maliyet ve çevresel etkiler gibi önemli sınırlamalara sahiptir. Dolayısıyla, daha az enerji gerektiren, ekonomik ve sürdürülebilir alternatif arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi hem bilimsel hem de endüstriyel açıdan kritik bir gereksinim haline gelmiştir.

Bu doğrultuda, elektrokimyasal prensiplere dayanan iyon giderim teknolojileri son yıllarda dikkat çekici bir gelişim göstermektedir. Elektrosorpsiyon, tersinir elektroredoks reaksiyonları ve elektrokataliz gibi süreçlere dayanan sistemler, yüksek verimlilikleri ve düşük enerji ihtiyaçları nedeniyle umut vadeden alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Bu teknolojiler arasında yer alan CDI yöntemi, düşük voltaj aralığında çalışabilmesi, döngüsel kullanıma uygunluğu ve enerji verimliliği gibi avantajları sayesinde sürdürülebilir su arıtma sistemleri açısından büyük potansiyele sahiptir. CDI teknolojisinde iyonlar, elektriksel yük uygulandığında elektrotların yüzeyinde adsorplanır, ters yük uygulandığında ise çözeltiye geri salınarak elektrotlar rejenerasyon sürecine girer. Bu sayede hem iyon giderimi sağlanır hem de elektrotların yeniden kullanımı mümkün olur.

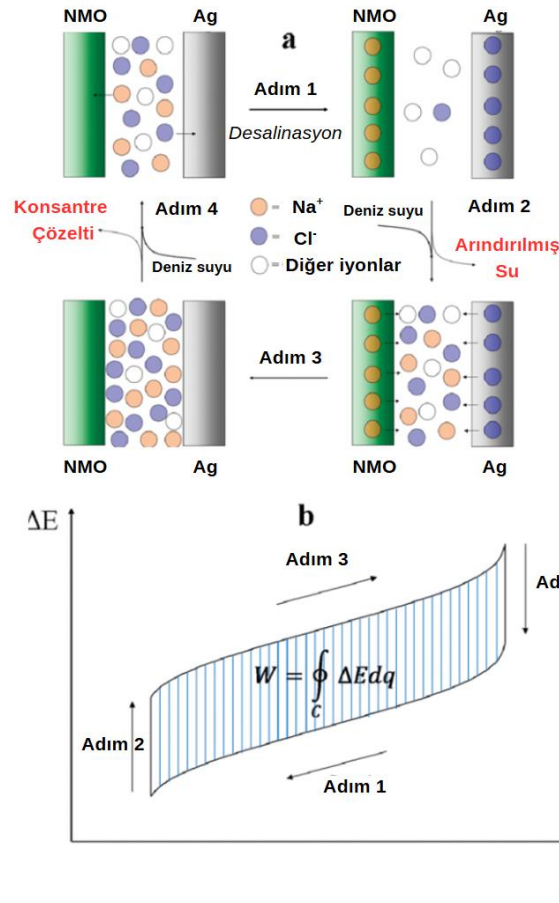
Geliştirilen desalinasyon sistemlerinde kullanılan elektrot malzemeleri, sistemin genel performansını doğrudan etkileyen temel bileşenlerden biridir. Bu bağlamda, son yıllarda çevre dostu, sürdürülebilir ve bol bulunabilir özellikleri sayesinde organik temelli elektrot malzemeleri üzerine yoğunlaşmıştır. Özellikle, 9,10-AQ gibi redoks özellikleri belirgin olan bileşikler, enerji depolama ve iyon tutma kapasitesi açısından öne çıkmaktadır. Organik moleküllerin redoks aktifliği, suyun parçalanma voltaj aralığı altında çalışmayı mümkün kılarak CDI sürecinde yüksek kolombik verim ve uzun döngü ömrü sağlamaktadır. [37].

Bir tuzdan arındırma pili temel olarak bir Na depolama elektrodu, bir Cl^- depolama elektrodu ve bir tuzlu su elektrolitinden oluşur. Na depolama elektrodunun potansiyeli Cl^- depolama elektrodunun potansiyelinden düşük olduğunda, tuzdan arındırma pili şarj işlemi sırasında tuzdan arındırma gerçekleştirir, elektrot rejenere edilir ve ilgili deşarj işlemi yoluyla enerji geri kazanılır. Tuzdan arındırma bataryası terimi ilk kez 2010 yılında Pasta ve ekibi tarafından kullanılmıştır [38]. Bu tuzdan arındırma bataryası CDI tekniğine benzer şekilde çalışır, ancak yükün elektriksel çift katmanda yani elektrot yüzeyinde depolanması yerine iyonların kimyasal bağlarda veya

gözenekli yapılarda tutulması olarak açıklanır. Tuzdan arındırma bataryalarının elektrotları, CDI tekniğinde kullanılan elektrotlar gibi daha düşük kendi kendine deşarj kapasitelerine ve daha yüksek spesifik kapasiteye sahip olmalıdır. Bu tuzdan arındırma pili, sodyum iyonunun yapıya girmesine izin veren bir çalışma elektrodu ve Cl^- , SO_4^{2-} gibi negatif iyonları yakalayan bir anyonik elektrottan oluşur.

Dört aşamalı bir şarj/deşarj işlemi olan tuzdan arındırma süreci, bu elektrotların iyonları yakaladığı ve serbest bıraktığı bir döngü ile sona erer. Tuzlu suyu iyonlarından arındırır ve tatlı suya dönüştürür. **Şekil 2.2 a'**'da gösterilen ilk adımda, tam yüklü durumda mobil sodyum veya klorür iyonları içermeyen elektrotlar deniz suyuna daldırılır. Ardından, Na^+ Cl^- gibi iyonları çözeltiden uzaklaştırmak için sabit bir akım uygulanır (Adım 1). Uygulanan sabit akımın ardından ikinci adıma geçilir. İkinci adımda, elektrolitteki iyonlar elektrotlar üzerinde depolanan su çözeltisinden uzaklaştırılır ve başlangıçta olduğu gibi bir deniz suyu ile değiştirilir. Elektrotlar daha sonra bu elektrolitin içine boşaltılır, bunun sonucunda iyonlar elektrolit içine salınır ve daha konsantre tuzlu su oluşur (Adım 3). Son adımda (Adım 4), tuzlu su çözeltisi taze deniz suyu ile değiştirilir ve tuzdan arındırma bataryası bir sonraki döngü için hazırlanır. Bu döngü tekrarlanarak daha konsantre tuzlu su oluşturulabilir [6]. Genel olarak, bu adımlar özetlenecek olursa, ilk olarak tuzlu sudan gelen iyonlar elektrotlara interkale edilir. Yani elektrotların ilk deşarjı tamamlandığında tatlı su üretilir. Bundan sonra, konsantrasyonu azalan deniz suyu değiştirilir. Elektrolit olarak yeni bir deniz suyu eklenir. Elektrolit değiştirildikten sonra elektrotlar şarj aşamasına geçerken, iyonların deinterkalasyonu sayesinde elektrottaki iyonlar tuzlu suya geçerek daha konsantre bir elektrolit elde edilir.

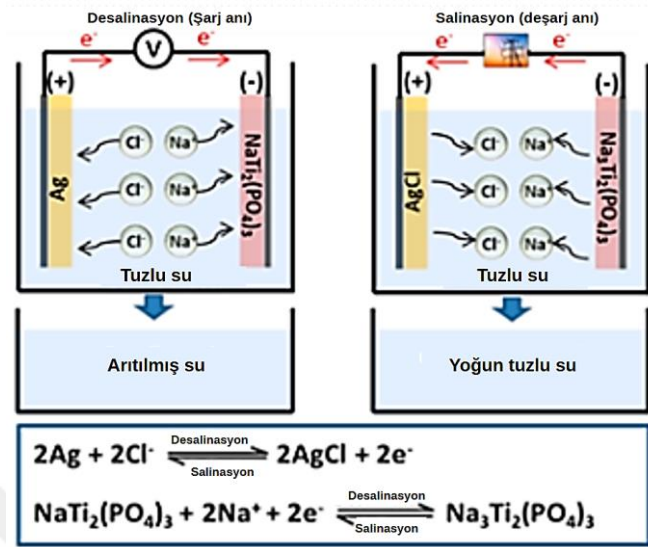
Şekil 2.2 b''de, bir tuzdan arındırma bataryasının tipik bir voltaj-akım döngüsü, deşarj-şarj sonucunda oluşan profilin bir fonksiyonu olarak gözlemlenmektedir. Bu eğrinin integralinin eşdeğeri, deniz suyunu tuzdan arındırmak için gereken elektrik enerjisi miktarıdır [38].



Şekil 2.2: a) Tipik desalinasyon bataryası işletme adımları, b) desalinasyon bataryası hücre voltajı (ΔE) ile akım (q) döngüsü ve tüketilen enerji arasındaki ilişki [38].

Tuzdan arındırma bataryalarının geçmişi çok eskilere dayanmasa da, bu kısa zaman diliminde kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Tuzdan arındırma bataryaları kapsamında yapılan çalışmalardan özetleyici örnekler aşağıda verilmiştir. Wang ve ekibi 2020 yılında yaptıkları çalışmada $\text{Na-Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \parallel \text{Ag}$ elektrot kullanmışlardır [37]. Tuzdan arındırma pili şarj olmaya başladığında, deniz suyu elektrolitindeki Na^+ iyonları $\text{Na-Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ 'ün Na depolama elektroduna girerken, Cl^- ise Ag'nin Cl depolama elektroduna gömülür ve böylece deniz suyunu tuzdan arındırır. Burada Cl^- iyonları Ag tarafından depolanır. Ancak deşarj sürecinde, $\text{Na-Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ içindeki Na^+ ve AgCl içindeki Cl^- sırasıyla elektrolite geri kaçarak elektrot malzemesinin rejenerasyonuna ve enerjinin geri kazanılmasına neden olur. Bu nedenle depolama işlemi için kullanılacak elektrot malzemesinin seçimi çok önemli bir yere sahiptir. Bu açıdan bakıldığında, Na ve Cl depolama elektrot malzemeleri bir tuzlu su tuzdan arındırma bataryasının performansını etkileyen ana faktörlerdir. Kullanılacak elektrotların uzun

çevrim ömrüne sahip olması önemlidir. Ayrıca elektrotların tuzlu su içerisindeki Na^+ ve Cl^- iyonlarını yüksek oranda depolayabilecek elektrotlar olarak seçilmesi önemlidir.



Şekil 2.3: Na-Ti₂(PO₄)₃ || Ag şematik gösterimi. [37].

2011 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada Yamaki ve ekibi, Na-iyon bataryalarında anot malzemesi olarak kullanılan Na-Ti₂(PO₄)₃ elektrodunu sentezlemiş ve Ag/AgCl referans elektrodu ile 2,0 M sulu Na₂SO₄ elektrolitinde test etmiştir. (-1,3 – -0,2) V potansiyel aralığında Na⁺ iyonunun elektrot yapısına interkalasyon performansını incelemişlerdir. Galvanostatik şarj/deşarj testleri ve döngüsel voltametri ölçümleri ile Na⁺ iyonunun -0,91 V potansiyelinde stabil olarak indirgenme (reduction) tepe noktasına ve -0,68 V civarında oksidasyona (oxidation) uğradığı gösterilmiş; bu da Na-Ti₂(PO₄)₃ elektrodunda yüksek şarj-deşarj kapasitesi sağlamıştır. Bu, su hidrolizi voltaj aralığının altında bir işletme voltajında, hazırlanmış Na tuzu içeren sulu elektrolitte Na iyonunun elektrot yapısına katılıp daha sonra yapıdan ayrıldığı anlamına gelir [39]. Na⁺ iyonunun interkalasyon ve deinterkalasyon işlemleri başarıyla tamamlanmıştır.

Yang Wang ve ekibi, iyon adsorpsiyon kapasitesini artırmak için yüksek spesifik yüzey alanlı aktif karbon (AC) ile kaplanmış iletken bir grafit keçe (GF) kullanarak 9 yığınalı bir tuzdan arındırma hücresinde makro gözenekli bir 3D elektrot konfigürasyonu sentezlemiştir. Sürekli akışlı bir sirkülasyon pompası ile 2 g/L NaCl ile hazırlanan tuzlu su tuzdan arındırma hücresine beslenmiştir. Ardından, çıkıştaki iyonu azaltılmış suyun iletkenlik ölçümleri ile aktif maddenin gramı başına

uzaklaştırdıkları tuz miktarını rapor etmişlerdir. Pilin elektrokimyasal performansı, Ag/AgCl referans ve platin karşı elektroda göre 3 elektrotlu hücre konfigürasyonunda T tipi swagelok pil hücresinde belirlenmiştir. Daha sonra farklı faradik akım yoğunluklarında yaklaşık 28-38 F/g değerlerini açıkladılar. Sentezledikleri bu 3 boyutlu kompozit karbon yapının yaklaşık 5000 döngü boyunca spesifik kapasitesinin %90'ını koruyarak Na-iyon adsorpsiyonuna önemli katkı sağlayan bir malzeme olduğunu ifade etmişlerdir [40].

2014 yılında yapılan bir çalışmada Lee ve Yoon, CDI süreci ile Na-iyon pilini birleştirerek “hibrit kapasitif deiyonizasyon (HCDI)” adı verilen yeni bir tuzdan arındırma tekniği geliştirmiştir. Bu teknik ilk kez bu ekiple denenmiştir. HCDI tekniği $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ pozitif elektrot, anyon değişim membranı ve gözenekli karbon negatif elektrottan oluşur. Bu tuzdan arındırma tekniğinde Na^+ iyonları $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ elektroduna adsorbe edilirken, Cl^- iyonları aktif karbon elektrodunun yüzeyine adsorbe edilmektedir. Temel olarak farklı molaritede NaCl çözeltileri ile hazırladıkları bu hibrit hücrede iyon adsorpsiyonu için 0,8 V ile 1,2 V arasında pozitif voltaj uygulamışlar ve daha sonra negatif voltajda iyonu serbest bırakmışlardır. İletkenlik ölçümleri ve ICP-OES yardımıyla, seyreltilmiş elektrolitteki anyon ve katyonların sayısal değerleri ve dolayısıyla % tuz giderimi belirlenmiştir. Geliştirdikleri HCDI sisteminin, tipik bir aktif karbon adsorpsiyonlu CDI sistemine göre gram aktif madde (13,5 mg/g) başına iki kat daha fazla iyon giderme kapasitesine (31,2 mg/g) sahip olduğunu açıklamışlardır [41]. Tipik bir aktif karbon CDI sisteminden 2 kat daha verimli bir sistem elde edilmiştir [42].

Bir başka çalışmada Porada ve Biesheuvel, titanyum karbür ve mezogözenekli silisyum karbürden türetilmiş karbon yapıları sentezleyerek yüksek yüzey alanlı aktif karbon elektrotlar hazırlamışlardır. Yüzey alanı değişiminin ve gözenek yapısının sodyum elektrosorpsiyon kapasitesi ve tuzdan arındırma hızı üzerindeki etkileri deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır. Sonuç olarak, tuz elektrosorpsiyon kapasitesi ile gözenek boyutu arasında doğrudan bir ilişki olmadığını göstermişlerdir. Bununla birlikte, farklı boyutlardaki gözeneklerin tuz iyonlarını uzaklaştırmak için farklı bir elektrosorpsiyon kapasitesi sergilediğini ve tuz elektrosorpsiyon kapasitesinin gözenek boyutu dağılımı ve gözenek hacminin analizi ile tahmin edilebileceğini bildirmişlerdir. Bu yüzey analizlerini ve elektriksel çift katman kinetik ilişkilerini kullanarak, özellikle CDI yönteminde kullanılan karbon malzemelerin performansını

güvenilir bir şekilde tahmin edebileceklerini açıkça belirtmişlerdir [43]. Tüm bu çalışmalar göstermektedir ki, pahalı ve işletme zorlukları gerektiren membran prosesleri ile tuzlu sudan tuz giderme işlemine alternatif olarak CDI prensibine dayalı batarya teknolojileri, araştırmacılar tarafından ilgi gören ve geliştirilen akademik bir alan oluşturmaktadır. Düşük elektrik girdisi ile şarj edilebilir pil teknolojileri ile aynı prensipte çalışan bu deiyonizasyon yöntemi, enerji depolama sistemleri (ESS) çalışmaları ile desteklenebildiğinden, geniş bir literatür bilgisi ışığında çok çeşitli elektrot malzemeleri geliştirme avantajı sunmaktadır.

Valentino ve arkadaşları tarafından 2025 yılında yayımlanan araştırmada, nitrik asit ile yüzey modifikasyonu uygulanmış ticari aktif karbon kumaş (ACC) kullanılarak önemli iyileştirmeler elde edilmiştir. Elektrotlar üzerinde gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sayesinde elektrosorpsiyon kapasitesi yaklaşık dört kat artırılmış, spesifik kapasitans %16 oranında yükselmiş, şarj verimliliği %24'ten %90'a çıkarılmış ve sistemin enerji tüketimi 3,8 kat azalmıştır. Bu sonuçlar, sadece elektrot yapısında yapılan küçük değişimlerin bile CDI sistem performansında büyük iyileştirmelere yol açabileceğini ortaya koymaktadır [44].

Bir diğer dikkat çekici çalışma ise Yoon ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiş ve 2023 sonunda yayımlanmıştır. Bu çalışmada, lityum seçiciliğine sahip hibrit CDI sistemi geliştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak lityum mangan oksit (LMO), karşıt elektrot olarak ise gümüş kaplamalı aktif karbon (Ag/AC) kullanılmıştır. Sisteme uygulanan "durdurmalı akış" (stop-flow) operasyon tekniği ile iyon alışverişi süresi uzatılmış ve bu sayede lityum alım verimliliği %32 artırılmıştır. En dikkat çekici sonuçlardan biri ise sistemin lityum seçicilik katsayısının 171'e kadar yükselmesidir [45]. Bu, CDI sistemlerinin sadece tuz giderimi değil, aynı zamanda değerli iyonların seçici geri kazanımı açısından da ne kadar potansiyel taşıdığını göstermektedir.

Kumar ve ekibi tarafından yürütülen bir başka çalışmada ise yüksek iletkenliğe ve geniş yüzey alanına sahip grafen bazlı elektrotlar incelenmiştir. Grafen ve türevleri ile geliştirilen elektrotlar sayesinde hem elektrokimyasal performans hem de tuz tutma kapasitesinde belirgin artışlar gözlemlenmiştir. Özellikle iyon transfer hızının arttığı ve elektrotların yapısal stabilitesinin uzun döngülerde korunduğu belirtilmiştir [46].

2.2.1. Desalinasyon Bataryalarının Zorlukları ve Çözüm Yolları

2.2.1.1. Anyon Yakalama Elektrotlarında Karşılaşılan Güçlükler

Desalinasyon bataryalarının gelişiminde en büyük teknik zorluklardan biri, klorür (Cl^-) gibi anyonları etkili bir şekilde yakalayabilecek uygun elektrot malzemelerinin eksikliğidir. Mevcut literatürde yaygın olarak kullanılan Ag/AgCl elektrotları, yüksek maliyetleri, çevresel toksisiteleri ve sınırlı elektriksel iletkenlikleri nedeniyle önemli dezavantajlara sahiptir [47]. Ayrıca, Ag/AgCl dönüşüm reaksiyonlarının tam verimle gerçekleşmemesi, kapasite kayıplarına ve mekanik deformasyonlara neden olmaktadır. Bu nedenle, Bi/BiOCl gibi alternatif malzemelerin geliştirilmesi, hem çevresel hem de ekonomik açıdan daha sürdürülebilir çözümler sunabilir.

2.2.1.2. Enerji Verimliliği ve Geri Difüzyon Problemleri

Desalinasyon bataryalarında, özellikle düşük tuzluluk seviyelerinde çalışıldığında, enerji verimliliğinde önemli düşüşler gözlemlenmektedir. Bu kayıpların başlıca sebeplerinden biri, elektrotlar arasında meydana gelen iyon geri difüzyonudur. Bu durum, sistemde polarizasyon problemlerine ve verim kaybına yol açmaktadır. Ayrıca, suyun farklı bölümlerindeki tuz konsantrasyonlarının iyi yönetilmemesi, redoks rezervuarlarından desalinasyon odasına iyon geçişini hızlandırarak enerji tüketimini artırabilir.

2.2.1.3. Polarizasyon ve Akım Yoğunluğu Etkileri

Desalinasyon bataryalarının yüksek akım yoğunluklarında çalıştırılması, elektrotlarda ciddi polarizasyon problemlerine neden olmakta ve bu durum iyon transfer hızlarını sınırlamaktadır. Literatürde, akım yoğunluğunun optimize edilmesinin ve elektrot morfolojisinin iyileştirilmesinin bu sorunun çözümünde kritik olduğu belirtilmiştir [48]. Özellikle yüzey alanı yüksek ve gözenekli yapılar, iyon difüzyonunu artırarak performansı iyileştirebilir.

2.2.1.4. Ölçeklenebilirlik ve Endüstriyel Uygulama Zorlukları

Şu anda desalinasyon bataryası teknolojisi büyük ölçüde laboratuvar ölçeğinde kalmıştır. Endüstriyel düzeye geçiş için, elektrotların ölçeklenebilirliği, hücre tasarımlarının optimizasyonu ve sistem entegrasyonu gibi pek çok zorluğun aşılması gerekmektedir. Özellikle redoks-akışlı desalinasyon bataryalarında (ReDB) ve metal–hava bataryalarında (MeDB) kimyasal stabilitenin korunması ve elektrolit geçişlerinin önlenmesi, ölçek büyütme çalışmaları için büyük önem arz etmektedir [49].

2.2.1.5. Membran Kullanımı ve İlgili Sorunlar

İyon değişim membranlarının (IEM) kullanımı, sistemlerin verimliliğini artırmakla birlikte bazı ciddi dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Membranlar zamanla kimyasal bozunmaya uğrayabilir, iyon seçiciliğini kaybedebilir ve sistemde ek enerji tüketimine sebep olabilir [50]. Ayrıca, pompaj sistemlerinden kaynaklı sızıntılar veya membranlar arası çapraz geçişler, desalinasyon verimliliğini olumsuz etkileyebilmektedir. Şekil 2.4’te şematik olarak özetlenmiştir.gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Desalinasyon bataryalarında zorluklar ve çözüm stratejileri.

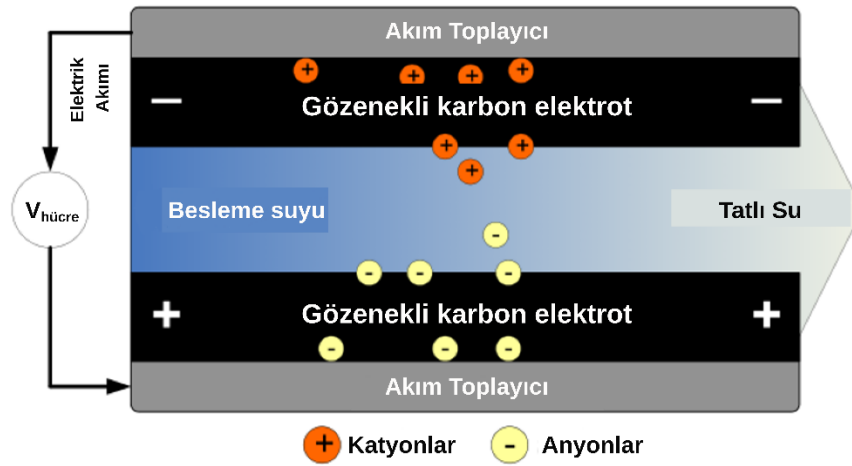
2.3. Kapasitif Deiyonizasyon (CDI)

CDI teknolojisi, düşük basınç gerektiren, kondansatör kullanımı ile iyonların ayrıştırılması prensibiyle çalışan ve genellikle sudan iyonların uzaklaştırılması amacıyla geliştirilmeye çalışılan bir prosestir. CDI, döngüsel bir elektrik akımı ile yüklenen elektrotun iyonları adsorbe etmesi ve deşarj olması, elektrotların iyonları

desorbe etmesi prensibi ile çalışan bir suyun tuzdan arındırılması yöntemidir. CDI ile suyun tuzdan arındırılması, deiyonizasyon kelimesinin de belirttiği gibi sudan belirli bir oranda tuzun uzaklaştırılmasını, yani iyonların uzaklaştırılmasını amaçlar. CDI prosesi, düşük veya orta tuz oranına sahip sulardan iyonların giderilmesinde kullanılan etkili bir arıtma teknolojisi olarak son yıllarda büyük önem kazanmıştır. 1960'ların başında ortaya çıkmış bir deiyonizasyon yöntemidir.

CDI prosesi, paralel olarak yerleştirilmiş iki gözenekli karbon elektrot ve bu elektrotlar arasında yer alan bir su kanalı üzerinden çalışır. Sürece hücre voltajı uygulandığında, çözeltideki anyonlar ve katyonlar, elektrik yükünü dengelemek amacıyla zıt yüklü elektrot yüzeylerinde elektrik çift katmanı (EDL) oluşturarak adsorbe edilir. Bu esnada iyonlar yüksek gözenekliliğe sahip karbon elektrotlara interkale olur, böylece elektrolitteki tuz konsantrasyonu düşer ve arıtılmış taze su elde edilir. İyon birikiminin ardından elektrotlara ters polarite uygulanarak adsorplanmış iyonlar yeniden elektrolite salınır ve böylece yüksek konsantrasyonlu bir rejenerasyon çözeltisi (tuzlu su) oluşturulur. **Şekil 2.5'**te şematik akış gözlemlenmektedir. [51].

