

Su Arıtımı İçin Etkili Bir Yöntem Olarak Kapasitif Deiyonizasyon Teknolojisinin Geliştirilmesi

Derya DURSUN*¹, Selin OZKUL², Recep YUKSEL³, Husnu Emrah UNALAN⁴

¹ Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara

² Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara

³ Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mikro ve Nanoteknoloji Bölümü, 06800, Ankara

⁴ Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara

(Alınış / Received: 28.12.2017, Kabul / Accepted: 20.03.2017,
Online Yayınlanma / Published Online: 02.05.2017)

Anahtar Kelimeler
Deiyonizasyon,
Elektrot,
Grafen,
Tuz Giderimi,
Süperkapasitörler

Özet: Son yıllarda, kapasitif deiyonizasyon (KDI) adı verilen ve kapasitörler aracılığı ile sudan iyonların giderilmesi amacıyla geliştirilen bu teknoloji su arıtımı için kullanılan yeni teknolojiler arasında öne çıkmaktadır. Bu çalışma kapsamında sudan iyonların giderilmesi için süperkapasitör elektrotların kullanılması ve KDI teknolojisinin geliştirilmesine katkıda bulunulması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, grafen bazlı süperkapasitör elektrotlar geliştirilmiş ve deiyonizasyon için bu yeni malzemelerin kullanımı detaylı olarak araştırılmıştır. Elektrotların iyon tutma özellikleri farklı elektrik potansiyelleri ve debilerde analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 20mL/dakika akış hızı ve 2,0V elektrik potansiyel uygulanarak geliştirilen grafen elektrotlar ile 12,5µmol/g iyon adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Sonuçlarımız doğrultusunda ticari olarak satın alınabilen grafen malzemesi ile sudan iyonların giderilmesi amacı ile elektrot üretiminin mümkün olduğu görülmüştür.

Enhancing Capacitive Deionization Technology as an Effective Method for Water Treatment

Keywords
Deionization,
Electrode,
Graphene,
Desalination,
Supercapacitors

Abstract: In recent years, capacitive deionization (CDI) is reported as one of the emerging technologies developed with the purpose of water desalination. This work aims the use of supercapacitor electrodes for efficient removal of ions from water and contributes development of CDI technology. Towards the purpose, graphene based supercapacitor electrodes were developed and the use of these new materials for deionization purpose was explored in detail. The ion sorption behavior of the graphene electrodes developed from a commercially available

graphene was analyzed at different electrical potentials and flow rates. Impact of operating parameters on sorption capacity was determined. At 20mL/min flow rate and 2.0V potential, the electrosorptive capacity of commercially available graphene electrodes could reach 12.5µmol/g. Our results showed that it is possible to develop supercapacitors from commercially available graphene material for the purpose of deionization.

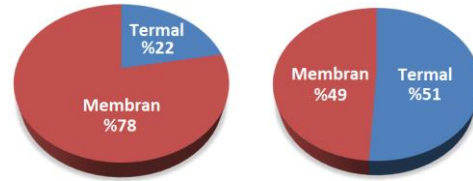
*Sorumlu Yazar; dderya@metu.edu.tr

1. Giriş

Günümüzde artan su ihtiyacının yanı sıra, kullanılabilir tatlı su kaynakları da gün geçtikçe kirletilmeye devam edilmektedir. 21. Yüzyılın ortasına kadar 2 - 7 milyar insanın su kıtlığıyla yüzyüze kalacağı öngörülmektedir. Özellikle en önemli tatlı su kaynaklarından biri olan yeraltı sularının aşırı kullanımı sonucu tuzlu suların bu sularla karışması, çoğu yer altı suyunun tuz miktarını limit değerlerin üzerine çıkararak onların da kullanılamaz hale gelmesine neden olmuştur. Bütün bunların yanısıra dünyadaki su kaynakları neredeyse sabit kalırken, insanların suya olan ihtiyacının günden güne artması, yeni sürdürülebilir temiz ve tatlı su kaynakları bulma ihtiyacı doğurmuştur. Dünyadaki su kaynaklarının yaklaşık olarak %98' inin deniz suyu veya acı su olarak değerlendirildiği göz önüne alındığında; bu suların içme suyu amaçlı kullanılması veya arıtılarak kullanılması gün geçtikçe daha çok önem kazanmaktadır [1-4]. Nüfusla beraber hızla artan su ihtiyacının karşılanabilmesi için, su arıtımını sağlayan etkili teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Geliştirilecek olan teknolojilerinin ekonomik olması, enerji tüketiminin az olması ve hem acı sular hem de deniz suları için uygulanabilir olması hedeflenmektedir.

Günümüzde sulardan iyon giderimi için termal prosesler, ters osmoz, nanofiltrasyon ve elektrodiyaliz prosesleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın olarak

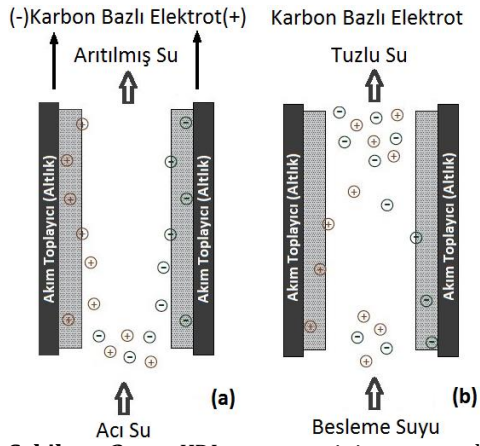
kullanılan tuz giderim yöntemleri olarak membran ve termal prosesler dünyada birden fazla ülkede milyonlarca insana içilebilir su kaynağı sağlamaktadır. Orta Doğu'da termal prosesler en çok tercih edilen prosesler olarak öne çıksa da son yıllarda hızla gelişen membran prosesleri, yeni tuz giderimi tesisi kurulumlarında daha ön plandadır. 2015 yılında dünya genelinde tuz giderim proseslerinin kapasitesinin ortalama 97,5 milyon m³/gün olduğu tahmin edilmektedir [5-7]. Aşağıda verilen Şekil 1 dünya üzerindeki termal ve membran proseslerin dağılımını (oran ve miktar olarak) özetlemektedir.