CDI yönteminin diğer tuzdan arındırma proseslerine göre avantajları, düşük sıcaklık ve basınçlarda, düşük voltaj aralığında çalışması ve RO gibi pahalı işletme maliyetleri gerektirmemesidir. Bu amaçla tıpkı CDI teknolojilerinde şarj edilebilir pillerde olduğu gibi çift yüksek afiniteli kimyasal gruplara sahip redoks-aktif malzemeler ve gözenekli aktif karbonlar veya karbonlu bileşikler burada da kullanılmakta ve elektrot malzemesi olarak çeşitlilik göstermektedir [52]. Membran ve termal tuz giderme yöntemleri yüksek performansla tuz giderimi gerçekleştirse de yüksek enerji gerektirmeleri ve yüksek maliyetlere neden olmaları nedeniyle bu yöntemlere alternatif olarak yeni tuz giderme sistemlerinin geliştirilmesi önemli hale gelmiştir. Bu nedenlerden dolayı CDI teknolojisi, endüstride kullanılan yeraltı sularının tuzsuzlaştırılmasında ve atık suların tuzsuzlaştırılarak yeniden kullanımında/geri kazanımında etkin bir şekilde kullanılabilir.

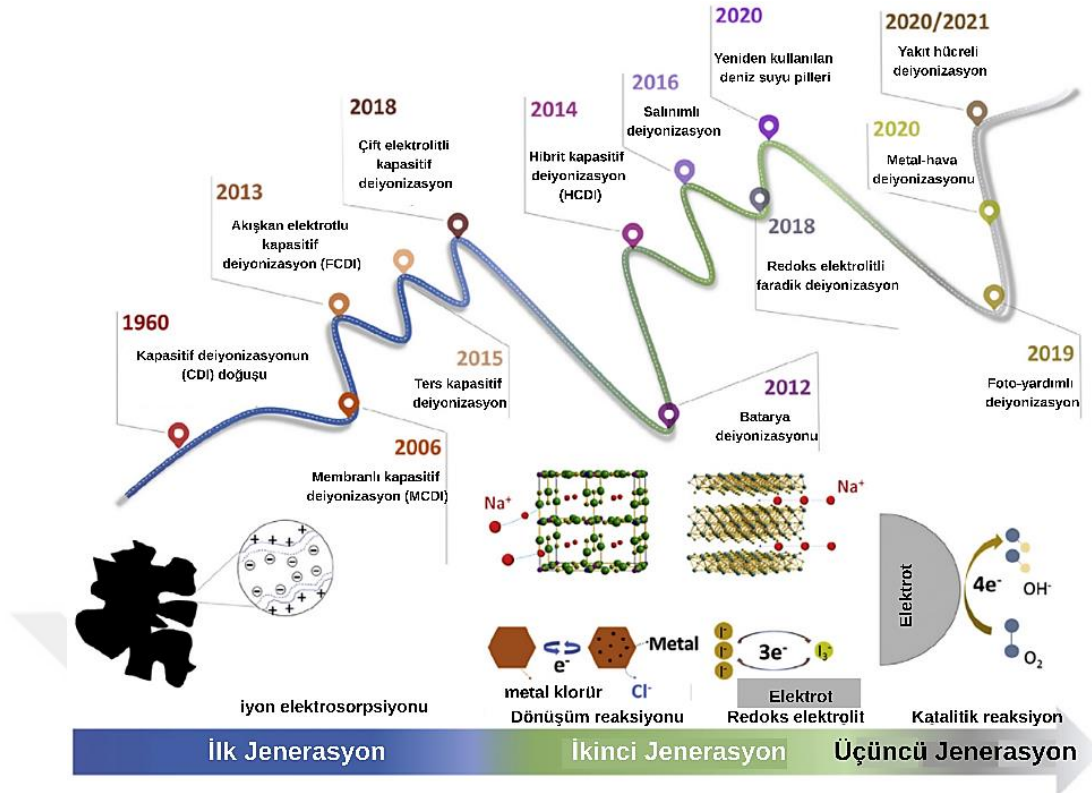


Şekil 2.5: CDI yoluyla desalinasyonun şematik gösterimi [43].

2.3.1. CDI Prosesinin Çalışma Prensipleri

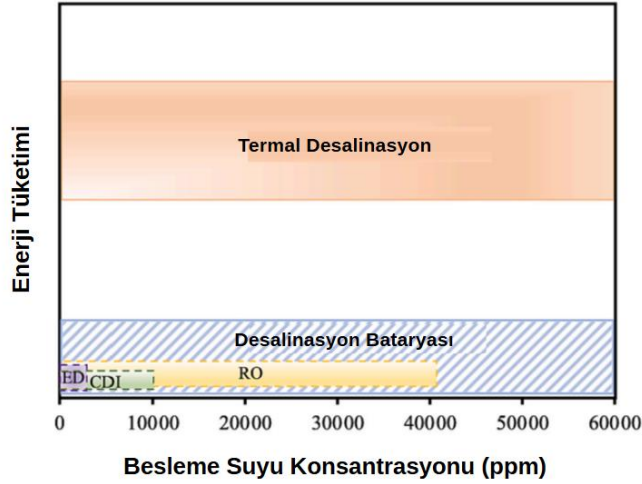
CDI prosesinde iyon depolanması için iki temel yöntem kullanılmaktadır. EDL oluşumu temel mekanizmadır; elektrotlara elektriksel potansiyel farkı uygulanması, çözeltide bulunan katyon ve anyonların Coulomb kuvveti (elektrostatik kuvvetler) yardımıyla elektrot yakınındaki elektriksel alana çekilmesine ve hapsolmesine neden olarak EDL oluşturur. Elektrostatik kuvvetlerin kaldırılmasıyla iyonlar çözeltiye geri döner. Bu çalışma mekanizması CDI prosesinde deiyonizasyon ve rejenerasyon olarak kullanılmaktadır [53]. Çift katman teorisi, sulu bir çözelti ile elektrot yüzeyi arasındaki arayüzey özelliklerini ve yapısını açıklar. Bu hipotez, EDL'nin kompakt katman ve dağınık katman olarak adlandırılan iki katmana ayrıldığını söyler. Sistemin toplam kapasitansı kısmen hem yaygın hem de iç katmanın kapasitansı tarafından belirlenir. Karbon türevlerinin yüzeyinde elektrostatik yük birikimi bu yaklaşımın başarısı için esastır. [53].

CDI çalışması sırasında Faradaik yük transferi tekniği de mümkündür (psödokapasitans). Faradaik mekanizma, iyonları çözelti ve elektrot arayüzeyindeki hızlı, tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla psödokapasitif elektrot malzemeleri ve iyonlar arasında elektron transferi şeklinde depolar. Böylece, adsorpsiyon ve desorpsiyona benzer şekilde hareket eden ve elektrot yüzeyinde daha fazla iyon tutmasını sağlayan başka bir mekanizma üretir. Katyon ve anyon seçici psödokapasitif elektrot malzemeleri, anyonları bağlama ve katyonları yakalama açısından en tipik olarak araştırılan malzemelerdir [54].



Şekil 2.6: Birinci, ikinci ve üçüncü nesil elektro-kimyasal desalinasyon yöntemlerinin zaman çizelgesi ve çalışma prensibi [55].

Şekil 2.7’de farklı desalinasyon teknolojilerinin enerji tüketimi ile besleme suyu tuzluluk derişimi arasındaki ilişkiyi karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Termal desalinasyon, tuzluluk seviyesinden bağımsız olarak yüksek ve sabit enerji tüketimiyle öne çıkarken, ters ozmoz (RO) tuzluluk arttıkça artan enerji ihtiyacıyla orta seviyede enerji yoğunluğu sergiler. CDI ve elektrodializ (EDI) ise özellikle düşük tuzlulukta çok düşük enerji tüketimiyle verimli çalışırken, sınırlı tuzluluk aralığına sahiptir. Buna karşılık, desalinasyon bataryaları geniş bir tuzluluk aralığında düşük enerji tüketimi sunarak hem RO’dan daha az enerji harcayan hem de CDI ve EDI’nin düşük tuzluluk avantajını sürdüren bir teknoloji olarak dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, desalinasyon bataryaları sürdürülebilir ve enerji verimli su arıtımı için önemli bir potansiyel taşımakta, mevcut teknolojilerin enerji verimliliği sınırlarını aşma imkânı sunmaktadır.



Şekil 2.7: Farklı desalinasyon yöntemlerinin desalinasyon bataryalarıyla karşılaştırılması [56].

2.3.2. CDI Sürecinde Kullanılan Elektrot Malzemeleri

Elektrosorpsiyon sürecinde kilit bir işleve sahip olmaları nedeniyle elektrot malzemeleri, CDI süreçlerinin son derece önemli bileşenlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Üstün özelliklere sahip nanoyapılı malzemeler, son malzeme iyileştirmelerinin bir sonucu olarak daha iyi süperkapasitör elektrotları oluşturmak için sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Sonuç olarak, aktif elektrotların yüzey alanı artırılabilir ve dolayısıyla gelişmiş sistem verimliliklerine ulaşılabilir. Su iyonu adsorpsiyon kapasitesini artırmak için bu alan, CDI teknolojisi üzerine yapılan yeni araştırmalarla birleştirilmiştir [5].

İyonların uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak için CDI sürecinin süperkapasitör elektrotlarında belirli elektrot özellikleri kullanılmalıdır. İyonlar elektrot/çözelti arayüzünde depolanır, bu nedenle ideal elektrot malzemeleri iyonların erişilebilirliğini artıran geniş yüzey alanına sahip olmalıdır. Ayrıca, gözenek boyutu, iyonlar yayıldığında veya kinetik faktörler söz konusu olduğunda ortaya çıkabilecek ek sınırlamalar olmaksızın daha fazla sayıda iyonun birikmesine izin vermek için ideal olmalıdır. Ayrıca, enerji dağılımını ve voltaj düşüşünü minimumda tutmak için, malzemeler akım toplayıcı ile elektrot arasındaki temas direncini en aza indirmek için mümkün olduğunca yüksek iletken olmalıdır. Buna ek olarak, gözeneklerin ıslatma davranışı (hidrofiliklik) iyi olmalı ve CDI sürecine tüm gözenek hacminin katılımı sağlanmalıdır. Ek olarak, kullanılan voltaj ve pH aralıklarında elektrokimyasal olarak

kararlı olmalıdırlar. Sistemin dayanıklılığını sağlamak ve zaman içinde biyolojik kirlenmeyi önlemek için güçlü bir biyolojik inertliğe de sahip olmalıdırlar [57].

Büyük ölçekli elektrotların uygulanmasında dikkate alınması gereken bir diğer önemli husus da uygun elektrot malzemelerinin doğal bolluk, ölçeklenebilir yapı ve minimum karbon ayak izine sahip olmasıdır. Sürdürülebilirlik, bulunabilirlik ve çevresel etkilerden etkilenmekle birlikte, fiyat değerlendirmelerini de etkilemektedir. Ayrıca elektrot levhaları halinde işlenebilmeli ve şekillendirilebilmelidirler.

Aşağıdaki elektrot malzemeleri CDI cihazlarında yaygın olarak kullanılmaktadır: karbon bazlı malzemeler, iletken polimerler ve metal oksitler. Bilim insanları bu malzemeleri bağımsız olarak veya nanokompozit olarak kullanarak süperkapasitör elektrotları inşa edebilirler [5].

Karbon bazlı elektrotlar, süperkapasitör uygulamalarında tercih edilen temel malzeme gruplarından biridir; bunun başlıca nedeni, yüksek özgül yüzey alanı, mükemmel elektriksel iletkenlik, ayarlanabilir gözenek yapısı ve kolay işlenebilirlik gibi özellikleridir. Bu malzemelerde iyon depolama mekanizması, elektrot ile çözelti arasındaki ara yüzeyde oluşan EDL üzerinden yürütülür; böylece iyonlar, elektrot yüzeyine fiziksel olarak çekilir ve depolanır. Düşük temas direnci, kimyasal kararlılık ve iyi ıslatma yeteneği, karbon bazlı nanomalzemelerin CDI süreçlerinde yüksek performans göstermesini sağlayan diğer olumlu özelliklerdir [58]. Karbon aerogel (CA), AC, düzenli mezogözenekli karbon (OMC), grafen (GR) ve karbon nanotüp (CNT) gibi nanomalzemeler, bu kapsamda en çok araştırılan ve kullanılan örnekler arasında yer almaktadır.

Metal oksitler, süperkapasitör elektrotlarında psödokapasitif özellikleri nedeniyle yaygın olarak tercih edilen bir diğer malzeme sınıfını oluşturur. Bu malzemelerde kapasitans, elektrot yüzeylerinde gerçekleşen katodik indirgeme ve anodik oksidasyon tepkimeleri ile faradaik iyon depolama mekanizmalarının bir bileşimiyle elde edilir. Teorik olarak yüksek kapasitans sunmalarına rağmen metal oksitlerin iletkenlikleri çoğu zaman sınırlı kalır; buna rağmen düşük maliyet, çevresel uyumluluk, doğal bolluk ve karbon yapısına kolayca entegre edilebilme gibi avantajlar, bu bileşikler CDI uygulamalarında cazip kılar [59].

CDI elektrotlarının elektriksel iletkenliğini artırmak amacıyla, genellikle grafit tozu ve karbon siyahı gibi farklı iletken katkı maddeleri eklenir. Literatür, gözenek yapısının

ve iletken katkı maddelerinin dağılımının, iyon transfer hızı ve genel CDI verimliliği üzerinde belirleyici etkiye sahip olduğunu göstermektedir [59]. Bu katkı maddeleri, elektrot matrisinin homojen bir şekilde iletkenliğini iyileştirerek, hem iç direnç kayıplarını azaltır hem de uzun ömürlü performans sağlar.

İnorganik elektrot malzemeleri, yüksek iletkenlikleri, elektrokimyasal kararlılıkları ve geniş potansiyel aralıklarında çalışabilme özellikleriyle enerji depolama ve su arıtma sistemlerinde uzun süredir yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler genellikle metal oksitler, sülfürler, fosfatlar ve iletken seramiklerden oluşur. Özellikle metal oksitler, psödokapasitif davranışları sayesinde elektrokimyasal kapasiteleri yüksek tutabilmektedir. Faradaik süreçler yoluyla gerçekleşen iyon depolama, bu malzemeleri süperkapasitör ve (CDI) sistemlerinde etkili kılar [60].

Ancak, metal oksitlerin zayıf elektriksel iletkenlikleri, yüksek performanslı uygulamalarda sınırlayıcı bir faktör olabilir. Bu sorunun üstesinden gelmek için karbon nanotüpler, grafen gibi yüksek iletkenliğe sahip katkı maddeleriyle kompozit yapıların oluşturulması yaygın bir stratejidir. Ayrıca, bu tür malzemelerin doğal kaynaklarda bol miktarda bulunması, düşük maliyetli üretim imkânı sunması ve toksik olmayan yapıları da çevresel sürdürülebilirlik açısından önemlidir [61].

Bunlara ek olarak, geçiş metali sülfürleri ve fosfatlar da son yıllarda dikkat çeken inorganik elektrot malzemeleri arasında yer almaktadır. Bu malzemeler, iyon iletiminde yüksek hızlar sunmaları ve elektrokimyasal döngü kararlılıklarının iyi olması sayesinde özellikle batarya ve su arıtma alanlarındaki yeni nesil uygulamalarda değerlendirilmektedir [61].

Organik elektrot malzemeleri, sürdürülebilirlik, moleküler düzeyde özelleştirilebilirlik ve çevreye duyarlılık gibi avantajları sayesinde son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu malzemeler, çoğunlukla karbon temelli küçük moleküller veya polimerik yapılar biçimindedir ve yapılarında redoks aktif fonksiyonel gruplar taşır. Organik elektrotlar, genellikle Faradaik redoks reaksiyonları yoluyla enerji depolama ve iyon tutma işlevini gerçekleştirir. CDI gibi uygulamalarda, düşük enerji tüketimiyle etkili iyon uzaklaştırma performansı gösterebilmeleriyle öne çıkarlar [62].

Organik bileşiklerin en önemli avantajlarından biri, kimyasal yapılarının istenilen uygulamaya göre kolaylıkla modifiye edilebilmesidir. Örneğin; redoks potansiyeli, çözünürlük ve stabilite gibi özellikler, fonksiyonel grupların değiştirilmesi veya

konjugasyon derecesinin artırılmasıyla kontrol edilebilir. Bununla birlikte, birçok küçük molekülü organik elektrot, elektrolit ortamda çözünerek döngü ömrünü kısaltma eğilimindedir. Bu sorunu azaltmak için geliştirilen stratejiler arasında polimerizasyon, yüzeye kovalent bağlama ya da karbon yapılarla kompozitleştirme gibi yöntemler yer almaktadır [63].

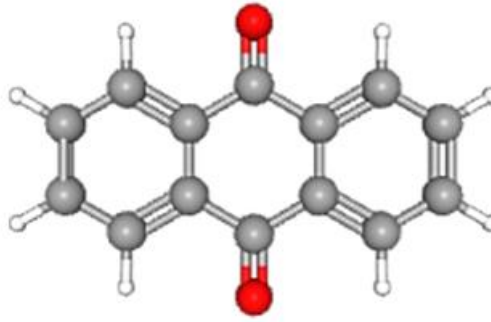
Organik malzemelerin iletkenliği genellikle düşüktür; bu nedenle iletken polimerler, karbon nanotüpler veya grafen gibi maddelerle desteklenerek performansları artırılmaktadır. Bu destekleyici yapıların hem elektron taşınımını iyileştirmesi hem de aktif yüzey alanını artırması sayesinde, organik elektrotların verimi önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. Ayrıca, biyo-tabanlı yapıların kullanılabilirliği ve geri dönüştürülebilirlik özellikleri, bu malzemeleri hem ekonomik hem de çevresel açıdan cazip kılmaktadır [64].

Bu avantajlara ek olarak, organik elektrotların içerisinde kinon türevleri, dikkat çekici elektrokimyasal özellikleri sayesinde öne çıkan bir alt sınıfı temsil eder. Özellikle redoks aktif karbonil grupları sayesinde, hem elektron hem de proton transferi gerçekleştirebilen bu bileşikler, organik yapılar içinde enerji depolama kapasitesi yüksek alternatifler sunar. Bu kapsamda, aşağıda detaylandırıldığı gibi kinon bileşikleri, sürdürülebilir ve yüksek performanslı elektrot sistemlerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Kinon bileşikleri, aromatik yapılarında iki karbonil grubu içeren organik redoks türleridir ve doğada özellikle biyolojik elektron transfer zincirlerinde aktif rol oynarlar. Hem proton hem de elektron transferini destekleyebilen bu yapılar, elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde çevresel sürdürülebilirlik ve yapısal çeşitlilik açısından büyük potansiyele sahiptir [65]. Elektronik özelliklerinin modifiye edilebilmesi ve yapısal tasarıma uygunlukları sayesinde kinonlar, özellikle redoks-akış bataryaları, süperkapasitörler ve CDI sistemlerinde tercih edilen aktif materyaller arasında yer alır.

Bu sınıfın öne çıkan bir üyesi olan 9,10-AQ üç halkalı aromatik yapısı ve iki keton fonksiyonel grubu sayesinde hem kararlı hem de yüksek reversibilitateye sahip bir redoks sistem sunar. AQ, $C_{14}H_8O_2$ kapalı formülüne sahip bir antrasen kinon türevidir. Çekirdeği polisiklidir ve 9 ve 10 pozisyonlarında karbonil grupları eklenmiş iki benzen halkası içerir [70]. Düşük redoks potansiyeli, yapısal dayanıklılığı ve elektroaktifliği nedeniyle, AQ ve türevleri birçok enerji uygulamasında elektrot

malzemesi olarak değerlendirilmektedir [66]. AQ, redoks reaksiyonlarında iki proton ve iki elektron alıp vererek antrahidrokinon formuna dönüşür ve bu dönüşüm yüksek çevrim kararlılığı ile gerçekleşir. Özellikle su bazlı elektrolit ortamlarında redoks potansiyelinin 0,2–0,4 V (vs. Ag/AgCl) aralığında olması, AQ'nun suyun elektroliz gerilimi altında çalışabilmesini sağlayarak, CDI sistemlerinde avantaj yaratmaktadır [67]. Bu tür sistemlerde AQ gibi redoks aktif organik bileşikler, yalnızca elektrostatik adsorpsiyonla değil, aynı zamanda faradik tepkimelerle iyon yakalayarak daha yüksek tuz giderim kapasitesi sunmaktadır [68]. Ayrıca AQ, çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilerek (örneğin AQDS: Antrakınon-2,7-disülfonik asit) çözünürlük ve redoks stabilitesi artırılabilir, bu da onu redoks akış bataryaları ve sulu elektrokimyasal sistemler için uygun hâle getirir [69]. **Şekil 2.8'**de 9,10-AQ organik malzemesinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.8: 9,10-AQ'un şematik gösterimi.

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmada, tuzdan arındırma (desalinasyon) prosesi için AQ'nun elektrot olarak kullanımına odaklanılmıştır. Yüksek redoks kapasiteleri sayesinde, kinonlar şarj edilebilir bataryalarda kullanılmak üzere yeni elektrot malzemelerinin tasarlanmasına olanak tanır [73]. Ayrıca, kinon bileşikleri suda oldukça düşük çözünürlüğe sahip oldukları için sulu elektrolitli sistemlerde kolaylıkla uygulanabilir. Genellikle, kinonun redoksle aktive olan karbonil grupları, kationların negatif yüklü oksijen atomlarına koordine olduğu iyon eşleşme mekanizması aracılığıyla yük depolar [13]. Bu yük depolama mekanizması, kinon bileşiklerinin farklı yük taşıyıcılarla kolaylıkla etkileşime girmesini sağlar..

2.3.3. CDI Sürecinin Avantajları ve Sınırlamaları

Geleneksel deiyonizasyon yöntemleriyle kıyaslandığında, CDI süreci, hem ekonomik hem de çevresel açıdan çeşitli avantajlar sunmaktadır. Enerji verimliliği bakımından öne çıkan CDI, yüksek basınç ve sıcaklık gerektiren membran bazlı veya termal deiyonizasyon teknolojilerine göre daha düşük enerji tüketimiyle çalışabilmektedir. CDI sistemleri genellikle 1,2–2,0 V aralığında düşük bir gerilimle işleyebilmekte ve ek basınç ya da sıcaklık gereksinimi duymamaktadır [74]. Ayrıca, enerji dönüşüm aşamasına ihtiyaç duymadan doğrudan elektrik enerjisi ile çalışması, bu teknolojiyi diğer enerji kaynaklarına kıyasla daha sade ve verimli bir alternatif haline getirmektedir.

CDI teknolojisinde, suyun deiyonizasyonu sırasında enerji depolayabilen elektrotların kullanılması sayesinde, harcanan enerjinin bir kısmının geri kazanılması mümkündür. Uygulanan enerjinin belirli bir bölümü, rejenerasyon aşamasında, iyonların elektrot yüzeylerinden salındığı süreçte, tekrar açığa çıkar. Bu geri kazanılan enerji, başka bir CDI ünitesinin şarjında kullanılabilir ya da kapasitif deşarj bobinleri aracılığıyla sisteme yeniden kazandırılabilir. Bu sayede, CDI sistemleri harcadıkları enerjinin yaklaşık %50–70'ini geri kazanabilme potansiyeline sahiptir [75]. Ayrıca, CDI süreçlerinin enerji tüketimi, günümüzde en verimli tuzdan arındırma yöntemlerinden sayılan EDR (Elektrodiyaliz Revers) (2,04 kWh/m³) ve RO (2,25 kWh/m³) teknolojilerine kıyasla oldukça düşüktür; CDI uygulamalarında bu değer ortalama 0,6 kWh/m³ seviyesindedir [75].

Geleneksel deiyonizasyon yöntemlerinde sıklıkla klor bileşikleri kullanılması, sistemin yoğun bakım gereksinimini artırmaktadır. Bu süreçler, membran yüzeyinin kirlenmesi ve kireçlenmesinin önüne geçmek için düzenli temizlik ve bakım işlemleri gerektirir; ancak bu bakım faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan kimyasal kalıntılar, arıtılan tuzlu su akışına karışarak çevreye ikinci dereceden kirletici olarak bırakılabilir. Bu nedenle, söz konusu bileşenlerin çevreye salınmasını engellemek amacıyla uygun önlemler alınmalıdır [74]. Öte yandan, termal deiyonizasyon teknikleri yüksek su sıcaklıkları gerektirdiğinden, yalnızca enerji maliyetini artırmakla kalmaz, aynı zamanda potansiyel kirlilik ve bertaraf sorunlarına da yol açar. Yüksek sıcaklıkta işlenen suyun çözünmüş oksijen içeriği azalır; bu durum su ekosistemlerinde oksijen seviyesinin düşmesine, hassas türlerin yaşam alanlarının bozulmasına ve toksisite

riskinin artmasına neden olabilir. Buna karşılık, CDI uygulamaları daha az bakım ihtiyacı doğurmakta ve çevresel ile bertaraf risklerini önemli ölçüde azaltmaktadır [76].

CDI teknolojisinin acı su arıtımında kullanımı, sermaye, işletme ve bakım giderleri göz önüne alındığında, geleneksel yöntemlere kıyasla toplam maliyet avantajı sağlamaktadır. Bu sistemlerde en yüksek payı sermaye maliyetleri oluşturur. Elektrot malzemelerinin üretiminde daha uygun maliyetli nanomalzemelerin tercih edilmesi, CDI sistemlerinin ilk yatırım tutarını düşürerek, yüksek tuzluluk içeren acı su veya deniz suyu arıtımında klasik deiyonizasyon yöntemlerine göre ekonomik açıdan daha cazip bir alternatif sunmasına imkan tanıyabilir [76].

2.3.4. CDI’da Karşılaşılan Sorunlar ve Çözümler

Son yirmi yılda CDI teknolojisinde önemli ilerlemeler sağlanmış olsa da, özellikle seçici iyon giderimi konusunda hala iyileştirmeye açık alanlar bulunmaktadır. Araştırmaların büyük bölümü elektrot ve membran malzemelerine odaklanmış; sistem tasarımı ve operasyonel optimizasyon ise görece sınırlı şekilde ele alınmıştır. Seçici ayırma uygulamalarında, sistem performansının nicel ve nitel olarak değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır [77]. Bununla birlikte, gerçek saha koşullarında yapılan çalışmaların ve sistematik deneysel doğrulama süreçlerinin eksikliği, CDI teknolojisinin ölçeklenebilirliğini kısıtlayan temel faktörlerden biridir. Bu nedenle, gelecekte hem temel bilim hem de mühendislik odaklı kapsamlı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Elektrot kirlenmesi, geleneksel doğrudan enjeksiyon CDI sistemlerinin performansını önemli ölçüde etkileyen kritik bir sorundur. İşlem sırasında, sudaki belirli iyonlar ve diğer elementler, karbon mikroporlarına geri dönüşümsüz olarak yapışabilir. Ayrıca, organik bileşiklerin ve minerallerin elektrotların gözeneklerinde birikmesi, kirlenme sorunlarını daha da kötüleştirebilir [78]. Kirlenme, porları tıkayarak aktif adsorpsiyon noktalarını gizler, bu da iyonların mikroporlara geçişini engeller ve döngüsel işlemlerde elektrosorpsiyon kapasitesini azaltır. Ayrıca, kirlenme, elektrot içindeki iyon migrasyonunu zorlaştırarak bataryanın dirençli hale gelmesine neden olabilir [79].

Elektrot kirlenmesini önlemek için birkaç yöntem uygulanabilir. İlk olarak, ham sudan askıda bulunan ve çözünür minerallerin büyük bir kısmı filtrasyon, yumuşatma veya diğer ön işlem teknikleriyle uzaklaştırılabilir. İkinci olarak, daha iyi kirlenmeye karşı direnç gösteren elektrot malzemeleri seçilebilir veya geliştirilebilir. Örneğin, titanyum alaşımları, kaplanmış elektrotlar gibi yeni malzemeler, yüzey özellikleri nedeniyle mineral tutulumuna engel olur ve kireçlenme fenomenini azaltabilir [80]. Titanyum alaşımlarının yüzeyi, doğal olarak ince ve yoğun bir titanyum oksit (TiO_2) tabakası oluşturur; bu, malzemenin korozyona karşı direncini artırırken, yüzeyindeki diğer maddelerin adsorpsiyonunu da azaltır. Özellikle oksidasyon işlemi ile bu oksit tabakası daha düzgün ve stabil hale getirilebilir, böylece kireçlenmeye karşı koruma sağlanır. Bazı kaplama malzemeleri, belirli iyonların veya moleküllerin yapışmasını engelleyebilirken, diğerleri özel ıslanabilirlik özelliklerine sahip olup, sıvı ortama katı yüzeyle etkileşimi değiştirir. Örneğin, süper hidrofobik kaplamalar, sıvı damlacıklarının yüzeye yapışmasına neredeyse hiç izin vermez, bu da mineral birikintilerinin oluşma olasılığını büyük ölçüde azaltır. Ayrıca, suya uygun miktarda kirlenmeye karşı koruyucu ajanlar eklenebilir; örneğin dispersan veya kireç önleyici maddeler, elektrot üzerinde mineral katı birikintilerinin oluşumunu engeller. Bu önlemlerle, elektrot kireçlenmesinin CDI sistemi üzerindeki etkisi etkili bir şekilde azaltılabilir ve sistemin uzun süreli stabil çalışması sağlanabilir [81].

CDI sürecinde, pozitif polarize olmuş elektrot yüzeylerinde gerçekleşen su oksidasyonu, oksijen gazı oluşumuna ve katyonların uzaklaştırılmasına neden olmaktadır. Ancak bu yan reaksiyon, hedef iyon elektrosorpsiyonu ile rekabet ederek yük verimliliğini düşürmektedir [82]. Uzun süreli çalışmalarda, elektrot-elektrolit arayüzündeki değişimler elektrot korozyonuna yol açabilir. Bu sorunu azaltmak için, uygulanan potansiyelin dikkatle kontrol edilmesi ve anot potansiyelinin sınırlandırılması önerilmektedir, ancak bu da iyon giderim veriminde azalmaya neden olabilmektedir [83].

Literatürde, yüksek oksijen evrim aşırı potansiyeline sahip elektrot malzemeleri kullanılarak bu sorunların önüne geçilebileceği bildirilmektedir. Grafit ve aktif karbon gibi kimyasal olarak stabil karbon temelli malzemeler, bu amaçla yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, voltaj seviyesinin düşürülmesi, su akış hızının artırılması ve pH gibi operasyonel parametrelerin optimize edilmesi de su oksidasyonunun azaltılmasına katkı sağlamaktadır. Elektrot yüzeylerine koruyucu kaplamalar

uygulanarak, su molekülleri ile doğrudan temasın engellenmesi de önerilen yöntemler arasındadır [84]. Son yıllarda, katalitik yüzey kaplamaları kullanılarak genişletilmiş potansiyel pencereleri içinde su oksidasyon kinetiğinin seçici olarak kontrol edilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Özetle, su oksidasyonu, elektrot kararlılığı ve yük verimliliği açısından CDI hücrelerinin performansını sınırlayan temel sorunlardan biri olmaya devam etmektedir.

Çözünmüş oksijen redüksiyonu, CDI hücrelerinde adsorpsiyon fazında negatif elektrot üzerinde gerçekleşir. Oksijen molekülleri elektron kazanarak hidrojen moleküllerine dönüşebilir. Bu yan reaksiyon, elektrot performansını ve iyon giderme verimliliğini etkileyebilir. Çözünmüş oksijenin hidrojen moleküllerine indirgenmesi, negatif yüklü elektrot yüzeyinde anyonlarla rekabete girer ve bu da elektrosorpsiyon verimliliğini düşürerek iyon giderme etkinliğini azaltır. Ayrıca, oksijen redüksiyon reaksiyonu elektrot-elektrolit arayüzünün kimyasal bileşimini değiştirir; bu da elektrotun aşınmasına ve performansının bozulmasına yol açabilir [85].

Bu etkileri azaltmak için birkaç önlem alınabilir. İlk olarak, desalinizasyon verimliliği ile oksijen redüksiyonunun dengelenmesi sağlanarak, gereksiz yüksek voltaj uygulamalarından kaçınılabilir. İkinci olarak, oksijen redüksiyon reaksiyonlarına karşı yüksek aşırı gerilim gösteren elektrot malzemeleri seçilebilir. Örneğin, bazı değerli metaller ve alaşımları ya da modifiye edilmiş karbon malzemeleri bu amaç için uygun olabilir [86]. Son olarak, elektrot yüzeyi kimyasal veya fiziksel yöntemlerle modifiye edilerek, oksijen redüksiyon reaksiyonunun engellenmesi sağlanabilir. Örneğin, elektrot yüzeyine nanopartiküller veya başka malzemeler kaplanarak, hedef iyonların adsorpsiyonu daha verimli hale getirilebilir ve oksijen redüksiyonunun olasılığı azaltılabilir. Ayrıca, çözünmüş oksijenin konsantrasyonu, elektrolite inert bir gaz (örneğin azot) geçirilerek azaltılabilir [87]. Oksitleyici maddeler de kullanılabilir, böylece çözünmüş oksijenin oksidasyonu teşvik edilerek, elektrot reaksiyonuna katılma olasılığı düşürülebilir.

Sonuç olarak, çözünmüş oksijen redüksiyonu, CDI performansını etkileyen önemli bir faktördür ve etkilerinin uygun işlem ve tasarım ile azaltılması, iyon giderme verimliliğini ve CDI'nin stabilitesini artırabilir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Malzeme Hazırlama ve Karakterizasyon Yöntemleri

CDI çalışmaları kapsamında elektrot üretimi ve deneysel testlerde çeşitli kimyasal bileşenler kullanılmıştır. Organik aktif malzeme olarak ticari 9,10-AQ tercih edilmiş; elektriksel iletkenliği artırmak amacıyla KB iletken karbon katkıları kullanılmıştır. Mekanik stabiliteyi sağlamak ve elektrot formunu korumak amacıyla bağlayıcı olarak PTFE tercih edilmiştir. Elektrot karışımı, belirli oranlarda hazırlanan ve çamur kıvamına getirilen bir hamur şeklinde işlenmiş; bu süreçte çözücü olarak %99,5 saflıkta etanol (Tekkim Etanol Absollü) kullanılmıştır. Elde edilen macun şeklindeki çamur, istenilen boyutlarda kesilerek kendi kendine duran (self-standing) elektrotlar hâlinde hazırlanmıştır.

Desalinasyon deneylerinde elektrolit ortamı olarak hem doğal hem de sentetik deniz suyu kullanılmıştır. Doğal deniz suyu örnekleri İstanbul ili Maltepe ilçesinin sahilinden alınmıştır. Sentetik deniz suyu ise içeriği kontrol edilebilen bir sistem sağlamak amacıyla, ticari olarak temin edilen Sinomarin Adults (Deniz suyu 87.5 ml deniz suyu üzerine Saf su eklenerek 125 ml elde edilmiştir, 23 g/L NaCl'ye eş değerdir) 125 mL burun spreyi adıyla satılmaktadır. Ayrıca, deniz suyunda yaygın olarak bulunan iyonları temsil eden çeşitli sulu elektrolit çözeltileri de ($ZnSO_4$, Na_2SO_4 , $ZnCl_2$, $MnSO_4$, Li_2SO_4) iyon giderim kapasitesinin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi amacıyla test edilmiştir.

Karakterizasyon yöntemleri arasında yer alan Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), malzemelerin yüzey morfolojisini ve mikroyapısal özelliklerini yüksek çözünürlükte görüntüleyebilen, yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. SEM, numune yüzeyine odaklanan elektron demeti aracılığıyla geri saçılan elektronlar ve karakteristik X-ışınlarından elde edilen sinyalleri kullanarak detaylı yüzey görüntüleri sunar. Bu analiz yöntemi, özellikle partikül büyüklüğü, şekli, yüzey pürüzlülüğü ve dağılım homojenliği gibi parametrelerin incelenmesinde oldukça etkilidir. [88]. Bu çalışmada, ticari 9,10-AQ, KB ve bilyalı değirmende öğütülmüş AQ/KB karışımlarının yüzey morfolojilerini değerlendirmek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Görüntüleme işlemleri, 5–15 kV hızla çalışan FEI PHILIPS XL30 SFEG model cihaz

ile yapılmış ve elektrot malzemelerinin yüzey yapısının yanı sıra morfolojik bütünlüğü ve yapısal dağılımı hakkında bilgi elde edilmiştir.

XRD, katı malzemelerin kristal yapılarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan, güçlü ve tahribatsız bir karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntem, malzemenin atomik düzeydeki düzenliliğini, faz yapısını, kristal boyutlarını ve kristallik derecesini tespit etmeye olanak tanır. Kristal yapıya sahip malzemelere gönderilen X-ışınlarının kırınım desenleri, karakteristik paternler oluşturarak her bir fazın tanımlanmasına imkân sağlar. Amorf yapılar ise belirgin kırınım piki üretmeyerek daha geniş ve zayıf bir desen ortaya koyar. Bu nedenle, XRD analizi, kristal ve amorf fazların ayırımında da etkili bir araçtır [89].

Bu çalışmada, örneklerin kristal yapılarını analiz etmek amacıyla XRD ölçümleri PANalytical X'Pert Pro marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Cu-K α ışını ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kaynağı ile 40 kV voltaj ve 30 mA akım altında yapılmıştır. Kırınım desenleri 5° – 80° 2θ aralığında, 0.02° adım genişliği ve 1 s/adım tarama süresiyle elde edilmiştir. Bu parametreler, hem yüksek çözünürlüklü desenlerin elde edilmesini sağlamış hem de kristal fazların net bir şekilde tanımlanmasına olanak vermiştir.

İndüktif Bağlantılı Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), çoklu elementlerin aynı anda ve yüksek hassasiyetle kantitatif analizini mümkün kılan ileri düzey bir analitik tekniktir. Yöntem, yüksek sıcaklıkta oluşturulan plazma ortamında atomların iyonlaştırılması ve bu iyonların karakteristik emisyon spektrumları aracılığıyla tespit edilmesine dayanır [90]. Her element kendine özgü dalga boylarında ışık yaydığı için, bu spektral bilgiler elementel içeriklerin miktarlarının belirlenmesinde kullanılır. ICP-OES, özellikle eser miktardaki (trace level) metallerin analizinde çevre, malzeme ve biyolojik bilimlerde yaygın biçimde tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, AQ/KB elektrotlarında yer alan inorganik bileşenlerin belirlenmesi amacıyla ICP analizleri, Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP-OES cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune hazırlığı kapsamında, sıvı hâlde temin edilen örneklerin her birine 6 mL numune üzerine 2 mL derişik nitrik asit (HNO_3) eklenerek çözünme sağlanmış ve her numune üç tekrarlı olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu işlem, ICP cihazının hassasiyetine uygun şekilde numunenin homojen ve kararlı bir çözelti hâline getirilmesini sağlamıştır. ICP-OES yöntemi, numunelerin kimyasal saflığını ve

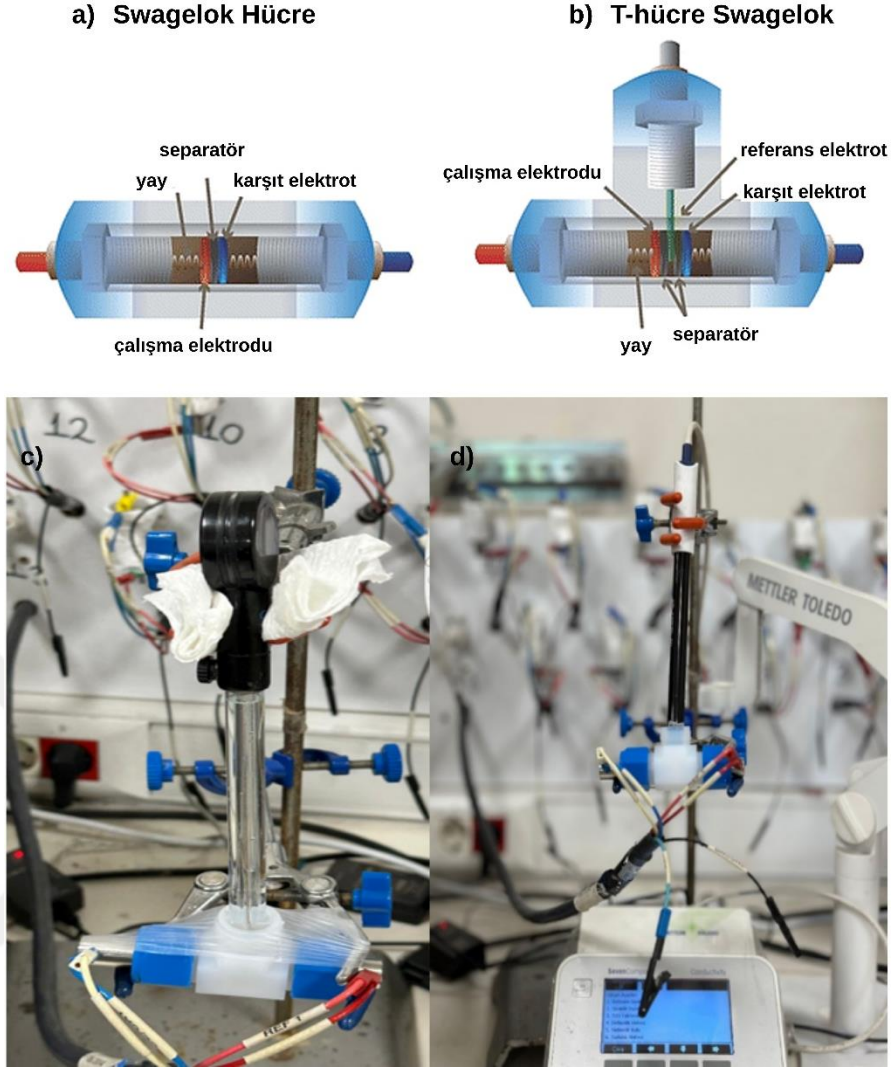
içerdiği metalik elementlerin kantitatif dağılımını belirlemede güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar sunmuştur [90].

3.2. Elektrokimyasal Yöntemler

Çalışmalar, iki elektrotlu Swagelok hücresi ve T-tipi Swagelok hücresi (**Şekil 3.3**) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu düzende, çalışma elektrotu olarak 9,10-AQ bazlı elektrotlar, uygun iyon geçişini sağlayan GF/C (Whatman) separatörü ve karşıt elektrot olarak çinko (Zn) plaka kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotlar, belirlenen oranlarda AQ, KB ve PTFE karışımından elde edilmiştir. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasına yerleştirilen separator, elektrotlar arasında kısa devreyi engellerken, iyon geçişini de düzenleyerek verimli bir elektrokimyasal ortam sağlamaktadır.

Deneysel prosedürde, elektrolit çözeltileri olarak farklı tuz çözeltileri (ZnSO_4 , Na_2SO_4 , ZnCl_2 , MnSO_4 , Li_2SO_4) kullanılmış ve her bir elektrolit için 0.12 mL elektrolit çözeltisi seperatöre eklenmiştir. Bu miktar, her iki elektrot arasındaki iyonik iletkenliği sağlamak için yeterli olmuştur. Elektrolit, hücrenin her iki tarafında eşit şekilde dağılmış ve elektrotlar ile tam temas etmesi sağlanmıştır. Hazırlanan Swagelok hücrelerin elektrokimyasal performansları çok kanallı Biologic VMP3 potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Potansiyostat, hücreye kontrollü voltaj uygulayarak elektrotlar arasındaki elektriksel davranışları incelemek için kullanılmıştır.

pH ve iletkenlik ölçümleri, T-tipi Swagelok hücre sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde, deneysel düzeneğin kurulumu klasik Swagelok hücre tasarımına benzer şekilde yapılmış; hücre içerisine bir çalışma elektrodu, karşıt elektrot, ayırıcı (separatör) ve elektrolit çözeltisi yerleştirilmiştir. Ölçüm işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla, sistemin üst kısmı uygun şekilde modifiye edilerek pH metre veya iletkenlik ölçer cihazlarının entegrasyonu sağlanmıştır. Bu sayede, deney sırasında hücre içerisindeki ortam koşulları anlık ölçülebilmektedir. **Şekil 3.1'** de iletkenlik cihazı ve pH metre'nin T tipi swagelok sisteme entegrasyonu gösterilmektedir.



Şekil 3.1: a) 2-hücreli swagelok şematik gösterimi, b) 3-hücreli t tipi swagelok şematik gösterimi, c) pH metre cihazı, d) İletkenlik cihazı.

3.2.1. Kullanılan Elektrolitler

Elektrolit seçimleri, desalinasyon sürecine en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla dikkatli bir şekilde yapılmıştır. Bu seçim sürecinde, deniz suyunda doğal olarak bulunan elementler ve iyonlar dikkate alınmış, CDI performansını doğrudan etkileyen iyonların varlığı göz önünde bulundurulmuştur. Gerçekçi uygulamalara yönelik bir yaklaşım benimsenerek, farklı elektrolit çözeltileri hazırlanmış ve elektrokimyasal testler için optimize edilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümler için hazırlanan elektrolit çözeltilerinde, iyonik iletkenlik, elektrokimyasal stabilite, pH ve galvanostatik özellikleri gibi temel parametreler

incelenmiştir. Kullanılan elektrolit çözeltileri, CDI sürecindeki iyon adsorpsiyon-desorpsiyon verimliliği açısından değerlendirilmiş ve elektrot yüzeyi ile iyonlar arasındaki etkileşimler analiz edilmiştir. Farklı tuz türleri ve konsantrasyonları da test edilerek, elektrolit kompozisyonunun elektrot performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Özellikle deniz suyu arıtımı hedeflendiğinden, elektrolit çözeltilerinde sodyum (Na^+), klor (Cl^-), magnezyum (Mg^{2+}), kalsiyum (Ca^{2+}) ve potasyum (K^+) gibi iyonların varlığına odaklanılmıştır. Bu iyonların elektrot yüzeyinde nasıl etkileşimlere girdiği, iyonik seçicilik ve elektrokimyasal kararlılık açısından değerlendirilmiştir.

Ayrıca, elektrolit çözeltilerinin farklı pH seviyelerinde nasıl bir performans sergilediği de önemli bir araştırma konusu olmuştur. Asidik, nötr ve bazik koşullarda gerçekleştirilen testlerle, elektrotların elektrokimyasal stabilitesi, su ayrışma sınırları ve iyon giderme kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Bu sayede, CDI uygulamalarında hem elektrot malzemesi hem de elektrolit seçiminin optimum hale getirilmesi için gerekli parametreler belirlenmiştir.

Bu çalışmalar, organik bazlı elektrotların CDI uygulamalarındaki potansiyelini daha iyi anlamaya yardımcı olmuş ve sürdürülebilir su arıtma süreçleri için kritik veriler sunmuştur.

Kullanılan elektrolitler ve konsantrasyonları aşağıdaki gibidir:

1 Molar Çözeltiler:

- Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)
- Lityum Sülfat (Li_2SO_4)
- Çinko TrifloroMetansülfonat ($\text{Zn}(\text{OTF})$)
- Çinko Sülfat (ZnSO_4)
- Çinko Klorür (ZnCl_2)
- Manganez Sülfat (MnSO_4)
- Alüminyum Sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)
- Magnezyum Sülfat (MgSO_4)
- Potasyum Sülfat (K_2SO_4)
- Sülfürik Asit (H_2SO_4)

Elektrokimyasal performans değerlendirmesi, galvanostatik kapasite ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında 1C akım yoğunluğu kullanılmıştır. Bu, elektrot malzemesinin teorik özgül kapasitesine karşılık gelen akım değerinde şarj ve deşarj edilmesi anlamına gelmektedir. Çalışmalar, farklı voltaj aralıklarında gerçekleştirilmiş olup, şarj ve deşarj süreçleri detaylı şekilde incelenerek kapasitif performans analizleri yapılmıştır. Ayrıca, tüm döngüsel voltammetri deneyleri 5 mV/s tarama hızıyla yürütülmüştür. Tüm elektrokimyasal testler, Biologic VMP3 model potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, çok kanallı yapısı sayesinde eş zamanlı test imkânı sunmakta ve farklı akım–voltaj protokollerinin hassas bir şekilde uygulanmasına olanak tanımaktadır.

3.2.2. Elektrot ve Hücre Oluşturma

Gerçekleştirilen tüm testlerde, ticari olarak temin edilen 9,10-AQ aktif malzeme olarak kullanılmış, bağlayıcı olarak PTFE ve iletken karbon katkı maddesi olarak Ketjen Black (KB) tercih edilmiştir. Elektrotların iletkenliğini ve yapısal bütünlüğünü optimize etmek amacıyla bu karbon katkı maddeleri dikkatle seçilmiş ve uygun oranlarda karışıma eklenmiştir.

Deneylerde, AQ-KB kompozit malzemesi hazırlanarak farklı karbon oranlarıyla testler gerçekleştirilmiştir. Karbon ve aktif malzeme oranının elektrotların elektrokimyasal performansı ve CDI sürecindeki etkinliği üzerindeki etkilerini belirlemek için üç farklı bileşim oluşturulmuştur. Hazırlanan elektrot bileşimleri şu şekildedir:

- %25 (kütlece) AQ, %55 KB, %20 PTFE
- %50 (kütlece) AQ, %30 KB, %20 PTFE
- %75 (kütlece) AQ, %5 KB, %20 PTFE

Bu oranlarla hazırlanan elektrotlar, farklı sulu elektrolit çözeltilerinde test edilerek iyon giderme performansları, elektrokimyasal stabiliteleri ve kapasite değerleri analiz edilmiştir. Farklı karbon oranlarının elektrotların iletkenlik, elektrokimyasal aktivite, spesifik kapasite ve uzun vadeli döngü stabilitesi (cyclic efficiency) üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektrot üretimi için yukarıda oranları belirlenen aktif malzeme, iletken karbon ve bağlayıcı içeren toz karışım hazırlanmış ve yüksek dispersiyon kalitesi ve

homojenlik elde etmek için 25 Hz’de çalışan bilyalı değirmen yöntemi 60 dakika uygulanmıştır. Daha sonra %20 PTFE bağlayıcı ilave edilerek, homojenliği artırmak ve bağlanma özelliklerini güçlendirmek amacıyla 30 dakika daha öğütme işlemine devam edilmiştir. Böylece parçacıklar arasında güçlü etkileşim sağlanarak karışımın yüzey alanı artırılmış ve elektrotun iletkenliği ile yapısal bütünlüğü optimize edilmiştir. **Şekil 3.2**’de de sözel ifade edilen elektrot hazırlama metotlarının şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 3.2: Elektrot hazırlık adımları.

Öğütme işlemlerinin tamamlanmasının ardından elde edilen kompozit malzeme, %99,5 saf etanol kullanılarak cam pastör pipet yardımıyla düz bir cam yüzeye inceltilerek yayılmıştır; bu aşamada karışımın sertleşme eğilimi göstermesi durumunda belirli aralıklarla ek etanol takviyesi yapılarak yaklaşık 1 mm kalınlığında homojen bir elektrot macun tabakası oluşturulmuştur. Aktif malzemenin mekanik bütünlüğünü koruyabilmesi ve elektrot yüzeyinde düzgün dağılım sağlanabilmesi amacıyla, karışım vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş, böylece içindeki etanol tamamen uzaklaştırılarak elektrot malzemesi istenilen kıvama getirilmiştir. Kurutma işlemi sonrası hazırlanan malzeme, elektrokimyasal testler ve CDI deneyleri için kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kurutma işlemi tamamlanan numuneler, Swagelok sistemlerine uygun elektrotlar oluşturmak amacıyla belirli ölçülerde

kesilmiştir. Kesim işlemi, Swagelok sistemlerinde bulunan 1.5 mm çapına sahip kutuplara uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve her bir kesilen numunenin kütlesi dikkatlice ölçülerek kayıt altına alınmıştır. Bu adım, her bir elektrotun test sürecinde homojen bir değerlendirmeye tabi tutulmasını sağlamak adına kritik öneme sahiptir. Çalışmalarda kullanılan elektrotların aktif malzeme miktarı 3 ile 5 mg arasında değişmektedir.

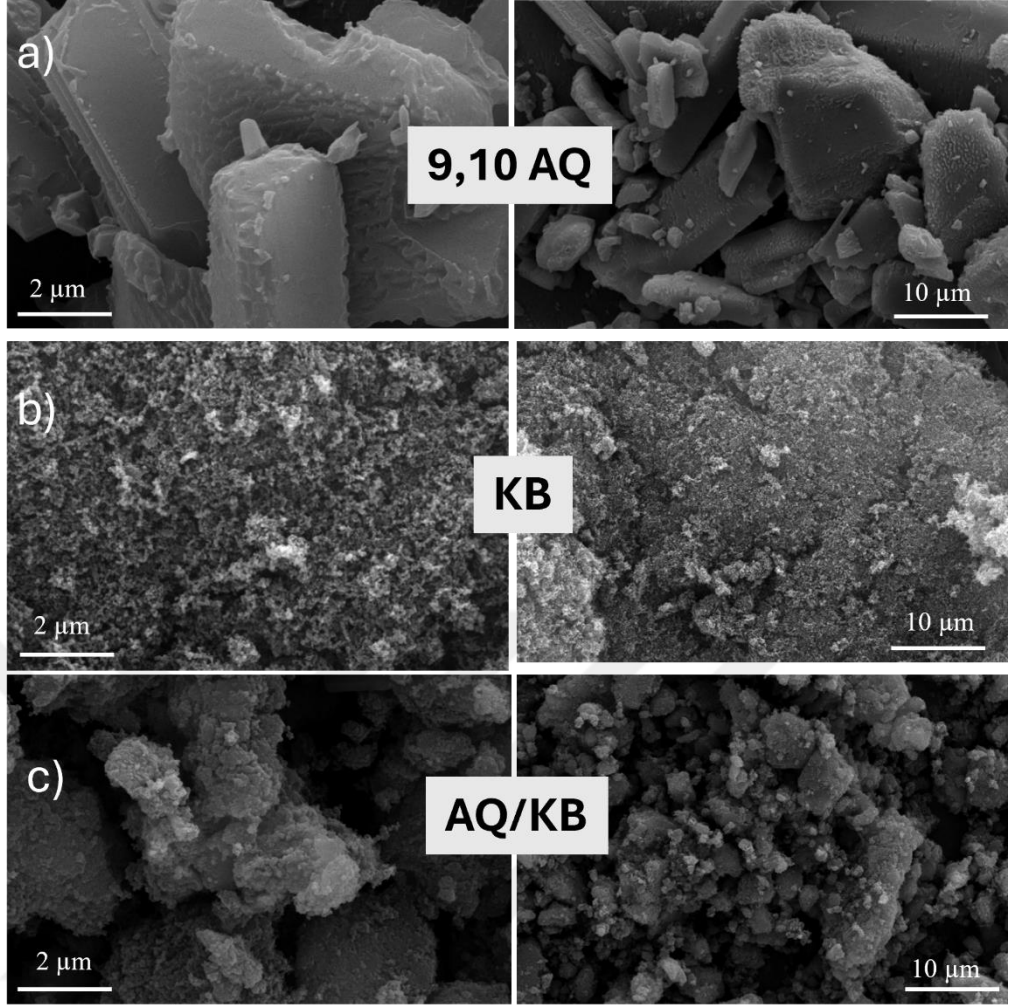
Elektrolit seçiminde, iyonların elektrokimyasal davranışları göz önünde bulundurulmuş, farklı tuz çözeltilerinin elektrot yüzeyi ile etkileşimi analiz edilmiştir. Ayrıca, farklı pH seviyelerinin elektrokimyasal kararlılığa etkisi incelenmiş ve optimum çalışma koşullarının belirlenmesine yönelik kapsamlı veriler elde edilmiştir.

Sonuç olarak genel deneysel prosedürlerden bahsedilen bu bölümde, farklı karbon oranlarına sahip elektrot malzemelerinin ve farklı elektrolit çözeltilerinin CDI performansı üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Tüm deneyler, oda sıcaklığında, atmosfer ortamında altında yürütülerek, dış etkenlerin test sonuçlarına etkisinin en aza indirilmesi sağlanmıştır. Elde edilen bulgular, organik bazlı elektrotların CDI uygulamalarındaki potansiyelini ortaya koymakta ve sürdürülebilir su arıtma teknolojileri için yeni stratejiler geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Malzeme Hazırlama ve Karakterizasyonları

Bilyalı değirmende (ball mill) 60 dakika ve 25 Hz’de öğütülen AQ/KB kompozit yapısı SEM ile analiz edilmiş; bu işlemin partikül boyutunu küçülterek elektrot yüzey alanını artırdığı, karbon katkı maddelerinin AQ yüzeyine homojen şekilde entegre olduğu görülmüştür. **Şekil 4.1.a**’da, AQ’nun kristalin yapısına sahip olduğu ve yüzey morfolojisinin belirgin olduğu gözlemlenmiştir. **Şekil 4.1.b**’de ise yüksek büyütme oranlarında elde edilen görüntüler, KB’nin gözenekli morfolojisinin elektrot yapılarında iyon taşınımını kolaylaştırarak elektrolit ile etkileşim yüzeyini artırma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. **Şekil 4.1.c**’de bu iki bileşenden oluşan AQ/KB kompozit yapının homojen bir dağılım sergilediği ve karbon katkılarının AQ yüzeyine iyi entegre olduğu görülmektedir. Özellikle 60 dakika boyunca 25 Hz’de gerçekleştirilen bilyalı değirmen işlemi sonrası elde edilen karışımlarda, iletken karbonların yüzey boyunca düzgün bir şekilde yayıldığı tespit edilmiştir. Bu morfolojik analizler, yüzey homojenliği, gözeneklilik ve partikül boyutu gibi parametrelerin elektrokimyasal performans üzerindeki etkisini anlamak açısından kritik öneme sahiptir. Elde edilen SEM görüntüleri, CDI uygulamalarına yönelik olarak geliştirilen elektrotların yapısal uygunluğunu ve tasarım optimizasyonunu desteklemiştir.

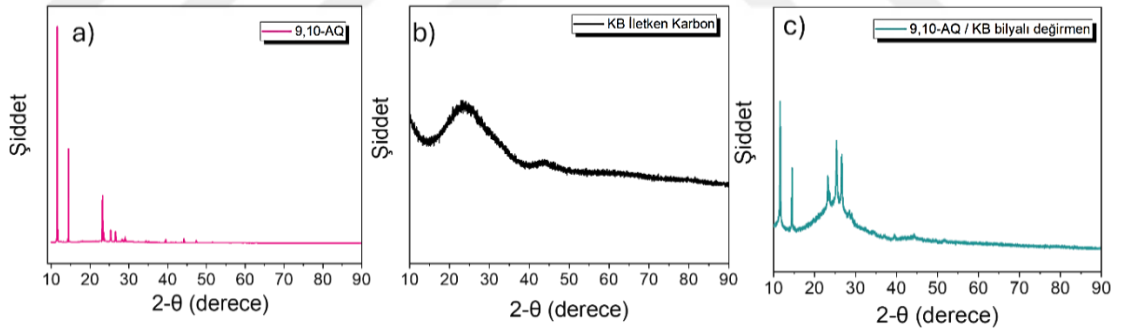


Şekil 4.1: a) 9,10-AQ'a ait, b) KB iletken karbonun'a ait SEM görüntüleri c) Bilyalı değirmen işleminden sonra ticari 9,10-AQ ve KB'ye ait farklı yakınlıktaki SEM görüntüleri.

Şekil 4.2.a'da sunulan ticari 9,10-antrakinon (9,10-AQ) XRD örüntüsünde, 11.5° , 14.5° , 23° ve 25° konumlarında belirgin kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Bu açılar, literatürde 9,10-AQ'un karakteristik kristal fazlarına karşılık gelen değerlerle yüksek düzeyde uyum göstermekte olup, malzemenin kristalin yapısının korunduğunu ortaya koymaktadır [91]. Amorf faz içermemesi, 9,10-AQ'un elektrokimyasal kararlılığı ve çevrimsel tekrar edilebilirliği açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, elde edilen pik yoğunluklarının referans desenlerle güçlü uyumu, malzemenin yüksek saflıkta olduğunu ve sentez/üretim sürecinde kristal yapının bozulmadan korunduğunu göstermektedir. **Şekil 4. 2.b'**de KB karbonunun XRD örüntülerinde yaklaşık 23° (002 düzlemi) ve 42° (100 düzlemi) civarında, grafitik yapıya özgü ancak amorf karakterli geniş tabanlı iki temel pik gözlemlenmiştir. Bu genişlik, malzemenin gözenekli ve

düşük kristallilik düzeyini yansıtarak yüksek yüzey alanı ve iletkenlik gibi özellikler hakkında bilgi sunmaktadır [92-94].

Şekil 4.2.c'de sunulan 9,10-AQ/KB kompozitlerine ait XRD örüntülerinde, her iki bileşenin karakteristik kırınım sinyalleri belirgin şekilde gözlemlenmiştir. 9,10-AQ'a özgü keskin zirvelerin korunması, kristalin yapının kompozit içinde bozulmadan kaldığını gösterirken; iletken karbona ait geniş pikler, amorf-grafitik yapıların varlığını doğrulamaktadır. Özellikle 23° bölgesinde gözlenen sinyal örtüşmeleri, her iki fazın homojen karıştığını, malzemelerin fiziksel uyum içerisinde olduğunu ve yapıların bozunmadığını göstermektedir [93]. Kompozitlerde amorf faza dair bir belirtiyeye rastlanmaması, bileşenlerin kristal yapılarının korunduğunu ve başarılı bir toz karışımı oluşturulduğunu ortaya koymaktadır. Tüm bu analizler birlikte değerlendirildiğinde, 9,10-AQ'un yüksek kristal yapısının, KB'nin iletken karbon karakterlerinin ve kompozitin yapısal bütünlüğünün başarıyla muhafaza edildiği görülmektedir. Elde edilen bulgular, hem aktif materyal (9,10-AQ) hem de iletken karbon açısından elektrot performansını belirleyen kristal düzenlilik, faz uyumluluğu ve yapısal saflık kriterlerinin karşılandığını göstermektedir.



Şekil 4.2: Ball mill işlemi sonrası a) 9,10-AQ, b) KB ve c) AQ/KB ait XRD çizimleri.

Deniz suyunun elementel bileşimini belirlemek amacıyla ICP spektrometresi kullanılarak nicel analizler gerçekleştirilmiştir. Geniş bir konsantrasyon aralığında yüksek duyarlılıkla ölçüm yapabilen ICP yöntemi, özellikle sulu ortamlardaki metal iyonlarının ve diğer elementlerin iz düzeyden makro düzeye kadar tayininde güvenilir bir tekniktir. Elde edilen ölçüm sonuçları, ppm (parts per million) cinsinden hesaplanmış; daha sonra kimyasal hesaplamalarda kullanılabilirliği artırmak amacıyla

molarite (mol/L) birimine dönüştürülmüştür. Bu sayede, deniz suyunun iyonik içeriği deneysel verilerle nicel olarak ortaya konmuştur.

Molarite hesaplamaları, deniz suyundaki iyonik bileşenlerin kimyasal davranışlarını, iyonik yük dengesini ve potansiyel elektrokimyasal etkileşimlerini anlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Bu sayede, CDI sürecinde hangi iyonların daha etkin bir şekilde uzaklaştırılabileceği, elektrot malzemesi ile iyonlar arasındaki etkileşim mekanizmaları ve sistemin iyon seçiciliği gibi önemli faktörler değerlendirilebilmektedir. ICP analizleri ile doğal deniz suyunda bulunan majör iyonların konsantrasyonları belirlenmiş ve bunların elektrokimyasal sistemlerdeki etkileri üzerine yorumlamalar yapılmıştır.

Deniz suyunun toplam iyonik yükü ve elektriksel iletkenliği üzerinde belirleyici rol oynayan başlıca iyonlar arasında Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi türler yer almaktadır. Bu iyonların varlığı, elektrokimyasal sistemlerin performansını doğrudan etkileyen temel parametrelerdendir. Dolayısıyla, yürütülen çalışmalarda bu iyonların dikkatle değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. **Tablo 2.2**'de, doğal ve sentetik deniz suyu örneklerinde bu iyonlara ait konsantrasyon ve molarite değerleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Hesaplamalar $\text{Mol/L} = (\text{g/L}) / (\text{mol kütlesi, g/mol})$ olarak yapılmıştır ve kullanılan seyreltme faktörü ise $8/6 = 1.33$ (ölçümlerde 8 ml toplam hacim içerisine 6 ml numune) olarak dikkate alınmıştır.

Tablo 2.2: Doğal ve sentetik deniz suyu element konsantrasyonları.

İyonlar	Sentetik Deniz Suyu (ppm)	Doğal Deniz Suyu (ppm)	Sentetik Deniz Suyu (Molarite)	Doğal Deniz Suyu (Molarite)
Sodyum (Na)	1708.50	3961.12	0,074347	0,171390
Potasyum (K)	184.54	704.02	0,004112	0,018337
Magnezyum (Mg)	261.81	620.81	0,011378	0,025884
Kükürt (S)	257.80	550.71	0,008785	0,017727
Kalsiyum (Ca)	129.65	274.61	0,003488	0,007042
Çinko (Zn)	0,0723	0,0461	0,000003	0,000001

Bunun yanı sıra, deniz suyunda daha düşük konsantrasyonlarda iz elementlere de rastlanmıştır. Yapılan analizlerde bor (B), manganez (Mn), çinko (Zn), vanadyum (V) ve kurşun (Pb) gibi elementlerin eser miktarlarda bulunduğu tespit edilmiştir. Bu iz elementler, düşük konsantrasyonlarda olmalarına rağmen elektrot malzemeleriyle

etkileşime girerek elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğini ve sistemin uzun vadeli stabilitesini etkileyebilir. Özellikle, ağır metal iyonlarının sistem içinde nasıl davrandığı ve CDI süreçlerindeki rolü, su arıtma teknolojilerinde büyük önem taşımaktadır. Buna karşın, Al, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ve P gibi elementlerin deniz suyu içerisinde bulunmadığı belirlenmiştir.

Bu kapsamda, ICP analizleri sayesinde deniz suyunun iyonik içeriği detaylı olarak belirlenmiş ve CDI sistemlerinde hangi iyonların etkin bir şekilde uzaklaştırılabileceği konusunda önemli bilgiler elde edilmiştir. Deniz suyu içerisindeki farklı iyonların molariteye dönüştürülmesiyle, iyon giderme performansına yönelik ileri analizlerin gerçekleştirilmesi mümkün hale gelmiştir. Bu sonuçlar, elektrokimyasal sistemlerin optimize edilmesi ve sürdürülebilir su arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi açısından kritik veriler sunmaktadır.

Sentetik deniz suyunun elementel bileşiminin belirlenmesi amacıyla ICP analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, özellikle çözeltideki ana iyonların ve eser elementlerin yüksek hassasiyetle tayin edilmesine olanak tanımaktadır. Elde edilen veriler, sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg), kükürt (S) ve kalsiyum (Ca) gibi iyonların ön planda olduğunu göstermektedir. Bu elementlerin sırasıyla 1708.5 ppm, 184.54 ppm, 261.81 ppm, 257.8 ppm ve 129.65 ppm düzeylerinde tespit edildiği belirlenmiştir. Buna ek olarak, bor (B), manganez (Mn), çinko (Zn), vanadyum (V) ve kurşun (Pb) gibi daha düşük konsantrasyonlardaki iz elementler de analiz sonucunda gözlemlenmiştir.

Doğal deniz suyunun ICP analizi ile elde edilen verilerle karşılaştırma yapıldığında, doğal deniz suyunun daha zengin bir elementel içeriğe sahip olduğu açıkça görülmektedir. Özellikle doğal deniz suyundaki kalsiyum (Ca) konsantrasyonunun yaklaşık 2 kat, potasyumun (K) 4.5 kat, magnezyumun (Mg) 2.5 kat, sodyumun (Na) 2.3 kat ve kükürtün (S) ise 2.1 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir (**Tablo 2.2**). Bu farklar, doğal deniz suyunun uzun jeolojik süreçler ve biyokimyasal döngüler sonucunda oluşan kompleks yapısını yansıtırken, sentetik deniz suyunun daha sınırlı ve kontrollü bir içeriğe sahip olduğunu göstermektedir.

Bu kapsamda, sentetik çözeltiler deneysel çalışmalarda tekrarlanabilirliği yüksek bir ortam sunsa da, doğal sistemlerdeki karmaşıklığın tam olarak yansıtılamayacağı göz

önünde bulundurulmalıdır. ICP analiz tekniği ise bu iki ortam arasındaki kimyasal farklılıkları ortaya koymak açısından son derece güçlü ve güvenilir bir yöntemdir.

4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal ve tuz giderim performanslarının sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilmesi amacıyla, deneysel çalışmalarda kullanılacak elektrolit çözeltilerinin pH ve iletkenlik özellikleri ilk olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda, toplam 10 farklı elektrolitin 1 M derişimdeki çözeltileri hazırlanarak ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ancak bazı elektrolitlerde, 1 M derişimde tam çözünme sağlanamadığından, bu tür örneklerde ölçümler 0.5 M derişimde yapılmıştır. Elde edilen pH ve iletkenlik değerleri **Tablo 2.3**'te sunulmakta olup, sistem performanslarının yorumlanmasında referans niteliği taşımaktadır.

Tablo 2.3: Kullanılan elektolitler ve iletkenlik-pH değerleri.

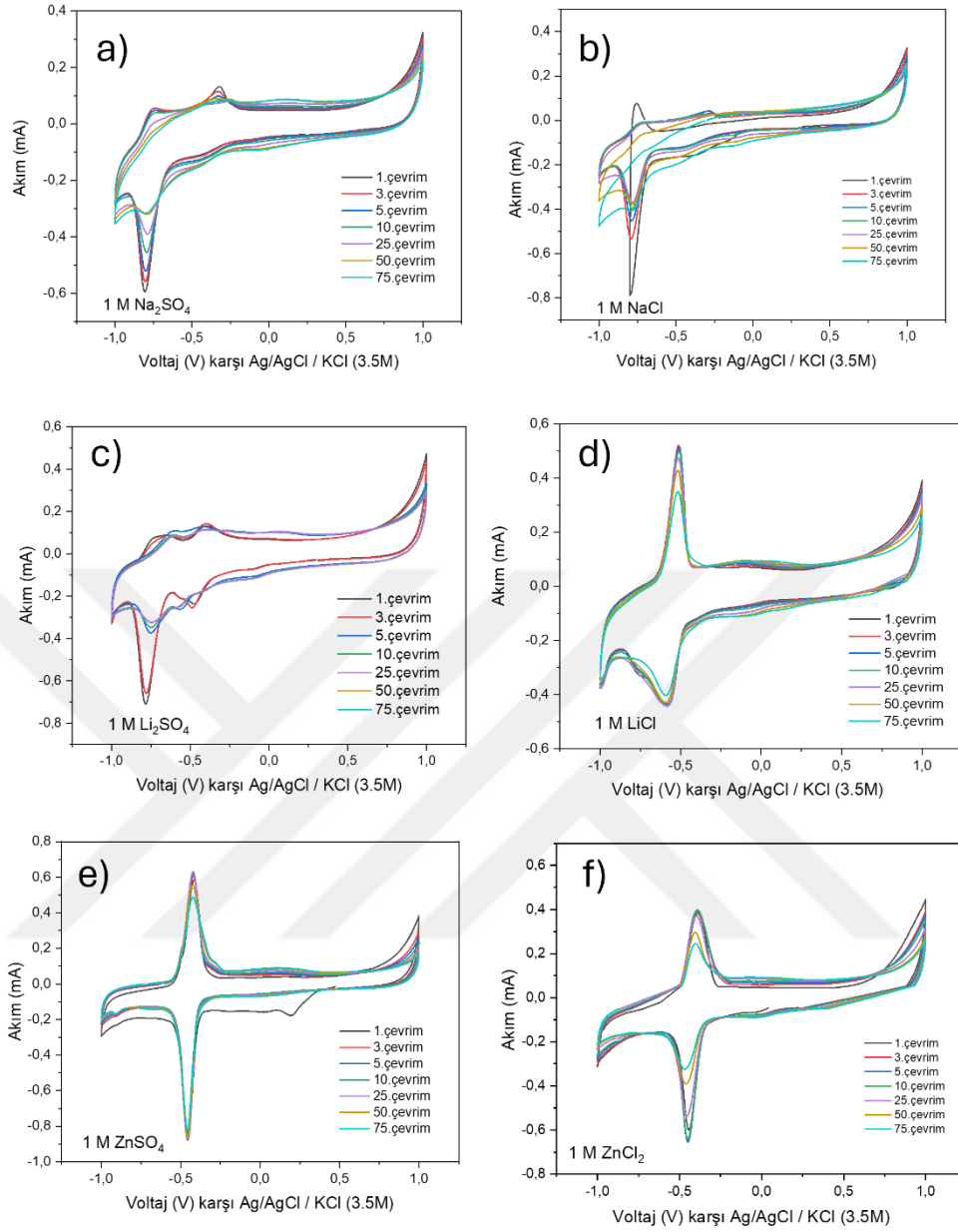
Elektrolitler	İletkenlik (mS/cm)	pH
1 M Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)	81,24	6,74
1 M Sodyum Klorür (NaCl)	86,82	6,68
1 M Lityum Sülfat (Li_2SO_4)	78,83	9,11
1 M Lityum Klorür (LiCl)	77,26	6,27
1 M Çinko TrifloroMetansülfonat ($\text{Zn}(\text{OTF})$)	55,58	5,37
1 M Çinko Sülfat (ZnSO_4)	33,45	4,91
0.5 M Çinko Klorür (ZnCl_2)	65,44	5,91
1 M Manganez Sülfat (MnSO_4)	42,15	5,48
1 M Alüminyum Sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)	43,27	7,27
1 M Magnezyum Sülfat (MgSO_4)	46,82	6,98
0.5 M Potasyum Sülfat (K_2SO_4)	78,88	8,32
1 M Sülfürik Asit (H_2SO_4)	416,23	0,36

Na tuzlarına ek olarak farklı iyon gruplarını içeren sulu elektrolitler de, %50 AQ, %30 KB ve %20 PTFE oranlarında hazırlanan elektrot bileşimleri kullanılarak 1 mV/s tarama hızında ve (-1.0 – 1.0) V çalışma voltaj aralığında döngüsel voltametri (CV) ile test edilmiştir.

Öncelikle sodyum tuzu içeren testler yapılmıştır. Sodyum sülfat (1M Na₂SO₄) çözeltisiyle yapılan CV analizinde, redoks reaksiyonlarının geniş bir potansiyel aralığına yayıldığı tespit edilmiştir. Özellikle -0.82 V'da indirgenme ve -0.40 V ile +0.78 V civarında yükseltgenme pikleri açık biçimde tanımlanabilmiştir (**Şekil 4.3.a**). 1 M NaCl elektrolitiyle yapılan deneysel çalışmalarda ise redoks pikleri -0.76 V (indirgenme) ve -0.75 V (yükseltgenme) potansiyellerinde gözlemlenmiştir. (**Şekil 4.3.b**).

+1 değerlikli bir başka tuz da Li temelli olarak kullanılmıştır. 1M Li₂SO₄ çözeltisinde yapılan ölçümler, -0.77 V'da bir indirgenme piki ve -0.52 V civarında bir yükseltgenme piki ile karakterize edilmiştir. Bu simetrik olmayan dağılım, lityum iyonlarının elektrot yüzeyiyle olan kinetik etkileşimlerinde farklılıklar bulunduğunu ortaya koymaktadır (**Şekil 4.3.c**). 1 M LiCl çözeltisi ile yürütülen çalışmalarda, indirgenme ve yükseltgenme pikleri sırasıyla -0.57 V ve -0.55 V potansiyellerinde ortaya çıkmıştır. Oldukça yakın değerlere sahip bu iki pik, sistemin hızlı ve tersinir redoks tepkimelerine olanak tanıdığını göstermektedir (**Şekil 4.3.d**).

+1 değerlikli iyonlar içeren sistemlerin ardından, elektrot performansı iki değerlikli Zn²⁺ iyonları içeren çözeltiyle değerlendirilmiştir. Sodyum ve lityum tuzlarıyla elde edilen verilerle karşılaştırıldığında, ZnSO₄ elektrolitinin hem daha yüksek iyonik iletkenlik sunması hem de AQ-temelli elektrotlarla gösterdiği yüksek etkileşim potansiyeli nedeniyle bu elektrolit tercih edilmiştir. 1 M ZnSO₄ kullanılarak yürütülen CV analizlerinde, -0.50 V ile -0.40 V aralığında belirgin redoks tepkimeleri gözlemlenmiştir. Bu dar potansiyel penceresinde yer alan simetrik indirgenme ve yükseltgenme pikleri, elektrot–elektrolit arayüzünde kararlı ve tersinir bir iyon transfer mekanizmasının sürdürüldüğünü göstermektedir (**Şekil 4.3.e**). Benzer biçimde, 1 M ZnCl₂ içeren ortamda gerçekleştirilen analizlerde de redoks tepkimeleri -0.50 V ile -0.45 V aralığında gözlenmiş olup, Zn²⁺ iyonlarının AQ yüzeyiyle gösterdiği elektrokimyasal etkileşimin iki farklı elektrolitte de tutarlı bir şekilde devam ettiği anlaşılmaktadır (**Şekil 4.3.f**).



Şekil 4.3: Farklı tuzlarla hazırlanan, a) Na_2SO_4 , b) NaCl , c) Li_2SO_4 d) LiCl e) ZnSO_4 f) ZnCl_2 elektrolitlerin CV grafikleri.

Farklı tuzlarla hazırlanan elektrolitlerin CV ölçümlerinin yapılmasının amacı, deniz suyunda yaygın olarak bulunan iyonları temsil eden iyonların, AQ çalışma elektrotunun yapısına girip çıkabilirliğini göstermek ve elektrotun farklı elektrolitler içerisindeki iyonlarla redoks etkileşimini belirlemektir.

4.2.1. Farklı Aktif Malzeme/Karbon Oranlarının Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde, aktif malzeme olarak sırasıyla %25, %50 ve %75 oranlarında 9,10-antrakinon (9,10-AQ) içeren elektrot formülasyonları hazırlanmış ve farklı AQ miktarlarının sistem performansı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Elektrolit bileşeni olarak, yukarıda sunulan CV testleri dikkate alındığında en iyi performansı ve kararlı çevrim davranışını gösteren ZnSO_4 tuzu tercih edilmiştir. Tüm kompozisyonlarda aksi belirtilmedikçe bağlayıcı oranı sabit tutularak %20 PTFE kullanılmıştır. Bu yaklaşım, özellikle aktif madde oranındaki artışın iyon elektrosorpsiyon kapasitesi ve çevrim performansı üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak değerlendirmek açısından önemli bir temel oluşturmuştur.

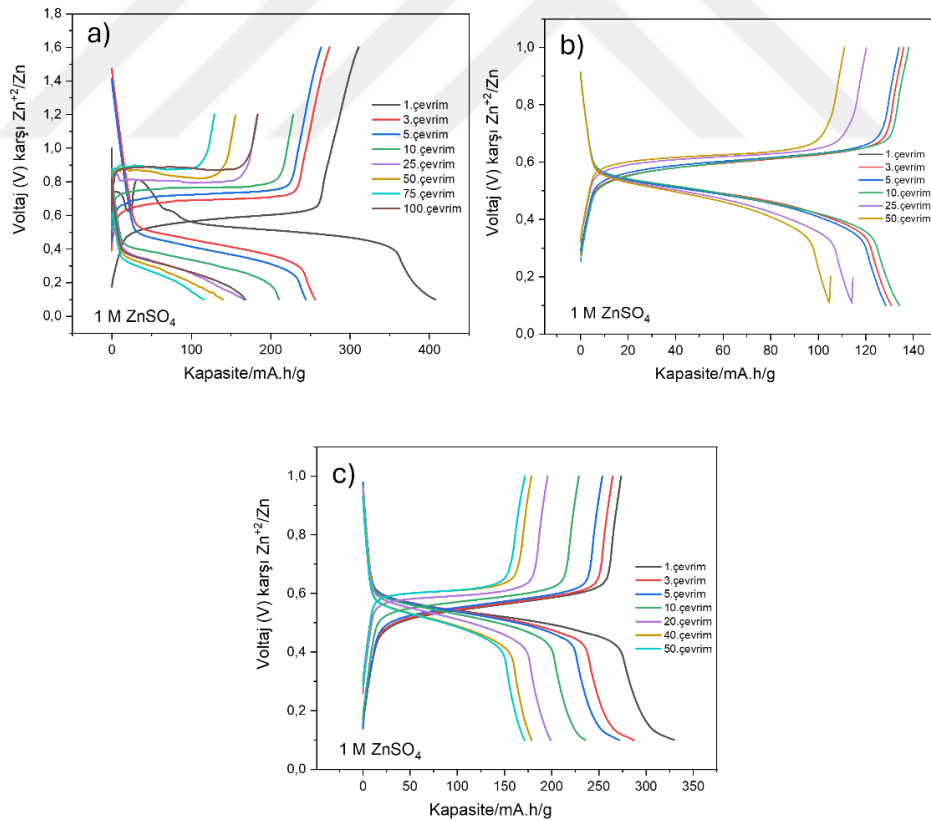
Yürütülen deneysel çalışmalarda, AQ:KB:PTFE (25:65:10) ve (25:55:20) oranlarında hazırlanan elektrotlar kullanılarak, 9,10-antrakinon (AQ) temelli elektrotların yapısal bileşimi, uygulanan potansiyel penceresi ve bağlayıcı oranının elektrokimyasal performans üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. İlk aşamada, AQ içeriği %25 oranında sabit tutulmuş; iletken katkı maddesi olarak %65 oranında KB ve bağlayıcı olarak %10 oranında PTFE kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M ZnSO_4 çözeltisinin tercih edildiği bu sistemde, 0,1–1,2 V potansiyel aralığında uygulanan galvanostatik şarj-deşarj testleri sonucunda yaklaşık 250 mAh/g özgül kapasite elde edilmiş ve 100 çevrim boyunca kararlı bir performans gözlemlenmiştir. Bu bulgular, AQ'nin elektrokimyasal reversibilitesi ile birlikte geniş voltaj aralığının iyon transferini destekleyici etkisini yansıtmaktadır (**Şekil 4.4.a**) [97].

Başka bir çalışmada ise aynı elektrot kompozisyonu ve elektrolit çözeltisi kullanılarak, uygulanan voltaj aralığı 0,1–1 V ile sınırlandırılmıştır. Bu değişiklik sonucunda, sistemin çevrim dayanıklılığı 50 çevrime düşerken, özgül kapasite 130 mAh/g seviyesinde kalmıştır. Potansiyel penceresinin daraltılması, elektrot malzemesinin redoks aktivitesinin tam olarak değerlendirilememesine ve dolayısıyla daha düşük kapasite kazanımına neden olmuştur (**Şekil 4.4.b**) [95].

Diğer bir çalışmada, elektrot bileşiminde bağlayıcı oranına odaklanılmış ve %25 AQ içeriği sabit tutulurken, KB oranı %65'ten %55'e düşürülerek PTFE oranı %20'ye çıkarılmıştır. 0,1–1,2 V aralığında gerçekleştirilen testlerde, bu yeni kompozisyonun hem kapasite hem de çevrim kararlılığı açısından daha üstün performans sergilediği belirlenmiştir. Yaklaşık 250 mAh/g düzeyinde elde edilen özgül kapasite ve döngüsel

stabilitenin artışı, bağlayıcının yüzey homojenliği sağlaması, mekanik bütünlüğü güçlendirmesi ve iyon taşınımını kolaylaştırıcı etkileriyle ilişkilendirilmiştir (**Şekil 4.4.c**). Bu sonuçlar, elektrot tasarımında sadece aktif ve iletken bileşen oranlarının değil, aynı zamanda bağlayıcı içeriğinin de optimize edilmesinin enerji depolama sistemlerinin verimliliği açısından belirleyici bir faktör olduğunu ortaya koymaktadır [93].

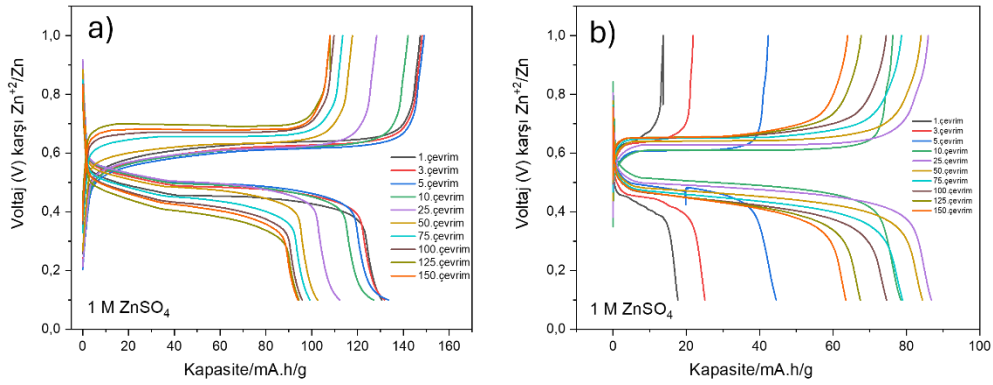
Yapılan ön değerlendirme çalışmaları sonucunda, elektrot kompozisyonlarında bağlayıcı madde olarak kullanılan PTFE'nin %20 oranında sabitlenmesi, sistemin hem elektroaktif stabilitesi hem de çevrim dayanıklılığı açısından optimum performans sunduğunu ortaya koymuştur. Bu doğrultuda, izleyen deneysel aşamalarda PTFE oranı %20'de sabit tutulmuş ve bu yapı korunarak aktif malzeme ve iletken karbon oranlarının etkileri incelenmiştir. Böylece, elektrot formülasyonlarında malzeme oranlarının optimize edilmesiyle kapasite, verimlilik ve uzun dönem kararlılığın karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir.



Şekil 4.4: a) %25 AQ / %65 KB / %10 PTFE elektrot ile ZnSO₄ ortamında 0,1–1,2 V aralığında çevrim performansı, b) Voltaj aralığı 0,1–1,0 V'a düşürüldüğünde kapasite değişimi, c) PTFE oranı %20'ye çıkarıldığında kapasite ve çevrim kararlılığı üzerindeki etkisi.

İzleyen deneysel kademede, elektrot kompozisyonu k t lece %50 AQ, %30 KB ve %20 PTFE oranlarında olacak şekilde yeniden düzenlenmiştir. Bu yapılandırma, ** ekil 4.5.a**'da sunulmakta olup aktif malzeme oranının artırıldığı, iletken karbon oranının ise orta seviyeye çekildiği bir sistemdir. Elektrotlar aynı prosedürle hazırlanarak yine 1 M ZnSO₄    eltisi içinde 0,1–1 V aralığında test edilmiştir. Elde edilen veriler, bu elektrot bileşiminin hem çevrim kararlılığı hem de d    k polarizasyon davranışı açısından daha dengeli bir performans sergilediğini göstermiştir. Yaklaşık 130 mAh/g seviyesinde kapasiteye ulaşan bu sistem, üç kat daha uzun çevrim ömrü ile dikkat çekmiş; bu durum, AQ ve KB oranları arasında kurulan dengenin elektrokimyasal verimliliği artırmada belirleyici bir rol oynadığını ortaya koymuştur. Bu kompozisyonun sunduğu sonuçlar, elektrot tasarımımda yalnızca yüksek kapasite değil aynı zamanda uzun vadeli kararlılığın da sa lanabilece ini göstermektedir.

Son aşamada ise, %75 AQ, %5 KB ve %20 PTFE oranlarında hazırlanan elektrotlar test edilmiştir. ** ekil 4.5.b**'de sunulan bu yapılandırmada, aktif malzeme oranı maksimize edilmiş ancak iletken karbon oranı k t lece %5'e kadar azaltılmıştır. Şarj-deşarj karakterizasyonları, aynı şekilde 1 M ZnSO₄ ortamında 0,1–1 V potansiyel penceresinde yürütülmüştür. Deneysel veriler, çevrim kararlılığı açısından %50 AQ içeren yapıya benzer bir profil ortaya koysa da, kapasite değerlerinin yaklaşık 40 mAh/g daha d    k seviyelerde kaldığını göstermiştir. Ayrıca, sistemin uzun çevrimli performansında belirgin d      gözlenmiş; bu durum, yeterli iletkenlik sa lanamadı ında aktif madde oranının tek başına yüksek performans için yeterli olmadığını ortaya koymuştur. Sonuçlar, elektrot bileşiminde iletken karbon oranının kritik önemde olduğunu ve yalnızca aktif madde miktarına odaklanmanın verimlilik açısından yetersiz kalabileceğini göstermektedir [96]. Bu değerlendirmeler doğrultusunda, %50 AQ / %30 KB / %20 PTFE bileşimi, hem kapasite hem de çevrim dayanıklılığı bakımından en dengeli sonuçları sunmuş ve takip eden çalışmalarda temel yapı olarak benimsenmiştir.



Şekil 4.5: a) %50 AQ'lu yapının çevrim kararlılığı ve kapasitesi, b) %75 AQ'lu elektrotun düşük karbonla performansı.

Gerçekleştirilen tüm bu deneysel çalışmalar, AQ/karbon oranlarının sistem performansı üzerindeki etkilerini kapsamlı bir şekilde analiz edip optimum oranları saptamayı hedeflemiştir. Veriler sonucunda, hem kapasite hem de çevrim kararlılığı açısından en dengeli ve tekrarlanabilir sonuçların %50 AQ / %30 KB / %20 PTFE elektrot bileşiminde elde edildiği belirlenmiştir. Bu doğrultuda, izleyen tüm elektrokimyasal karakterizasyonlar ve CDI testleri bu optimize kompozisyon esas alınarak sürdürülmüştür. Böylece hem malzeme verimliliği hem de sistem kararlılığı açısından en uygun parametrelerin standardize edilmesi sağlanmıştır.

4.2.2. Farklı Elektrolitlerin Elektrokimyasal Performansa Etkileri

%50 AQ / %30 KB / %20 PTFE oranlarına sahip elektrot kompozisyonları kullanılarak yürütülen deneysel çalışmalarda, farklı elektrolit ortamlarının sistem performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektrot üretiminde, malzeme bileşenlerinin homojen karışımını sağlamak amacıyla bilyalı değirmen yöntemi kullanılmıştır. Şarj-deşarj karakterizasyonları ise tüm sistemlerde 0,1 V ile 1 V potansiyel aralığında ve sabit 1C akım yoğunluğu altında gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda test edilen elektrolit çözeltileri olarak sırasıyla 1M Zn(OTF)₂, 1M Li₂SO₄, 1M Na₂SO₄, 1M MnSO₄, 1M Al₂(SO₄)₃, 0.5M K₂SO₄, 1M H₂SO₄, 0.5M ZnCl₂, 1M MgSO₄ kullanılmıştır. Bazı tuzlar için (örneğin K₂SO₄ ve ZnCl₂), 1 M konsantrasyonda yeterli çözünme sağlanamadığından, deneyler daha düşük derişim olan 0.5 M çözeltilerle yürütülmüştür.

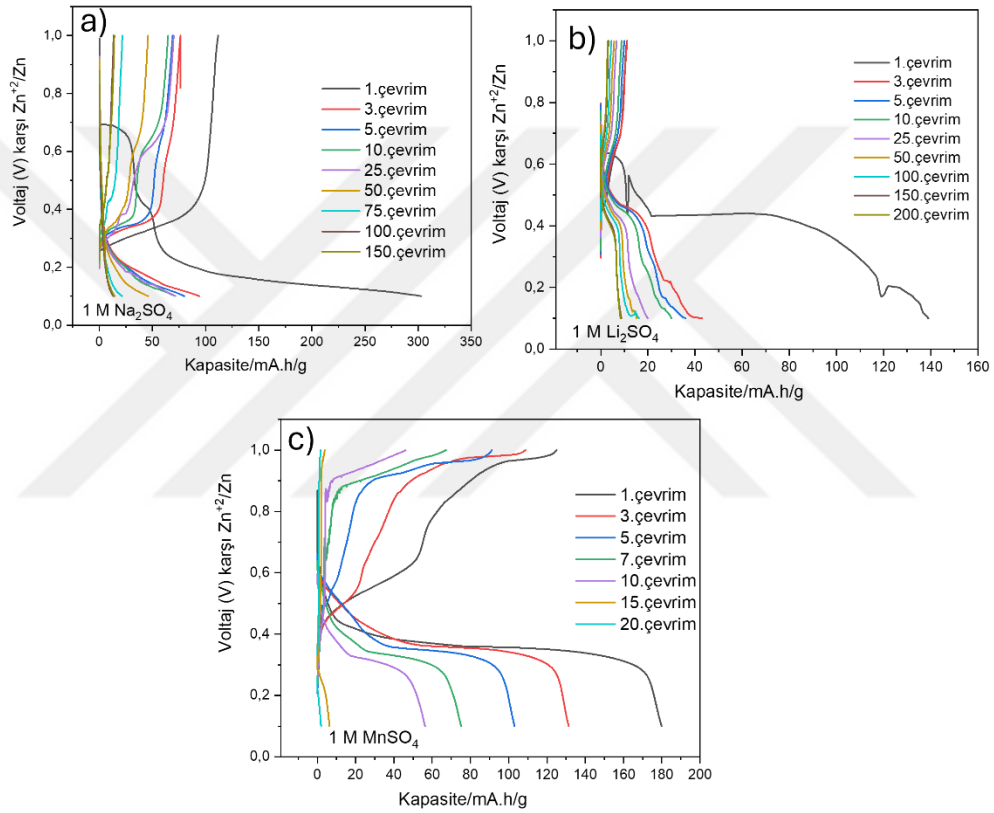
Bu geniş elektrolit yelpazesi, hem farklı katyon türlerinin hem de pH, iletkenlik ve çözeltinin kimyasal özelliklerinin elektrokimyasal performans etkilerini değerlendirmek amacıyla seçilmiştir. Elde edilen bulgular, sistemin farklı iyonik ortamlardaki davranışını anlamaya katkı sunarken, çalışmaların ilerleyen aşamalarında doğal ve sentetik deniz suyu koşullarında gerçekleştirilecek uygulamalara bilimsel temel oluşturacaktır.

Belirlenen elektrot kompozisyonu ile gerçekleştirilen ilk deneysel çalışmalarda, karışık elektrot olarak Zn folyo kullanılmış ve elektrolit olarak 1 M Na_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Uygulanan test koşulları aynı şekilde 0,1 V–1 V potansiyel aralığında sabit tutulmuştur (**Şekil 4.6.a**). Yaklaşık 150 çevrim boyunca test edilen sistemde özgül kapasite değeri 65 mAh/g düzeyinde gerçekleşmiştir. Ancak, özellikle ilk birkaç döngü sonrasında kapasitede belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, Na^+ iyonlarının elektrot yapısına entegrasyonunun sınırlı kalması ya da elektrot-elektrolit ara yüzeyinde farklı iyonik etkileşimlerin meydana gelmesiyle ilişkilendirilebilir. Elde edilen bulgular, elektrolit seçiminin sistemin uzun dönem performansı üzerindeki kritik rolünü açıkça ortaya koymaktadır. Bu çalışma, yüksek AQ içeriğinin iletken karbon ve bağlayıcı oranlarıyla birlikte değerlendirilerek elektrot verimliliğine olan katkısını belirlemek açısından temel teşkil etmiştir. [97].

Aynı elektrot kompozisyonu ile bu kez elektrolit olarak 1 M Li_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. 0,1 V–1 V potansiyel aralığında gerçekleştirilen galvanostatik testler sonucunda sistem yaklaşık 200 çevrim boyunca çalıştırılmış ve ortalama 30 mAh/g düzeyinde bir özgül kapasite elde edilmiştir. **Şekil 4.6.b**'de görüldüğü üzere, ilk deşarj çevriminden itibaren kapasitede belirgin bir düşüş meydana gelmiş ve sistemin genel kararlılığı düşük bulunmuştur. Bu sonuç, Li^+ iyonlarının daha küçük hidrasyon yarıçapına ve yüksek mobiliteye sahip olmasına rağmen, elektrot gözeneklerine yeterince entegre olamamasıyla açıklanabilir. Ayrıca, Li^+ iyonlarının elektrot yapısıyla zayıf etkileşimi nedeniyle iyon transferi ve depolanması süreçlerinde verim kaybı olduğu değerlendirilmektedir.

Son olarak, 1 M MnSO_4 çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, aynı elektrot bileşimi sabit tutulmuş ve testler 0,1 V–1 V aralığında yapılmıştır. **Şekil 4.6.c**'de sunulan sonuçlara göre, sistem yaklaşık 20 çevrim boyunca değerlendirilmiş ve ortalama 105 mAh/g özgül kapasite elde edilmiştir. Ancak, çevrim sayısındaki hızlı düşüş, Mn^{2+} iyonlarının elektrot yüzeyiyle dengesiz etkileşimi ve yan redoks

reaksiyonları ($\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$) ile açıklanabilir. Mn^{2+} iyonları, elektrot malzemesiyle zayıf bir bağ kurarak yük transferi ve iyon adsorpsiyon verimliliğini düşürür. Ayrıca, yan reaksiyonlar elektrot yüzeyini bozarak kapasite kaybına yol açarlar. Buna karşılık, Zn^{2+} iyonları elektrot yüzeyiyle daha stabil etkileşim göstererek uzun dönemli elektrokimyasal stabilite sağlar. Bu nedenle, Mn^{2+} bazlı elektrolitler AQ-temelli sistemlerde uzun vadeli stabiliteyi sağlayamamakta, Zn^{2+} elektrolitleri (Şekil 4.5.a) ise daha verimli sonuçlar sunmaktadır [88-102].



Şekil 4.6: a) Na_2SO_4 ile %50 AQ'lu elektrotun performansı, b) Aynı elektrotla Li_2SO_4 sonuçları, c) MnSO_4 ile test sonuçları.

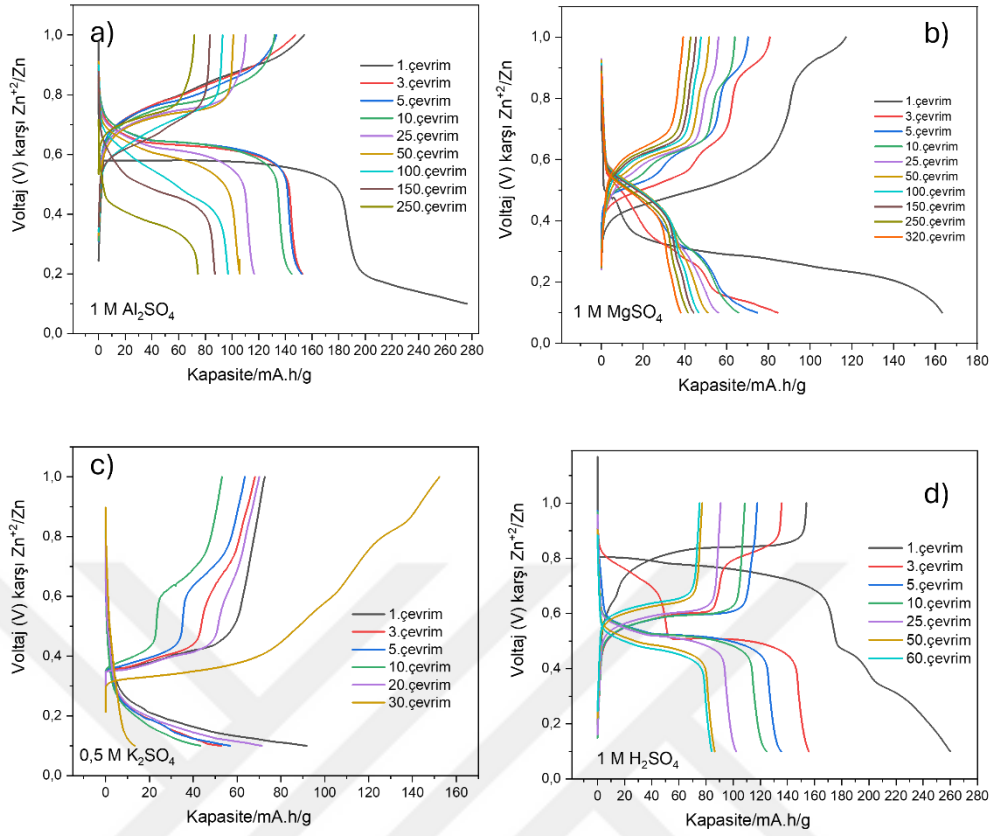
Elektrotlarla yapılan deneysel çalışmalarda, elektrolit olarak bu kez 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi tercih edilmiştir. İlk çevrimde 0,1 V – 1 V potansiyel aralığında çalışılmış, ancak çevrim sonrası gözlemlenen ani kapasite düşüşü nedeniyle alt gerilim sınırı 0.2 V'ye çıkarılmıştır. Bu voltaj değişikliği, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşebilecek olası redoks yan reaksiyonlarının ve Al^{3+} iyonlarının neden olabileceği pasivasyon etkisinin minimize edilmesi amacıyla uygulanmıştır [98]. Uygulanan galvanostatik şarj-deşarj testlerinde sistem, yaklaşık 150 çevrim boyunca

kararlılığını korumuş ve bu süreçte ortalama 130 mAh/g düzeyinde özgül kapasite sağlamıştır. Kapasite profili incelendiğinde, 150. çevrime kadar stabil bir seyir izlenmiş, sonrasında ise kademeli bir düşüş başlamıştır. Bu eğilim, **Şekil 4.7.a**'da görüldüğü üzere Al^{3+} iyonlarının AQ yapısıyla başlangıçta uyumlu bir etkileşim sağladığını; ancak uzun çevrimler sonrası bu etkileşimin zayıfladığını ve sistemde yapısal bozulmalara neden olabileceğini düşündürmektedir.

Benzer elektrot bileşimiyle yürütülen bir diğer çalışmada, 1 M $MgSO_4$ çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Galvanostatik şarj-deşarj testleri 0,1 V – 1 V aralığında gerçekleştirilmiş ve sistem 320 çevrim boyunca test edilmiştir. **Şekil 4.7.b**'de sunulan sonuçlara göre, sistem uzun çevrim kararlılığı açısından başarılı bir performans sergilese de, ortalama özgül kapasite yaklaşık 55 mAh/g seviyesinde kalmıştır. Bu durum, Mg^{2+} iyonlarının AQ-temelli yapılarla sınırlı etkileşim kurduğunu ve iyon taşınımının diğer elektrolit sistemlerine kıyasla daha zayıf olduğunu göstermektedir [101].

Elektrolit olarak 0.5 M K_2SO_4 çözeltisinin kullanıldığı diğer bir sette, düşük çözünürlük nedeniyle konsantrasyon 0.5 M ile sınırlandırılmıştır. Bu durum, elektrolit çözeltisinin iyonik iletkenliğini etkilemiş olup, yüksek konsantrasyonlu elektrolitlere kıyasla daha düşük bir iyon yoğunluğu sağlanmıştır. Bu koşullar altında, %50 AQ / %30 KB / %20 PTFE oranına sahip elektrotlar, 0,1 V – 1 V potansiyel penceresinde değerlendirilmiştir. Bu voltaj aralığı, elektrot malzemesinin stabil kalabilmesi için uygun bir sınır belirleyerek, elektrot yapısında olabilecek herhangi bir yapısal bozulmayı engellemeyi hedeflemiştir. **Şekil 4.7.c**'de görüleceği üzere, sistem 30 çevrim boyunca başarıyla çalışabilmiş ve ortalama 56 mAh/g kapasite üretmiştir. Bu, elektrotların düşük voltajda da belirli bir iyon adsorpsiyonu sağlayarak, verimli enerji depolama ve geri kazanım performansı gösterdiğini ortaya koymaktadır [99].

1 M H_2SO_4 elektroliti ile yapılan deneyde de aynı elektrot kompozisyonu kullanılmış ve sistem 60 çevrim boyunca kararlı performans göstermiştir. **Şekil 4.7.d**'deki grafikte görüldüğü üzere, yaklaşık 105 mAh/g özgül kapasite elde edilmiştir. Bu sonuç, asidik ortamda da AQ-KB-PTFE yapısının elektrokimyasal kapasiteyi etkin şekilde koruyabildiğini ortaya koymaktadır. H^+ iyonlarının küçük boyutu ve yüksek mobilitesi sayesinde elektrot gözeneklerine kolaylıkla entegre olması, bu başarıda etkili olmuştur [100].



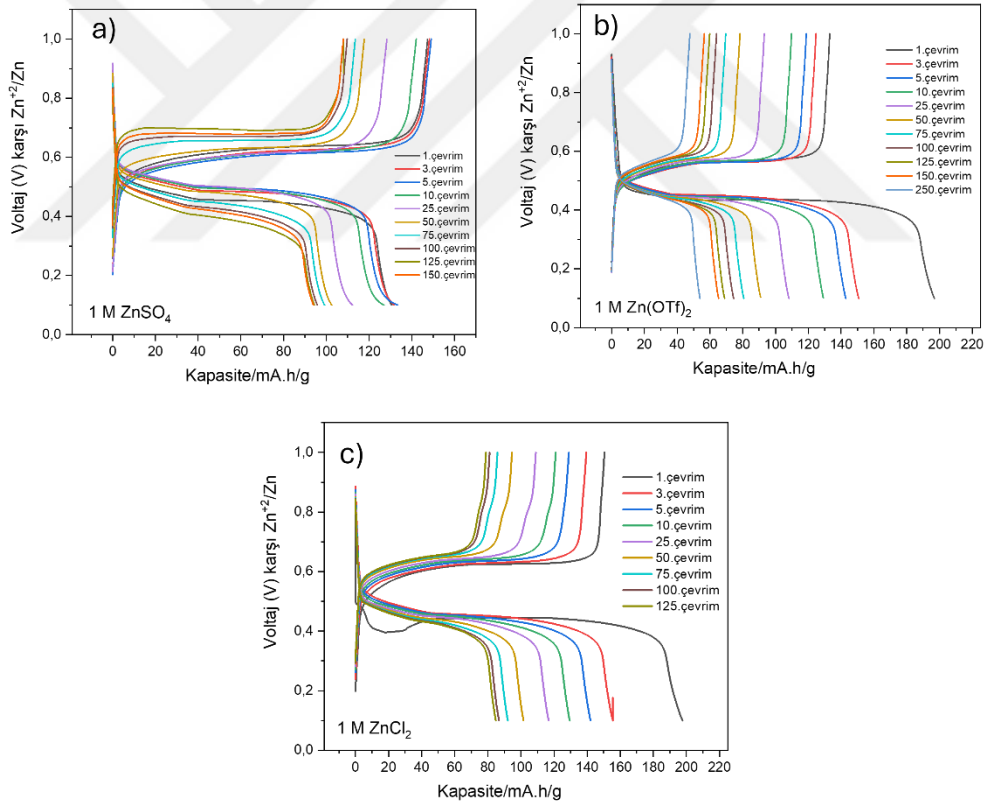
Şekil 4.7: a) 1 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, b) 1 M MgSO_4 , c) 0,5 M K_2SO_4 , d) 1 M H_2SO_4 çevrim sonuçları.

0,5 M ZnCl_2 elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen deneyde, elektrot sistemi 125 çevrim boyunca test edilmiştir. 1 M konsantrasyonun çözünürlük problemi yaratması nedeniyle 0,5 M ile sınırlı kalınmıştır. Elde edilen veriler, **Şekil 4.8.b**'de sunulmaktadır. Yaklaşık 125 mAh/g özgül kapasite ile sistem, yüksek kapasite ve uzun çevrim ömrünü bir arada sunmuştur. Bu sonuçlar, Zn^{2+} iyonlarının AQ-KB-PTFE kompozisyonu ile uyumlu bir elektrokimyasal etkileşim sağladığını ve sistem verimliliğini desteklediğini göstermektedir [101].

1 M $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ elektroliti kullanılarak yürütülen testlerde, aynı elektrot bileşimi 0,1–1 V potansiyel aralığında galvanostatik olarak değerlendirilmiştir. Yaklaşık 250 çevrim boyunca süren testler sonucunda, sistem ortalama 110 mAh/g seviyesinde özgül kapasite göstermiştir (**Şekil 4.8.c**). Çevrim sayısının yüksek olması, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ elektrolitinin AQ-KB-PTFE kompozisyonuyla uyumlu bir şekilde çalıştığını ve bu kombinasyonun elektrot verimliliğini artırdığını göstermektedir. Fakat uzun süreli çevrimlerde gözlemlenen artan gerilim farkları, sistemde belirli düzeyde polarizasyon

oluşturduğunu göstermektedir. Bu durum, iyon taşınım direnci ve elektrot yüzeyinde biriken ürünlerin etkisiyle ilişkilendirilmekte olup, elektrokimyasal performansın zamanla sınırlanabileceğine işaret etmektedir [101].

Buna karşılık, 1 M ZnSO_4 ile yürütülen testlerde hem özgül kapasite hem de çevrim stabilitesi bakımından daha dengeli ve üstün bir performans elde edilmiştir (Şekil 4.8.a). Sistem, yaklaşık 130 mAh/g düzeyindeki kapasitesini 150 çevrim boyunca korumuş; Zn^{2+} iyonlarının aktif materyale olan yüksek afinitesi ile sülfat anyonlarının iyon taşınımını destekleyici rolü sayesinde ZnSO_4 'ün optimum elektrolit olduğu belirlenmiştir. Bu avantajlar doğrultusunda, yalnızca çevrim performansı değil; pH etkisi, asidik-bazık stabilite ve iletkenlik değişimleri gibi gerçekleştirilecek testlerde 1 M ZnSO_4 elektroliti kullanılmıştır.



Şekil 4.8: a) 1 M ZnSO_4 b) 1 M Zn(OTf)_2 , c) 0,5 M ZnCl_2 çevrim sonuçları.

Elektrotların performansı, 1 M ZnSO_4 elektroliti altında çeşitli pH seviyelerinde gerçekleştirilen galvanostatik şarj–deşarj testleriyle değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, sistem davranışının elektrolit pH'sına bağlı olarak nasıl değiştiğini incelemek amacıyla çözeltinin pH'ı kontrollü şekilde değiştirilmiştir.

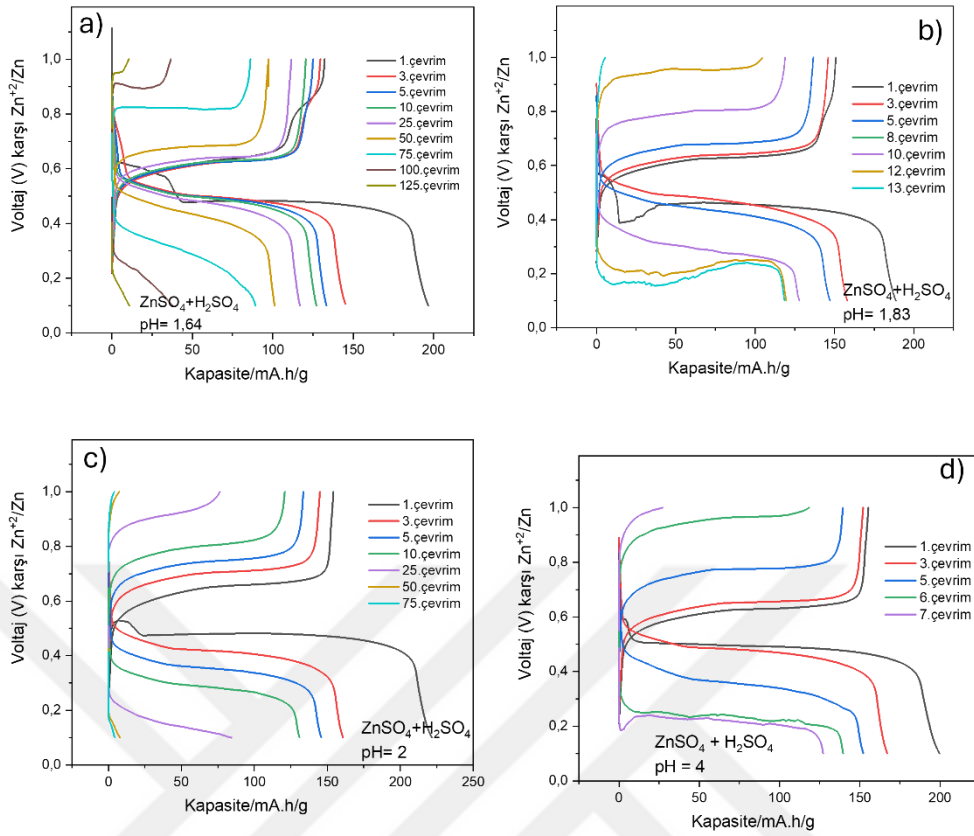
Öncelikle, hiç asit eklenmeyen koşullarda yapılan testler, **Şekil 4.8.a**'da sunulmaktadır. Ardından, pH'ın elektrot davranışı üzerindeki etkisini görmek amacıyla çözeltinin pH değeri farklı seviyelere ayarlanarak testler gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak, sülfürik asit (H_2SO_4) ilavesiyle pH değeri 1,62'ye düşürülmüş ve bu yüksek asidik ortamda yapılan testlerde sistem, 125 çevrim boyunca istikrarlı çalışarak ortalama 140 mAh/g düzeyinde kapasite sunmuştur (**Şekil 4.9.a**). Bu bulgu, elektrot yapısının aşırı asidik koşullarda dahi yapısal bütünlüğünü koruyabildiğini ve iyon taşınım süreçlerinin etkin şekilde sürdürülebildiğini göstermektedir.

Başka bir deneyde, başlangıç pH'ı 4,71 olan çözeltiye damla bazında H_2SO_4 eklenerek pH değeri 1,83'e indirilmiştir. Bu durumda sistem, yalnızca 13 çevrim boyunca çalışabilmiş ve her ne kadar ortalama 140 mAh/g kapasite elde edilmiş olsa da, çevrim dayanımının düşük olması, artan asiditenin neden olduğu elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki bozunmalar ve muhtemel korozif etkilerle ilişkilendirilmiştir (**Şekil 4.9.b**).

Bir diğer çalışmada, pH değeri kontrollü şekilde 2,00 seviyesine ayarlanmış ve elde edilen sonuçlar, sistemin 75 çevrim boyunca kararlı bir şekilde çalıştığını ve ortalama 130 mAh/g kapasite sağladığını göstermiştir (**Şekil 4.9.c**). Bu sonuç, belirli bir asidik aralıkta elektrot stabilitesinin korunabildiğini ve iyon adsorpsiyon kapasitesinin sürdürülebildiğini ortaya koymaktadır.

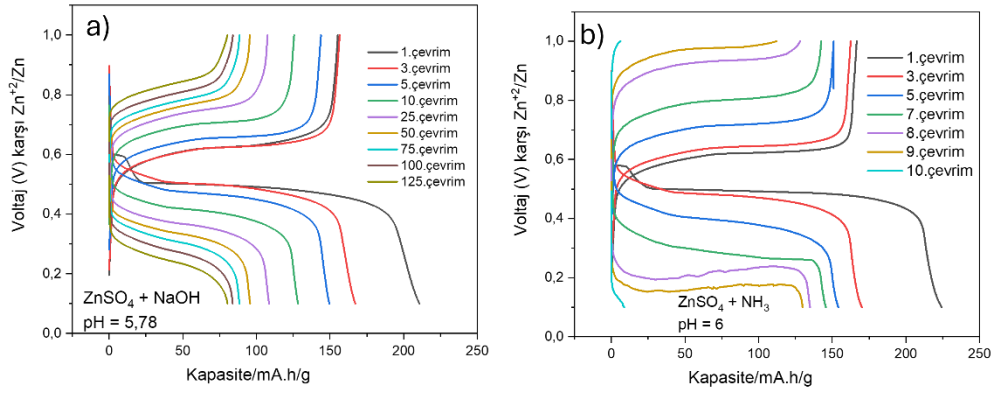
Son olarak, çözeltinin pH'ı 4,71'den 4,00 seviyesine düşürüldükten sonra yapılan testlerde sistem, yalnızca 7 çevrimde kararlılığını sürdürebilmiş, ancak bu kısa süreli çalışmada dahi 155 mAh/g gibi yüksek bir kapasite değeri gözlemlenmiştir (**Şekil 4.9.d**). Buna karşın çevrim ömrünün sınırlı kalması, düşük pH koşullarının elektrot yüzeyinde hızla gelişen yapısal bozulmalara ve iyon taşınımındaki düzensizliklere yol açtığını düşündürmektedir.



Şekil 4.9: a) pH 1,62’de çevrim dayanımı, b) pH 1,83’te kapasite ve kararlılık, c) pH 2,00’de performans profili, d) pH 4,00 asidik ortamda.

Nötr-alkalik koşulların etkisini incelemek amacıyla aynı elektrot kompozisyonu pH değeri sodyum hidroksit (NaOH) eklenerek 5,76 seviyesine ayarlanmış ve sistem aynı potansiyel aralığında daha uzun süreli test edilmiştir. Bu hafif alkalik koşullarda sistem, 125 çevrim boyunca yapısal ve elektrokimyasal kararlılığını koruyarak ortalama 122 mAh/g özgül kapasiteye ulaşmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, hafif bazik ortamların elektrot–elektrolit arayüzünde daha dengeli bir iyon taşınımı sağlayarak çevrim ömrü ve kapasite arasında optimum bir denge oluşturduğunu ortaya koymaktadır (**Şekil 4.10.a**).

Diğer bir deneysel koşulda ise, bu kez pH’ı amonyak (NH₃) ilavesiyle 6,00’a ayarlanmış ZnSO₄ çözeltisi içerisinde test edilmiştir. Bu ortamda yürütülen galvanostatik testlerde sistem 10 çevrim boyunca kararlılığını korumuş ve yaklaşık 145 mAh/g özgül kapasite değeri elde edilmiştir. Bu bulgular, hafif bazik ortamların AQ-temelli elektrotların kısa vadeli çevrim kararlılığını desteklediğini ve iyon yakalama verimliliğini koruduğunu göstermektedir (**Şekil 4.10.b**).

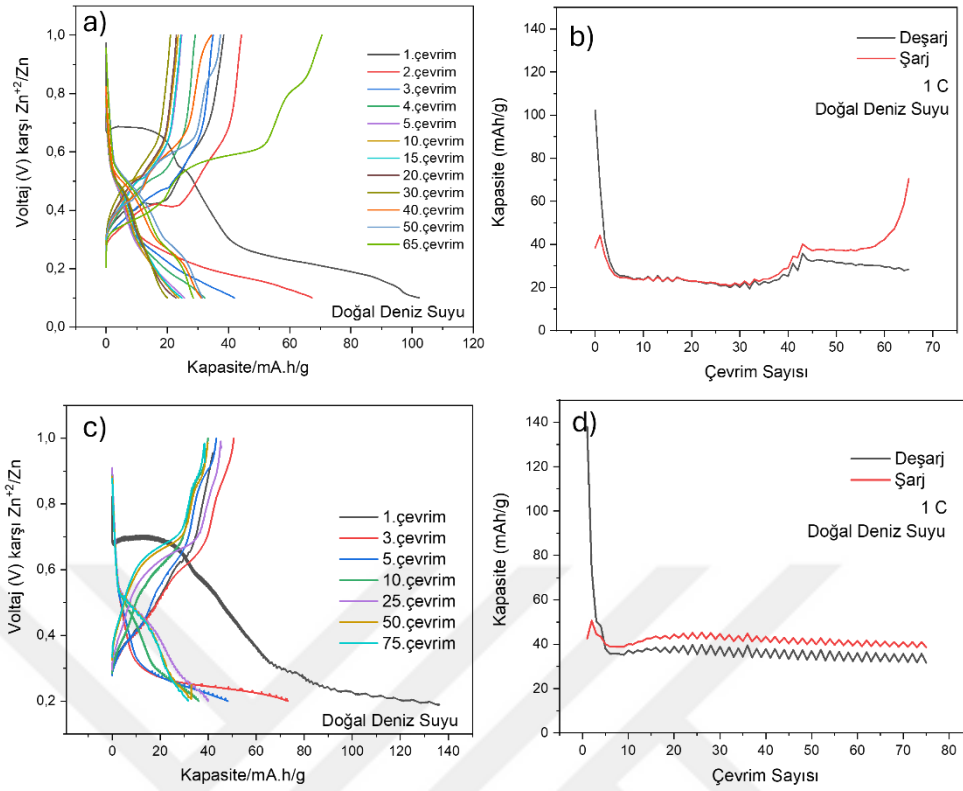


Şekil 4.10: a) pH 5,76 ortamda, b) pH 6,00 ortamda çevrim sonuçları.

4.2.3. Sentetik ve Doğal Deniz Suyunun Elektrolit Olarak Kullanılması

Bu deneysel seride, elektrot bileşimi %50 AQ / %30 KB / %20 PTFE oranında sabitlenerek, doğal ve sentetik deniz suyu ortamlarında elektrokimyasal performans karşılaştırması yapılmıştır. Elektrolit ortamı olarak Marmara Denizi'nden temin edilen doğal deniz suyu kullanılmış ve başlangıç pH değeri 8,62 olarak ölçülmüştür. Sentetik deniz suyu ise, Sinomarin Adults burun spreyinden elde edilmiştir. Bu ticari ürünün 125 mL'lik ambalajı %2,3 NaCl içeriğine sahip olup, 87,5 mL'si gerçek deniz suyundan oluşmaktadır.

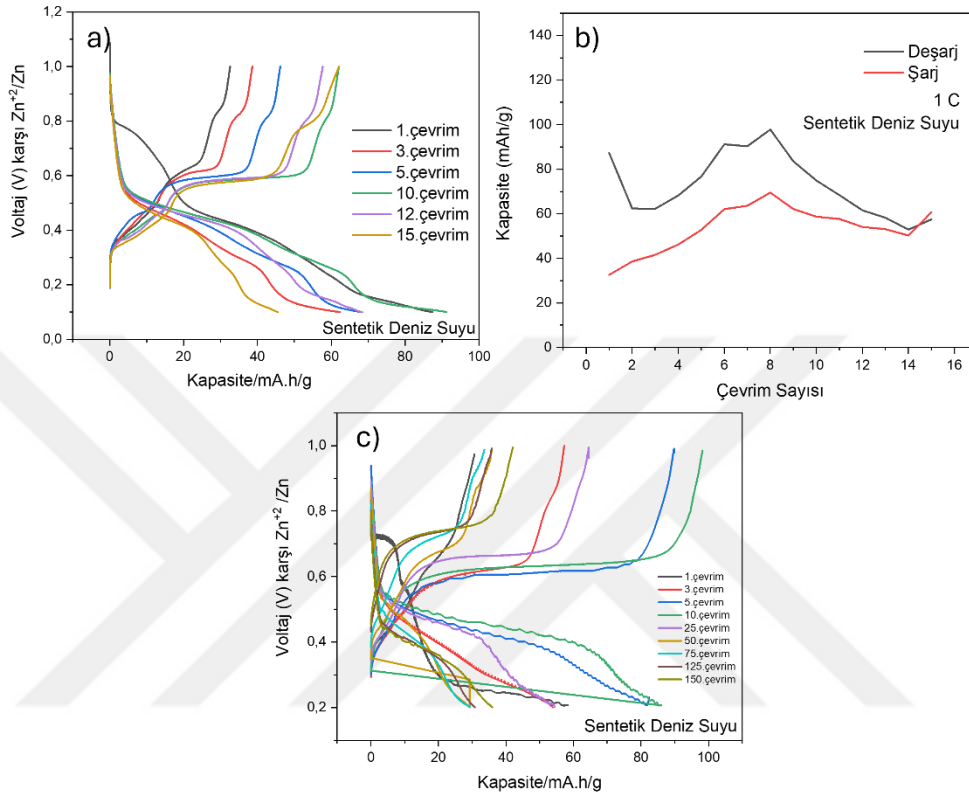
Şekil 4.11.a'da doğal deniz suyu kullanılarak elde edilen voltaj-kapasite eğrisi sunulmaktadır. (0,1 – 1,0) V çalışma voltaj aralığında sistem 65 çevrim boyunca çalışabilmiş ve ortalama 33 mAh/g özgül kapasite sağlamıştır. Gerçek deniz suyunun karmaşık iyonik bileşimi, elektrot performansını sınırlayıcı etkiler yaratmış olabilir. Aynı elektrot kompozisyonu ile gerçekleştirilen bir diğer deneyde ise voltaj aralığı (0,2 – 1,0) V potansiyel penceresine yükseltilmiştir. **Şekil 4.11.c'**de sunulan veriler, sistemin 75 çevrim boyunca çevrimsel kararlılığını koruduğunu ve ortalama 55 mAh/g özgül kapasite elde ettiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, AQ-temelli elektrotların deniz suyu gibi karmaşık ortam koşullarında dahi belirli bir performans düzeyini sürdürebildiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, doğal deniz suyu kullanılarak elde edilen kapasite-çevrim sayısı ilişkisine dair grafikler, voltaj pencerelerine göre ayrı ayrı sunulmuştur. (0,1–1,0) V potansiyel aralığına ilişkin eğri **Şekil 4.11.b'**de, (0,2–1,0) V aralığına ait eğri ise **Şekil 4.11.d'**de verilmiştir.



Şekil 4.11: 1C akım hızlarında a) doğal deniz suyuna ait (0,1–1 V) voltaj profili, b) (0,1–1 V) aralığındaki kapasite – çevrim sayısı grafiği c) doğal deniz suyunda (0,2–1 V) voltaj profili d) (0,2–1 V) aralığındaki kapasite –çevrim sayısı grafiği.

Sentetik deniz suyu ile yürütülen testlerde de aynı elektrot oranları korunmuştur. Galvanostatik şarj–deşarj testleri, 1 C akım yoğunluğunda (0,1–1,0) V ve (0,2–1,0)V potansiyel aralıklarında gerçekleştirilmiştir. (0,1–1,0) V potansiyel aralığında yapılan testlerde, sistem 15 çevrim boyunca çalışabilmiş ve ortalama 70 mAh/g özgül kapasite elde edilmiştir. **Şekil 4.12.a**’de görüldüğü üzere, başlangıçta elde edilen yüksek kapasiteye karşın çevrim sayısının sınırlı olması, iyonik dengenin elektrot malzemesiyle etkileşiminde zamanla bozulmalara neden olabileceğini düşündürmektedir. **Şekil 4.12.b**’de, sentetik deniz suyu kullanılarak (0,1–1,0) V potansiyel aralığında gerçekleştirilen testlere ait kapasite–çevrim sayısı ilişkisini gösteren grafik sunulmaktadır. **Şekil 4.12.c**’de ise, (0,2–1,0)V voltaj aralığına çekilen sistem yaklaşık 150 çevrim boyunca belirgin kapasite kaybı yaşamadan çalışmış ve ortalama 50 mAh/g özgül kapasite sunmuştur. Bu bulgular, elektrot yapısının özellikle iyonik bileşimi standartlaştırılmış sentetik ortamlarda yüksek çevrim stabilitesi sergilediğini göstermektedir. Bu durum, AQ-temelli elektrotların, iyonik içeriği yapay

olarak belirlenmiş deniz suyu ortamlarında belirli bir süre boyunca yüksek verimle çalışabileceğini, ancak uzun dönemli kararlılığın ortamın kimyasal bütünlüğüne bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.

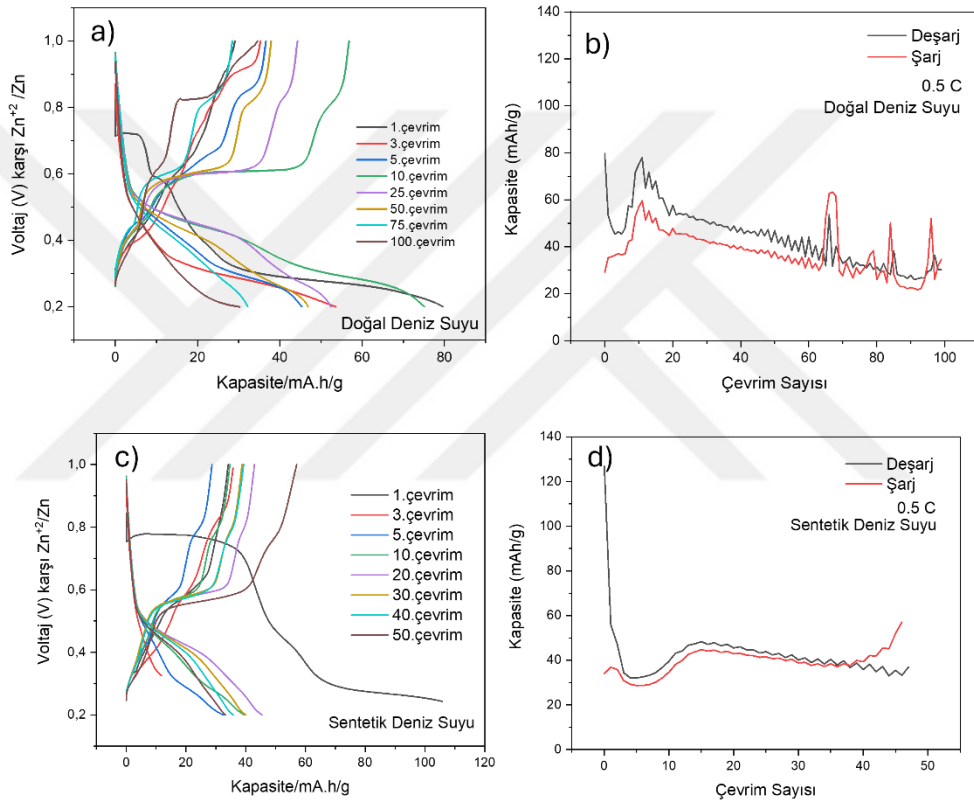


Şekil 4.12: 1C akım hızlarında sentetik deniz suyu a) 0,1–1,0 V çevrim sonuçları, b) kapasiteye karşı çevrim sayısı grafiği c) 0,2–1,0 V çevrim sonuçları.

1C yüksek akım yoğunluğundan, daha düşük akım yoğunluklarının performans üzerinde etkilerini araştırmak için 0,5 C ve 0,2 C akım yoğunluklarında, aynı yukarıda bahsedildiği gibi doğal ve sentetik deniz sularının galvanostatik davranışları incelenmiştir.

Şekil 4.13.a'da 0,5 C akım yoğunluğunda ve (0,2–1,0) V aralığında yapılan galvanostatik şarj–deşarj testleri, doğal deniz suyu elektroliti kullanılarak yürütülmüştür. Bu koşullarda sistemin, sentetik deniz suyu ile gerçekleştirilen deneylere benzer bir performans sergilediği ve yaklaşık 40 mAh/g özgül kapasite ile kararlı çevrim davranışı sunduğu gözlemlenmiştir. **Şekil 4.13.b'**de doğal deniz suyu kullanılarak elde edilen kapasite–çevrim sayısı ilişkisine dair grafikler sunulmuştur.

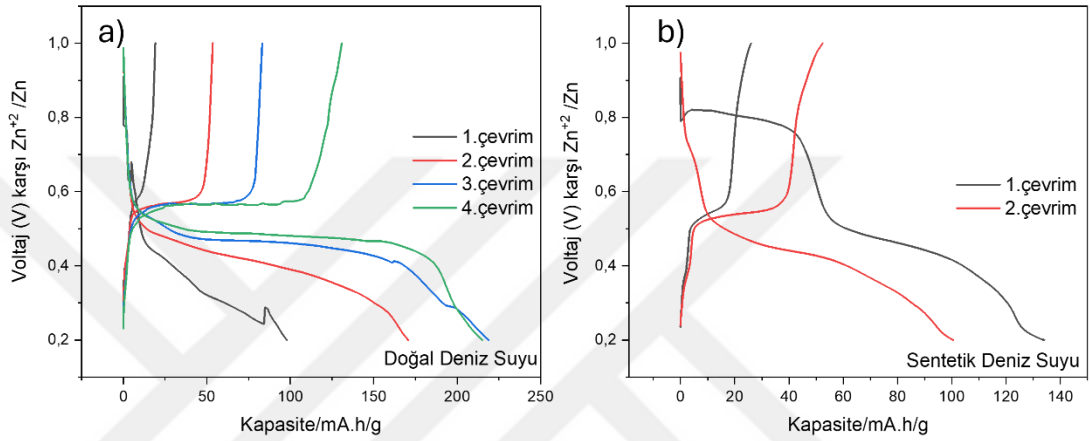
Aynı elektrot bileşimiyle yürütülen bir diğer çalışmada, bu kez elektrolit olarak sentetik deniz suyu kullanılmış ve testler yine 0,5 C hızında, 0,2 V–1,0 V potansiyel penceresi altında gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.13.c'**de sunulan veriler doğrultusunda, sistem yaklaşık 50 çevrim boyunca stabil performans sergilemiş ve ortalama 38 mAh/g özgül kapasiteye ulaşmıştır. **Şekil 4.13.d'**de, sentetik deniz suyu ortamında yürütülen deneyler sonucunda elde edilen kapasite ile çevrim sayısı arasındaki ilişki grafiksel olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.13. 0.5C akım hızlarında a) doğal deniz suyu 0,2–1,0 V voltaj profili b) kapasiteye karşın çevrim sayısı grafiği c) sentetik deniz suyu 0,2–1,0 V voltaj profili d) kapasiteye karşın çevrim sayısı grafiği.

Doğal deniz suyu ve sentetik deniz suyu ortamında yürütülen diğer testlerde ise, daha düşük akım yoğunluğunda (0,2 C) ve 0.2 V–1,0 V potansiyel aralığında çalışılmıştır. **Şekil 4.14.a** 'de doğal deniz suyuyla yapılan çalışmada gösterildiği üzere, akım yoğunluğunun 0.5 C'den 0.2 C'ye düşürülmesi, çevrim dayanıklılığında belirgin bir azalma yaratmış ve çevrim sayısı yaklaşık 50'den 4'e kadar düşmüştür. Bu durum, düşük akım yoğunluğunun kapasite artışına katkı sağlasa da uzun vadeli çevrim

kararlılığını olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir. Sentetik deniz suyu ortamında gerçekleştirilen deneylerde ise, **Şekil 4.14.b**'de yer alan verilere göre, sistem yalnızca iki çevrim boyunca çalışabilmiş ve bu sürede yaklaşık 120 mAh/g özgül kapasite sunmuştur. Bu sonuçlar, düşük akım hızının başlangıç kapasitesini artırmasına rağmen çevrim kararlılığını zayıflatabileceğini ve özellikle elektrot–elektrolit etkileşiminin performans üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.14: a) doğal deniz suyunda 0,2–1 V, b) sentetik deniz suyunda 0,2–1 V çevrim sonuçları.

4.2.4. T-tipi Hücrede Gerçekleştirilen Desalinasyon İncelemeleri

Bu çalışma kapsamında, %50 AQ / %30 KB / %20 PTFE oranlarında formüle edilen elektrotlar kullanılarak üç aşamalı bir performans değerlendirme protokolü uygulanmıştır. İlk aşamada, sistem 1 M ZnSO₄ elektroliti içerisinde, 0,1 V–1,0 V potansiyel penceresinde ve 1 C akım yoğunluğunda galvanostatik şarj–deşarj testlerine tabi tutulmuştur. Bu aşama, temel performans verilerinin elde edilmesini ve sistemin referans elektrolit koşulları altındaki davranışının belirlenmesini amaçlamıştır. İkinci aşamada, elektrolit olarak Marmara Denizi’nden temin edilen doğal deniz suyu kullanılmıştır. Bu ortamda ilk olarak 0,1 V–1,0 V potansiyel aralığında ve 1 C akım hızında testler gerçekleştirilmiş; ardından, potansiyel aralığı 0,2 V–1,0 V seviyesine daraltılarak 0,5 C ve 0,2 C akım yoğunluklarında şarj–deşarj döngüleri yürütülmüştür. Böylece, doğal deniz suyunun iyonik yapısının farklı potansiyel aralıkları ve akım yoğunlukları altındaki etkisi detaylı biçimde analiz edilmiştir. Üçüncü aşamada ise,

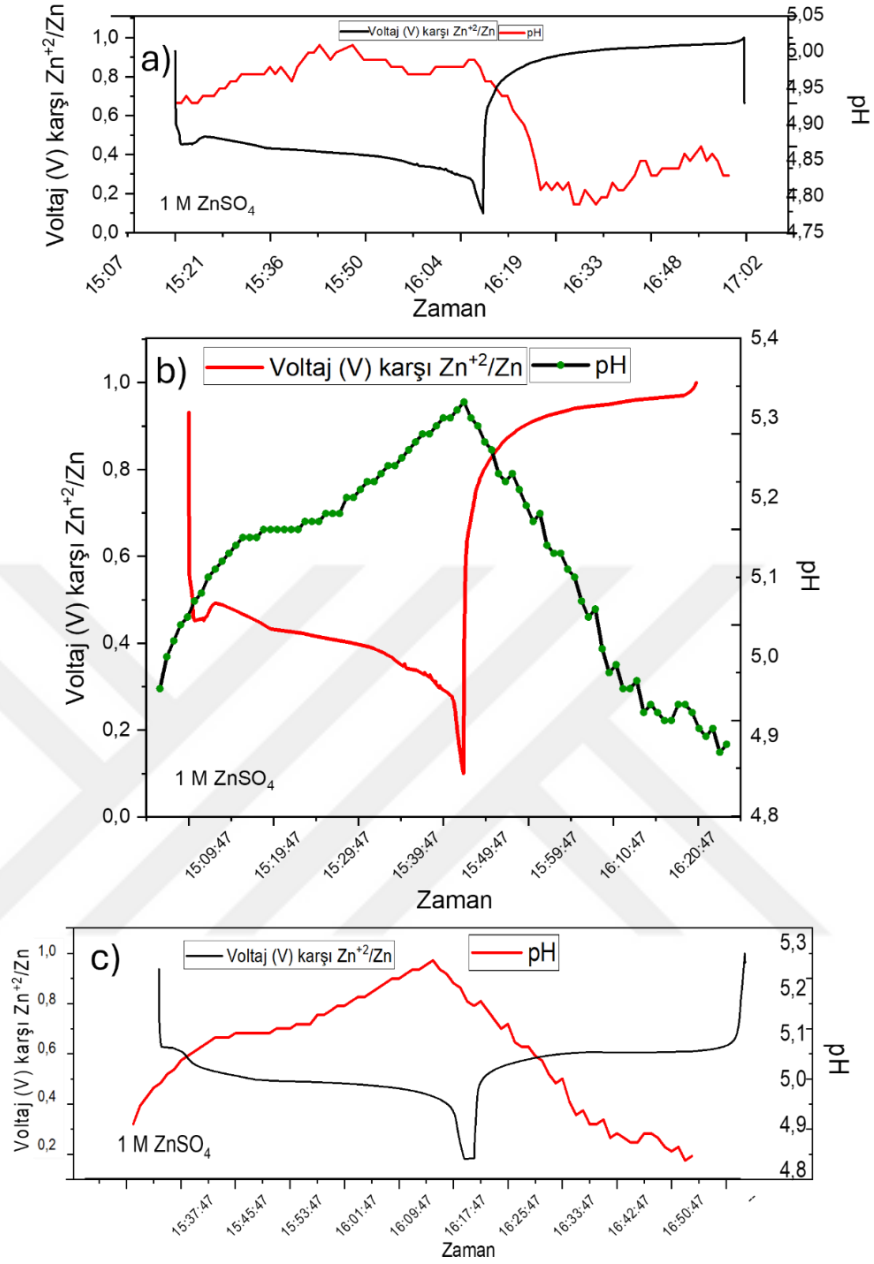
elektrolit ortamı olarak sentetik deniz suyu (Sinomarin®) kullanılmış ve ikinci aşamadaki tüm test koşulları aynı şekilde tekrarlanmıştır. Her iki deniz suyu tabanlı elektrolit sisteminde de galvanostatik testler süresince çözeltinin pH ve elektriksel iletkenlik değerleri belirli çevrim aralıklarında kaydedilmiştir. Bu ölçümler, iyonik ortamın zamanla elektrot davranışı üzerindeki etkilerinin kantitatif olarak değerlendirilmesini mümkün kılmıştır.

4.2.4.1. pH Testleri

İlk test serisinde, 1 M ZnSO₄ elektrolitiyle gerçekleştirilen çalışmada başlangıçta pH değeri 4,93 olarak ölçülmüş; deşarj sırasında bu değer 5,02'ye yükselmiş, şarj evresinde ise 4,78 seviyesine gerilemiştir. Bu pH değişimi, deşarj sürecinde Zn²⁺ ve proton iyonlarının elektrot yüzeyine adsorpsiyonuyla ortamın alkalileşmesi; şarj sırasında ise bu iyonların yeniden çözelti fazına dönmesiyle asidik karakterin yeniden kazanılması şeklinde yorumlanabilir. Bu dinamik, **Şekil 4.15.a**'da ayrıntılı biçimde sunulmaktadır.

İkinci testte, aynı elektrot bileşimi korunarak, ZnSO₄ elektrolitinde bu kez potansiyel aralığı 0,2 V–1 V olarak belirlenmiştir. Başlangıç pH değeri 4,89 iken, deşarj evresinde pH 5,36'ya yükselmiş, şarj sonrasında ise 4,86'ya düşmüştür. Bu durum, H⁺/Zn²⁺ iyonlarının elektrot yüzeyine tutunması ya da fonksiyonel gruplarda koordine olaması ile çözeltideki H⁺ iyonlarının konsantrasyonunun azalmasına; şarj sırasında ise bu dengenin tersine dönmesine bağlanabilir (**Şekil 4.15.b**).

Üçüncü testte ise, 0,5 C akım yoğunluğu altında pH değişiminin zamana karşı seyri gözlemlenmiştir. Bu deneyde, başlangıç pH değeri 4,89 olarak belirlenmiş; deşarj sonunda pH 5,28'e ulaşmış, şarj evresinde ise 4,81 seviyesine kadar düşmüştür. **Şekil 4.15.c**'de gösterilen bu eğilim, elektrot ile çözelti arasındaki iyon alışverişinin çevrim süresince pH üzerine olan etkisini açık biçimde yansıtmaktadır.

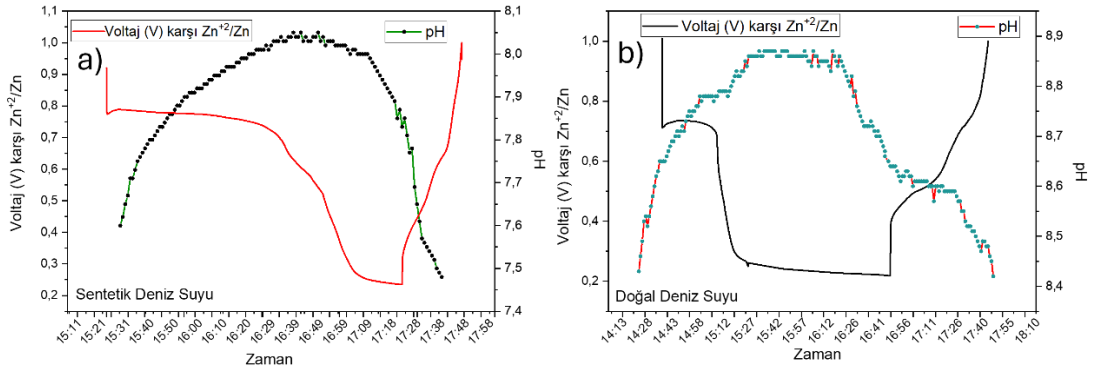


Şekil 4.15: a) ZnSO₄, 1 C, 0,1–1 V: pH–gerilim–zaman eğrisi, b) ZnSO₄, 0,2–1 V:pH değişimi, c) 0,5 C test: çevrimde pH–gerilim ilişkisi.

Aynı elektrot oranları ile sentetik deniz suyu elektroliti içerisinde 0,2 V–1 V potansiyel aralığında yürütülen galvanostatik şarj–deşarj testleri sırasında pH değişimleri ayrıntılı biçimde izlenmiştir. Başlangıçta 7,60 olarak kaydedilen pH değeri,deşarj sürecinin ardından 8,02’ye yükselmiş; şarj evresi tamamlandığında ise 7,46 seviyesine gerilemiştir. Bu değişim,deşarj sırasında çözeltiden elektrot yüzeyine yönelen metal iyonlarının, ortamın H⁺ derişimini azaltarak alkaliliği artırması; şarj sürecinde ise ters

yönde gerçekleşen iyon hareketlerinin H^+ iyonlarının geri salınımına neden olarak pH'ın düşmesine yol açmasıyla açıklanabilir. **Şekil 4.16.a**'da sunulan pH–gerilim–zaman profili, bu iyonik dengenin şarj–deşarj döngüsü üzerindeki etkisini açık şekilde ortaya koymaktadır. Elde edilen bu bulgular, sentetik deniz suyu koşullarında AQ-KB-PTFE elektrotlarının iyon transfer mekanizmaları ve arayüz kararlılığı hakkında önemli bilgiler sunmaktadır.

Benzer şekilde, %50 AQ / %30 KB / %20 PTFE oranlarına sahip elektrotlarla doğal deniz suyu ortamında gerçekleştirilen galvanostatik şarj–deşarj testlerinde de pH değişimleri izlenmiştir. Deney başlangıcında 8,43 olarak ölçülen pH,deşarj işleminin sonunda 8,87 seviyesine yükselmiş; şarj evresinin tamamlanmasıyla birlikte 8,41'e düşmüştür. Bu gözlemler,deşarj sırasında çözeltideki katyonların elektrot yüzeyine adsorpsiyonuyla H^+ iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılmasının alkaliniteye neden olduğunu; şarj aşamasında ise adsorbe iyonların çözeltide yeniden serbest kalması sonucu H^+ derişiminin artarak pH'ın düştüğünü göstermektedir. **Şekil 4.16.b**'da verilen ilgili grafik, bu süreçteki pH değişimlerini görsel olarak desteklemekte ve elektrot–elektrolit etkileşimlerinin elektrokimyasal denge üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymaktadır.



Şekil 4.16: a) Sentetik deniz suyu, 0,2–1 V: pH–gerilim–zaman ilişkisi, b) Doğal deniz suyu, 0,2–1 V: pH değişim eğrisi.

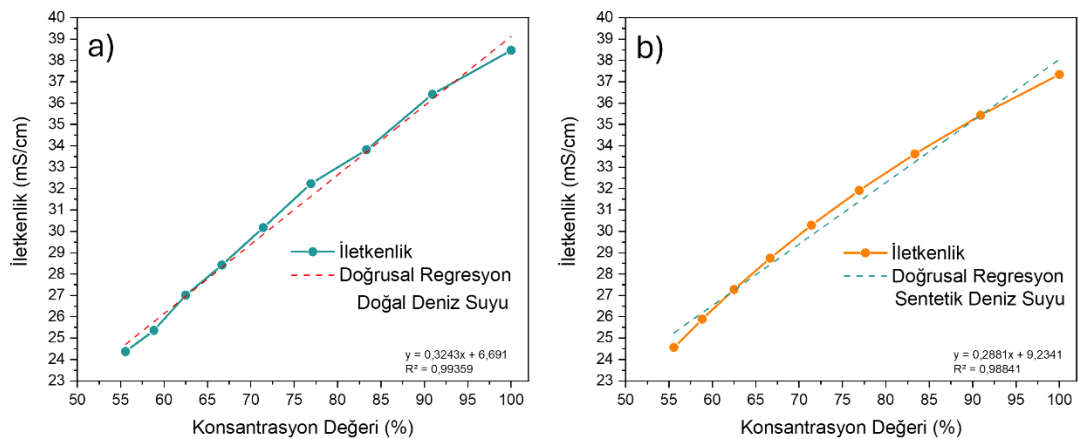
4.2.4.2. İletkenlik Testleri

Bu deneysel seride, galvanostatik şarj–deşarj testleri süresince elektrolit çözeltisinin iletkenlik değişimleri eş zamanlı olarak izlenmiş ve kaydedilmiştir. Her bir şarj ve

deşarj çevriminin başlangıç, orta ve son anlarında elde edilen iletkenlik verileri, sistemdeki iyon transfer kinetiği ile elektrot–elektrolit arayüzündeki etkileşimlerin dinamik karakterini değerlendirmek açısından kritik öneme sahiptir. Bu ölçümler, kapasite ve pH gibi elektroaktif parametrelerle birlikte değerlendirilerek sistem performansına dair kapsamlı bir analiz zemini oluşturmuştur.

Ayrıca, sistemin başlangıçtaki iyonik konsantrasyonu ile iletkenlik arasında kurulan ilişkiyi görselleştirmek amacıyla, doğal ve sentetik deniz suyu çözeltileri için kademeli seyreltme testleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, sabit miktarda hazırlanan deniz suyu örneklerine 1 ml saf su ilave edilerek toplam hacim artırılmış ve her adımda elde edilen iletkenlik değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen bu veriler, çözelti içerisindeki iyon derişiminin düşmesiyle iletkenliğin doğrudan azaldığını göstermekte; bu durum, seyreltme işleminin elektriksel iletim üzerindeki etkisini göstermektedir.

Seyreltmeye karşılık gelen iletkenlik değerleri, çözeltinin bağıl iyonik konsantrasyonu (%) ile eşleştirilerek grafik haline getirilmiştir. Grafiklerde ayrıca,deşarj süreci sonunda ölçülen iletkenlik değerlerinin eğri üzerindeki karşılık geldiği konsantrasyon yüzdeleri belirlenmiş ve bu değerler başlangıç konsantrasyonlarıyla karşılaştırılarak sistemin etkin tuz giderim oranı hesaplanmıştır. Böylece, doğrudan iletkenlik ölçümlerine dayalı olarak iyon uzaklaştırma verimliliği sayısal olarak değerlendirilmiş; **Şekil 4.17.a**'da doğal deniz suyunun, **Şekil 4.17.b**'de ise sentetik deniz suyunun iletkenlik–konsantrasyon yüzdesi grafikleri sunulmuştur.



Şekil 4.17: a) Doğal deniz suyunun b) Sentetik deniz suyunun iletkenlik-konsantrasyon grafiği.

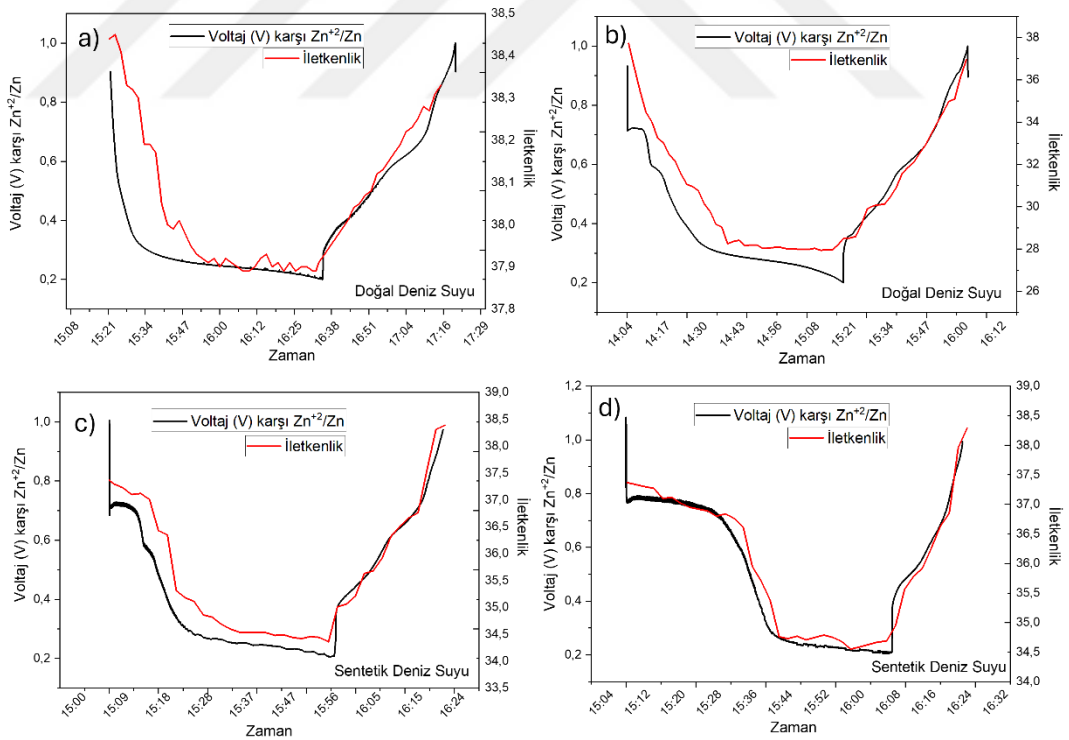
Doğal deniz suyu elektroliti kullanılarak 1 C akım yoğunluğu ve 0,2–1 V potansiyel aralığında yürütülen testlerde, iletkenlik-zaman eğrisi ile eş zamanlı Ewe/V verileri **Şekil 4.18.a**'da sunulmaktadır. Başlangıçta 38,44 mS/cm olan iletkenlik, deşarj süresince 37,87 mS/cm seviyesine kadar azalmış; ardından şarj sürecinde iyonların çözeltiye geri salınmasıyla 38,39 mS/cm'ye yükselmiştir. Bu döngüsel iletkenlik değişimi, aktif iyonların elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile doğrudan ilişkilendirilmiştir ve elektrokimyasal performansın temel belirleyicileri arasında yer almaktadır. Deşarj sonunda ölçülen 37,87 mS/cm'lik değer, iletkenlik–konsantrasyon eğrisi dikkate alındığında (**Şekil 4.17.a**) yaklaşık %97,4'lük bağıl iyonik konsantrasyona karşılık gelmekte; bu da test koşulları altında yaklaşık %2,65 oranında tuz giderimi sağlandığını göstermektedir.

Doğal deniz suyu ortamında 0,5 C akım yoğunluğunda yürütülen deneylerde, elektrolitin başlangıç iletkenliği 37,73 mS/cm olarak kaydedilmiştir. Deşarj süreci boyunca iyonların elektrotlara taşınmasıyla birlikte çözeltideki iletkenlik değeri 28,02 mS/cm seviyesine kadar gerilemiş; şarj evresinde ise bu iyonların tekrar çözeltiye salınmasıyla birlikte iletkenlikte 9,71 mS/cm'lik bir artış gözlenmiştir. Bu çevrim sonunda iletkenlik yeniden 37,73 mS/cm seviyesine ulaşmıştır. **Şekil 4.18.b**'de izlenebileceği üzere, daha düşük akım yoğunluğunda iyon transferinin daha etkili gerçekleştiği ve bu durumun iletkenlikteki değişim miktarını doğrudan etkilediği görülmektedir. Ayrıca, 1 C hızındaki testlerle karşılaştırıldığında daha belirgin dalgalanmaların ölçülmesi, sistemin daha yavaş akım altında iyon–elektrot etkileşimlerine daha fazla zaman tanıdığına işaret etmektedir. Deşarj sonunda ölçülen 28,02 mS/cm'lik iletkenlik değeri, **Şekil 4.17.a**'daki grafik referans alındığında yaklaşık %72,9'luk bağıl konsantrasyona karşılık gelmekte olup, bu da sistemin yaklaşık %27,1 oranında tuz giderimi sağladığını göstermektedir.

Sentetik deniz suyu ortamında 1 C akım yoğunluğu ve 0,2–1 V potansiyel aralığında yürütülen testlerde ise başlangıç iletkenliği 37,37 mS/cm olarak belirlenmiş; deşarj evresiyle birlikte bu değer 34,36 mS/cm'ye kadar düşmüştür. Elektrotlara adsorplanan iyonların şarj evresinde tekrar çözeltiye geçişiyle iletkenlik artmış ve çevrim sonunda 38,39 mS/cm seviyesine ulaşmıştır. Bu çevrimsel dalgalanmalar, **Şekil 4.18.c**'de ayrıntılı olarak görülmekte olup, iyon transfer süreçlerinin çözeltinin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini doğrudan yansıtmaktadır. Deşarj sonunda ölçülen 34,36 mS/cm'lik değer, **Şekil 4.17.b**'deki iletkenlik–konsantrasyon grafiği dikkate

alındığında yaklaşık %92,6'lık bağıl iyonik konsantrasyona karşılık gelmekte olup, bu testte yaklaşık %7,4 oranında tuz giderimi elde edilmiştir.

Aynı sentetik deniz suyu çözeltisinde 0,5 C akım yoğunluğuyla yürütülen çalışmalarda ise başlangıç iletkenliği 37,34 mS/cm olarak ölçülmüştür. Deşarj süresince iyonların elektrotlara göç etmesiyle bu değer 34,58 mS/cm seviyesine kadar azalmış; ardından gelen şarj çevriminde elektrotlardan tekrar çözeltiye salınan iyonlarla birlikte iletkenlik 38,27 mS/cm'ye yükselmiştir. **Şekil 4.18.d**'de gözlemlenebileceği üzere, iletkenlikteki bu kontrollü dalgalanma, düşük akım yoğunluğunda iyon hareketlerinin daha dengeli ve sistematik bir şekilde ilerlediğini göstermektedir. Bu durum, elektrot–elektrolit arayüzündeki etkileşimlerin kararlılığını koruduğuna işaret etmektedir. Deşarj sonunda ölçülen 34,58 mS/cm'lik iletkenlik değeri, **Şekil 4.17.b**'deki grafik üzerinden değerlendirildiğinde yaklaşık %93,2'lik bağıl iyonik konsantrasyona karşılık gelmekte olup, bu çevrim sonunda sistemde yaklaşık %6,8 oranında tuz giderimi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.18: a) Doğal deniz suyunda 1C'de iletkenlik değişimi b) Doğal deniz suyunda 0,5 C'de iletkenlik değişimi c) Sentetik deniz suyunda 1 C'de iletkenlik değişimi d) Sentetik deniz suyunda 0,5 C'de iletkenlik değişimi.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, antrakinin (AQ) temelli elektrotların farklı elektrolit sistemleri ve pH koşulları altındaki elektrokimyasal davranışları, doğal ve sentetik deniz suyu örneklerinde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Elektrolitler, deniz suyunda yaygın olarak bulunan başlıca iyonlara (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- vb.) dayanarak seçilmiş; böylece deneysel koşullar, gerçek su kaynaklarını temsil edecek şekilde oluşturulmuştur.

Elektrokimyasal testlerde %50 AQ / %30 KB / %20 PTFE oranına sahip elektrot kompozisyonu sabit tutulmuş ve her iki deniz suyu türünde kapasite, çevrim kararlılığı ile pH–iletkenlik değişimleri karşılaştırılmıştır. Şarj–deşarj döngüleri sırasında pH artışı ve iletkenlik düşüşü, iyonların elektrotlara göçünü; şarj sürecinde bu parametrelerin tersine dönmesi ise iyonların çözeltide yeniden mobil hale geçişini yansıtmaktadır. Bu değişimler, redoks süreçleri ve elektrot–elektrolit etkileşimlerinin karakteristik bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

ICP analizleri, doğal deniz suyunun sentetik deniz suyuna kıyasla yaklaşık 2,5 kat daha yüksek iyon konsantrasyonuna sahip olduğunu göstermiştir. Bu fark, doğal suyun iyonik zenginliğini ortaya koymakta ve sistem performansı üzerindeki belirleyici etkisini vurgulamaktadır. Sentetik deniz suyunda daha düşük iyon yoğunluğu nedeniyle kapasite açısından avantaj gözlemlenmiş; ancak çevrim kararlılığı doğal deniz suyuna kıyasla daha sınırlı kalmıştır. Buna karşılık, doğal deniz suyunun daha dengeli iyonik yapısı sayesinde uzun süreli döngülerde daha istikrarlı bir sistem davranışı sergilediği belirlenmiştir.

İletkenlik–konsantrasyon grafikleri üzerinden yapılan değerlendirmelere göre, 0,5 C akım yoğunluğunda doğal deniz suyunda 85 mAh/g ilkdeşarj kapasitesi alınırken aynı zamanda yaklaşık %27,1 tuz giderimi elde edilmiştir. Benzer şekilde sentetik deniz suyunda ise yaklaşık 105 mAh/g ilkdeşarj kapasitesine ek olarak %6,8 tuz uzaklaştırılmıştır. 1 C koşullarında bu oranlar sırasıyla %2,65 ve %7,4 olarak hesaplanmıştır. Bu bulgular, akım yoğunluğu ve iyonik içeriğin tuz giderim performansı üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular, doğal ve sentetik deniz suyu ortamlarında uygulanan farklı akım yoğunluklarının sistemin iyon giderim kapasitesi üzerinde belirleyici rol oynadığını ortaya koymuştur. Tuz giderimi açısından, doğal deniz suyu yüksek iyon içeriği sayesinde özellikle düşük akım yoğunluğunda daha yüksek verim sunarken; sentetik deniz suyu ise daha kontrollü iletkenlik davranışı ve kapasite yönünden avantaj sağlamıştır. Bu kapsamda kullanılan AQ-temelli elektrotlar, redoks aktif yapıları sayesinde yalnızca enerji depolama değil, aynı zamanda iyon uzaklaştırma süreçlerinde de işlevsel bir çözüm sunmuş; düşük voltajla çalışan sistemin desalinasyon uygulamaları açısından potansiyelini artırmıştır. Elde edilen sonuçlar, enerji verimliliği ve çevresel sürdürülebilirlik bakımından elektrokimyasal tuz giderim teknolojilerinin uygulanabilirliğini desteklemektedir. Geliştirilen bu organik elektrot sistemi, gelecekte sürdürülebilir su arıtımı uygulamaları ve enerji verimli desalinasyon teknolojileri açısından önemli bir referans noktası oluşturma potansiyeline sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] Suleman, M., Al-Rudainy, B. Lipnizki, F. (2025). “Overcoming the limitations of forward osmosis and membrane distillation in sustainable hybrid processes managing the water–energy nexus”, *Membranes*, 15 (6), 162.
- [2] Zhou, Y., Wang, Z., Chen, X., Ji, J., Zhang, L. Meng, C. (2025). “Advancing robust all-weather desalination: a critical review of emerging photothermal evaporators and hybrid systems”, *Communications Materials*, 6 (1), 29.
- [3] Porada, S., Zhao, R., van der Wal, A., Presser, V. Biesheuvel, P. M. (2013). “Review on the science and applications of capacitive deionization for water desalination”, *Progress in Materials Science*, 58 (8), 1388–1442.
- [4] Kim, Y. D., Choi, Y., Lee, J., Kim, H. Yoon, J. (2020). “Redox-active polymers for advanced capacitive deionization”, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 20870–20884.
- [5] Porada, S., Zhang, L. Dykstra, J. E. (2020). “Energy consumption in membrane capacitive deionization and comparison with reverse osmosis”, *Desalination*, 488, 114383.
- [6] Wang, X., Shan, S., Zhang, Y., Shi, S. Q. Xia, C. (2024). “Enhancing capacitive deionization for water desalination: the role of activated carbon in contaminant removal”, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 10 (5), 1034–1060.
- [7] He, S., Zhu, T., Wang, Y., Xiong, W., Gao, X. Zhang, E. (2024). “Application of capacitive deionization technology in water treatment and coupling technology: a review”, *Environmental Science: Water Research & Technology*.
- [8] Demir-Çakan, R., Palacín, M. R. Croguennec, L. (2020). “Rechargeable aqueous electrolyte batteries: from univalent to multivalent cation chemistry”, *Chemical Reviews*, 120 (14), 6747–6796.
- [9] Liu, X., Chen, Y., Wu, Z. Ma, J. (2025). “Challenges and opportunities for high quality battery production”, *Nature Communications*, 16, 55861.
- [10] Whittingham, M. S. (2004). “Lithium batteries and cathode materials”, *Chemical Reviews*, 104 (10), 4271–4302.
- [11] Goodenough, J. B. Park, K.-S. (2013). “The Li-Ion rechargeable battery: A perspective”, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (4), 1167–1176.

- [12] Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y. Ding, Y. (2020). “Progress in electrical energy storage system: A critical review”, *Progress in Natural Science*, 19 (3), 291–312.
- [13] Nykvist, B. Nilsson, M. (2015). “Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles”, *Nature Climate Change*, 5 (4), 329–332.
- [14] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R. Anderson, P. (2019). “Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles”, *Nature*, 575 (7781), 75–86.
- [15] Zhang, X., Hu, Y. Liu, X. (2018). “Research advances and prospects of lithium ion battery safety technologies”, *Energy Storage Materials*, 10, 216–241.
- [16] Scrosati, B. Garche, J. (2010). “Lithium batteries: Status, prospects and future”, *Journal of Power Sources*, 195 (9), 2419–2430.
- [17] Ghafari, A., Bayat, V., Akbari, S. Ghasemi Yeklangi, A. (2023). “Current and future prospects of Li ion batteries: A review”, *Nano Science and Technology*, 8, 24–42.
- [18] Liu, J., Wang, Z. Chen, G. (2019). “A review of primary alkaline and lithium batteries: Anode, cathode, and electrolyte materials”, *Journal of Power Sources*, 429, 123–136.
- [19] Zhang, C., Yang, Y., Lv, W., Wen, K. He, W. (2023). “Recent advances in battery–supercapacitor hybrid devices: From material design to system integration”, *Advanced Functional Materials*, 33 (14), 2213603.
- [20] Kunatsa, T., Myburgh, H. C. ve De Freitas, A. (2024). “A review on state-of-charge estimation methods, energy storage technologies and state-of-the-art simulators: recent developments and challenges”, *World Electric Vehicle Journal*, 15 (9), 381.
- [21] Nagaraju G., Reddy V. R., (2018), “Advance Batteries for Technology”, 4th Edition, Springer.
- [22] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R. (2019). “Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles”, *Nature*, 575 (7781), 75–86.
- [23] Luo X., Wang J., Dooner M., Clarke J., (2015), “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation”, *Applied Energy*, 137, 511–536.
- [24] Manthiram, A. (2020). “A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry”, *Nature Communications*, 11, 1550.

- [25] Famprakis, T., Canepa, P., Dawson, J. A., Islam, M. S. Masquelier, C. (2019). “Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries”, *Nature Materials*, 18(12), 1278–1291.
- [26] Häupler, B., Wild, A. Schubert, U. S. (2015). “Carbonyl-rich materials as anodes for advanced battery-chemistries”, *Advanced Energy Materials*, 5(15), 1402034.
- [27] Zhao, Q., Stalin, S., Zhao, C. Z. Archer, L. A. (2020). “Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries”, *Nature Reviews Materials*, 5(3), 229–252.
- [28] Liu, K., Pei, A., Lee, H. R., Kong, L., Yan, H. Cui, Y. (2017). “Silicon carbide coating: A stable solution for preventing silicon nanoparticle aggregation in li-ion batteries”, *ACS Nano*, 11(5), 4612–4620.
- [29] Wang, Q., Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun, J. Chen, C. (2018). “Thermal runaway caused fire and explosion of lithium-ion battery”, *Journal of Power Sources*, 208, 210–224.
- [30] Zhang H., Li X., Zhang H., Zhang H., Li X., Zhang H., (2017), “Li–S and Li–O₂ Batteries with High Specific Energy”, 2nd Edition, Springer Singapore.
- [31] Kate, R. S. (2024). “Critical review of the recent progress and challenges of polyanion Na₃V₂(PO₄)₃ cathode materials in rechargeable sodium-ion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 12(13), 7418–7451.
- [32] Banerjee, T. Kundu, R. (2024). “Mini-review on organic electrode materials: recent breakthroughs and advancement in metal ion batteries”, *Energy & Fuels*, 38 (14), 12487–12509.
- [33] Liang, Y. (2019). “A review of rechargeable batteries for portable electronic devices”, *InfoMat*, 1 (1), 6–32.
- [34] Scrosati, B. Garche, J. (2010). “Lithium batteries: status, prospects and future”, *Journal of Power Sources*, 195 (9), 2419–2430.
- [35] Yin, Y. (2020). “Recent advances in capacitive deionization for water desalination”, *Desalination*, 482, 114426.
- [36] Liu, T. (2019). “High-performance batteries: a review of recent progress and challenges”, *Journal of Power Sources*, 430, 61–80.
- [37] Xu, D., Wang, W., Zhu, M. Li, C. (2020). “Recent advances in desalination battery: an initial review”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (52), 57671–57685.

- [38] Pasta, M., Wessells, C. D., Cui, Y. La Mantia, F. (2012). “A desalination battery”, *Nano Letters*, 12 (2), 839–843.
- [39] Park, S. I., Gocheva, I., Okada, S. Yamaki, J. I. (2011). “Electrochemical properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ anode for rechargeable aqueous sodium-ion batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, 158 (10).
- [40] Wang, Y. (2020). “Graphite felt 3D current collector with ultrathin coating for efficient capacitive deionization”, *Desalination*, 485, 114460.
- [41] Yan, L. (2020). “Electrochemical redox behavior of organic quinone compounds in aqueous metal ion electrolytes”, *Nano Energy*, 73, 104766.
- [42] Lee, J., Kim, S., Kim, C. Yoon, J. (2014). “Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques”, *Energy & Environmental Science*, 7, 3683.
- [43] Porada, S. (2013). “Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization”, *Energy & Environmental Science*, 6, 3700–3712.
- [44] Valentino, L., Callen, L., Kelly, S. Kim, S. (2025). “Energy-efficient capacitive deionization through electrode modification and process development”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 13 (9), 3534–3542.
- [45] Yoon, H. (2023). “Capacitive deionization for advanced water treatment and resource recovery”, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 9, 2653–2663.
- [46] Sundaram, G. A. (2024). “Synergistic innovations: organometallic frameworks on graphene oxide for sustainable eco-energy solutions”, *ChemEngineering*, 8 (3), 61.
- [47] Srimuk, P. (2020). “Charge-transfer materials for electrochemical water desalination, ion separation and the recovery of elements”, *Nature Reviews Materials*, 5 (7), 517–538.
- [48] Algurainy, Y. Call, D. F. (2021). “Improving long-term anode stability in capacitive deionization using asymmetric electrode mass ratios”, *ACS ES&T Engineering*, 2 (1), 129–139.
- [49] Vengatesan, M. R. (2019). “Ag-Cu bimetallic nanoparticle decorated graphene nanocomposite as an effective anode material for hybrid capacitive deionization (HCDI) system”, *Electrochimica Acta*, 297, 1052–1062.
- [50] Ali, A. (2018). “Membrane technology in renewable-energy-driven desalination”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1–21.

- [51] Kim, Y. (2023). “Optimization and evaluation for the capacitive deionization process of wastewater reuse in combined cycle power plants”, *Membranes*, 13 (3), 316.
- [52] Biesheuvel, P. M. (2017). “Capacitive deionization – defining a class of desalination technologies”, *Applied Physics*, Cornell University.
- [53] Guan, L. (2025). “Structural regulation and performance enhancement of carbon-based supercapacitors: insights into electrode material engineering”, *Materials*, 18 (2), 456.
- [54] Zhang, C. (2018). “Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI)—problems and possibilities: A review”, *Water Research*, 128, 314–330.
- [55] Suss, M. E. Presser, V. (2018). “Water desalination with energy storage electrode materials”, *Joule*, 2 (1), 10–15.
- [56] Khodadousti, S. Kolliopoulos, G. (2024). “Batteries in desalination: a review of emerging electrochemical desalination technologies”, *Desalination*, 573, 117202.
- [57] Zhao, Y., Liang, Y., Zhang, Y. Yao, Y. (2021). “Recent advances in quinone-based organic materials for electrochemical energy storage”, *Chemical Society Reviews*, 50 (5), 3385–3407.
- [58] Wang, L., Zhang, Y., Moh, K. Presser, V. (2021). “From capacitive deionization to desalination batteries and desalination fuel cells”, *Current Opinion in Electrochemistry*, 28, 100758.
- [59] Khodadousti, S. Kolliopoulos, G. (2024). “Batteries in desalination: a review of emerging electrochemical desalination technologies”, *Desalination*, 573, 117202.
- [60] Lim, J., Park, J., Park, K. Kim, J. (2024). “Design of hybrid desalination process using waste heat and cold energy from LNG power plant increasing energy and economic potential”, *Journal of Cleaner Production*, 452, 141998.
- [61] Thirunavukarasu, K. (2022). “Potential transition and post-transition metal sulfides as efficient electrodes for energy storage applications: a review”, *RSC Advances*, 12 (28), 18041–18062.
- [62] Zhao, Y. (2021). “Recent advances in quinone-based organic materials for electrochemical energy storage”, *Chemical Society Reviews*, 50 (5), 3385–3407.
- [63] Yang, L. (2022). “Redox-active electrode materials for high-performance capacitive deionization”, *Electrochimica Acta*, 418, 140377.
- [64] Zhang, J., Yu, C., Zhang, H. Lu, Y. (2023). “Quinone-based electrodes for sustainable energy storage: design strategies and challenges”, *Energy Storage Materials*, 58, 334–355.

- [65] Zhao, Y. (2021). “Recent advances in quinone-based organic materials for electrochemical energy storage”, *Chemical Society Reviews*, 50 (5), 3385–3407.
- [66] Tong, L. (2021). “Organic quinone-based electrode materials for electrochemical energy storage”, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 13756–13792.
- [67] Jia, B. (2023). “Anthraquinone-based electrodes for redox-enhanced capacitive deionization”, *Desalination*, 556, 116556.
- [68] Yang, L. (2022). “Redox-active electrode materials for high-performance capacitive deionization”, *Electrochimica Acta*, 418, 140377.
- [69] Lin, K. (2015). “Alkaline quinone flow battery”, *Science*, 349 (6255), 1529–1532.
- [70] Langdon-Jones, E. E. Pope, S. J. (2014). “The coordination chemistry of substituted anthraquinones: developments and applications”, *Coordination Chemistry Reviews*, 269, 32–53.
- [71] Gupta, P. O. Sekar, N. (2024). “NLOphoric Anthraquinone dyes—a review”, *ChemistrySelect*, 9 (20), e202400736.
- [72] Luo, L. (2022). “Indirect charging of carbon by aqueous redox mediators contributes to the enhanced desalination performance in flow-electrode CDI”, *Water Research*, 220, 118688.
- [73] Lee, S. (2018). “Recent progress in organic electrodes for Li and Na rechargeable batteries”, *Advanced Materials*, 30 (42), 1704682.
- [74] Wang, L. (2015). “Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?”, *Energy & Environmental Science*, 8 (8), 2296–2319.
- [75] Yu, H., Zhang, D. Wang, Y. (2016). “Capacitive deionization of arsenic-contaminated groundwater in a fixed-bed flow-through cell”, *Chemosphere*, 153, 285–291.
- [76] Hand, S., Guest, J. S. Cusick, R. D. (2019). “Technoeconomic analysis of brackish water capacitive deionization: navigating tradeoffs between performance, lifetime, and material costs”, *Environmental Science & Technology*, 53 (22), 13353–13363.
- [77] Askari, M., Rajabzadeh, S. Tijing, L. (2024). “Advances in capacitive deionization (CDI) systems for nutrient recovery from wastewater: Paving the path towards a circular economy”, *Desalination*, 583, 117695.
- [78] Mossad, M., & Zou, L. (2013). Study of fouling and scaling in capacitive deionisation by using dissolved organic and inorganic salts. *Journal of hazardous materials*, 244, 387-393.

- [79] Wang, T. (2020). “Desalination performance and fouling mechanism of capacitive deionization: Effects of natural organic matter”, *Journal of The Electrochemical Society*, 167, 043501.
- [80] Kim, H. (2021). “Pretreatment for capacitive deionization: Feasibility tests using activated filter media and granule activated carbon filtration”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 253–258.
- [81] Xu, Q., He, R. Li, Y. (2023). “Problems and mistakes for electron transfer mechanism in z-scheme photocatalytic system”, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 39, 2211009.
- [82] Zhang, C. (2018). “Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI)—problems and possibilities: a review”, *Water Research*, 128, 314–330.
- [83] Balaji Wright, A. (2024). “Understanding degradation of capacitive deionization cells: Full-cell simulations with anode corrosion”, *Desalination*, 587, 117924.
- [84] Cohen, I. (2015). “The effect of the flow-regime, reversal of polarization, and oxygen on the long term stability in capacitive de-ionization processes”, *Electrochimica Acta*, 153, 106–114.
- [85] Shapira, B., Avraham, E. Aurbach, D. (2016). “Side reactions in capacitive deionization (CDI) processes: the role of oxygen reduction”, *Electrochimica Acta*, 220, 285–295.
- [86] Mossad, M. Zou, L. (2013). “Study of fouling and scaling in capacitive deionisation by using dissolved organic and inorganic salts”, *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 387–393.
- [87] Zornitta, R. L. Ruotolo, L. A. M. (2018). “Corrigendum to ‘simultaneous analysis of electrosorption capacity and kinetics for CDI desalination using different electrode configurations’”, *Chemical Engineering Journal*, 348, 1063.
- [88] Goldstein J. I., (2017), “Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis”, 4th Edition, Springer.
- [89] Ali, A., Chiang, Y. W. Santos, R. M. (2022). “X-ray diffraction techniques for mineral characterization: a review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions”, *Minerals*, 12 (2), 205.
- [90] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., (2017), “Principles of instrumental analysis”, 7th Edition, Cengage Learning.
- [91] Wang, J., Liu, Y., Zhang, X. Chen, L. (2023). “Recent advances in quinone-based organic electrode materials for aqueous batteries”, *Energy Storage Materials*, 58, 1–14.

- [92] Fu, Y., Wang, X., Zhang, H. Yang, H. (2018). “Anthraquinone-based polymer cathode materials for high-performance aqueous zinc-organic batteries”, *Energy Storage Materials*, 15, 274–281.
- [93] Lee, Y. G. (2019). “Highly conductive ketjen black/carbon nanotube hybrid network for high-performance lithium-sulfur batteries”, *Journal of Power Sources*, 437, 226960.
- [94] Kaskel, S. Sevilla, M. (2014). “Structural and electrochemical performance analysis of super p carbon black as conductive additive in li-ion batteries”, *Carbon*, 79, 274–282.
- [95] Wang, F. (2016). “Stabilizing high voltage LiCoO₂ cathode in aqueous electrolyte with interphase-forming additives”, *Energy & Environmental Science*, 9, 3666–3673.
- [96] Zhang, C. (2021). “A stable and high-capacity organic potassium-ion battery cathode based on a fused aromatic compound”, *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 18740–18746.
- [97] Li, H., Tang, Z., Zhao, Q. Zhou, D. (2021). “Tuning the voltage window for high-performance organic cathodes in aqueous electrolytes”, *ACS Applied Energy Materials*, 4 (1), 12–20.
- [98] Chen, M., Guo, S. Li, L. (2022). “Understanding the influence of electrode composition on cycle performance in organic aqueous batteries”, *Electrochimica Acta*, 424, 140614.
- [99] Chen, X. (2021). “High-performance aluminum-ion batteries with an Al³⁺-compatible quinone cathode”, *Nature Communications*, 12, 5247.
- [100] Liu, Y. (2019). “Hydrogen ion rocking-chair batteries based on quinone electrodes”, *Nature Energy*, 4, 657–665.
- [101] Li, M. (2021). “Organic cathode materials for zinc-ion batteries: recent progress and perspectives”, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 23774–23794.
- [102] Tayyaba, Q., Sultan, N., Siddique, S. Khan, A. R. (2024). “Insights into the electrochemical performance of manganese dioxide coated metallic foils as potential electrodes for supercapacitors”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1–13.

ÖZGEÇMİŞ

Batuhan YAVUZÖZBEK, 2017 yılında İstanbul Kadıköy Lisesi'nde eğitimini tamamladıktan sonra, 2022 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Bilgi teknolojileri sektöründe SAP yazılımı üzerinde iş hayatına devam etmektedir.



TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN BİLDİRİLER

Yavuzözbek, B. (2023). “Desalinasyon Batarya Uygulamaları için Elektrot Malzemesi Geliştirilmesi”, 7. *Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu*, 1 Haziran 2023, Gebze Teknik Üniversitesi.

TEZ ÇALIŞMASI DIŞINDA YAPILAN PROJELER

Yavuzözbek, B. ve Demir Çakan, R. (2021). *Desalinasyon Batarya Uygulamaları için Elektrot Malzemesi Geliştirilmesi*, TÜBİTAK 2209/A – Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destek Programı, 2021/2 Dönemi.