Tesis Sayısı; 13.600 Arıtılan Toplam Su; 26.5M m³
Şekil 1. Tuz giderimi için kullanılan termal ve membran proseslerinin dağılımı [4]

Kapasitif Deiyonizasyon (KDI) teknolojisi düşük basınç gerektiren, kapasitörlerin kullanılması ile iyonların ayrılması esası üzerine çalışan ve genellikle sudan iyonların giderilmesi amaçlı geliştirilmeye çalışılan bir prosesdir. KDI, tuz içeriği düşük veya orta miktarda olan ve "acı su" diye tanımlanan sulardan iyon giderimini sağlayan etkin bir arıtma teknolojisi olarak son yıllarda önem kazanmıştır [4]. İlk kez 1960'larda ortaya atılan bu deiyonizasyon prosesinde, çok düşük voltajların aralarında su çıkışını sağlayan bir kanalın bulunduğu paralel olarak yerleştirilmiş

iki elektrot tabakasına uygulanması ile suda bulunan iyonların zıt yüklü elektrotların üzerinde oluşan elektrik çift tabaka (electric double layer-EDL) içine adsorbe edilmesi esasına dayanır. Belli bir süre sonra doygunluğa ulaşan elektrotların yüklerinin değiştirilmesi ya da kısa devre oluşturulması ile desorpsiyon sağlanmaktadır. Kısaca, KDI prosesinde sudan iyonların ayrılması, yüksek yüzey alanlı elektrotların üzerinde iyonların immobilize edilmesi esasına dayanır. Bu ilk adımın ardından iyonlar elektrotlardan ayrılarak serbest bırakılır ve böylece elektrotların rejenere olması sağlanır [4]. KDI prosesinin temel mekanizması Şekil 2' de özetlenmiştir.



Şekil 2. KDI prosesinin temel mekanizmasının şematik gösterimi; (a) adsorpsiyon ve (b) desorpsiyon

KDI teknolojisi konvansiyonel deiyonizasyon prosesleri ile karşılaştırıldığında çevresel ve ekonomik açıdan oldukça avantajlı olduğu görülmektedir. Prosesin en önemli avantajı yüksek basınç gerektirmemesi ve düşük voltajlarda çalıştırılabilmesi nedeniyle enerji tüketiminin diğer arıtma proseslerine kıyasla düşük olmasıdır. Ayrıca, başka kaynaklardan dönüşümüne gerek duymaksızın direkt olarak elektrik enerjisi ile çalıştırılabilmesi sayesinde enerji dönüşüm prosesleri sırasında karşılaşılan enerji kayıpları KDI prosesinde ortadan kalkmaktadır. KDI

teknolojisinin diğer bir avantajı ise, elektrotların rejenerasyonu süresince serbest bırakılan enerjinin diğer bir hücrenin şarj edilmesi için kullanılabilir olması ve bu şekilde etkili enerji geri kazanımının sağlanmasıdır. Kullanılan kapasitör/superkapasitörler sayesinde enerjinin depolanıp yeniden kullanılabilmesi ile yaklaşık olarak %50 - 70 enerji geri kazanımına imkân verilmektedir [4, 8, 9]. Bu nedenle KDI prosesi, özellikle acı sular için yüksek basınç gerektiren diğer membran teknolojilerine kıyasla yaklaşık üçte biri daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadır[10]. Ek olarak, konvansiyonel deiyonizasyon proseslerinin sürekli olarak bakıma ihtiyaç duyması ve buna bağlı olarak özellikle kireçlenme ve membran tıkanma problemlerini önlemek amacıyla sistem içinde kullanılan kimyasalların ikincil kirletici olarak atık tuzlu su ile birlikte deşarj edilmesi ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Öte yandan KDI prosesinde membrana gerek duyulmadığından, membran ve buna bağlı bakım kaynaklı sorunlarla karşılaşmamaktadır [2, 7, 11]. Ayrıca, KDI teknolojisi ile ters osmoz ve filtrasyon gibi diğer deiyonizasyon proseslerinin maliyet açısından karşılaştırıldığı çalışmalarda bakıldığında, acı su için KDI prosesinin başlangıç, işletme ve bakım giderleri toplamının 70% daha az olduğu gözlemlenmiştir [9].

Membran ve termal tuzsuzlaştırma yöntemleri, tuz giderimi açısından çok iyi performans gösterebilir; ancak yüksek enerjiye ihtiyaç duymaları, sürekli bakım gerektirmeleri, ileri arıtma gerektiren yan kirletici üretilmeleri ve bunların neden olduğu yüksek maliyet problemleri sebebiyle, bu yöntemlere alternatif olarak, ekonomik ve çevre dostu yeni su arıtım sistemlerinin geliştirilmesi son zamanlarda önem kazanmıştır. Bu amaçla düşük enerji ihtiyacı ve temiz olarak

sınıflandırılabilir olan KDI teknolojisi konvansiyonel iyon giderim proseslerine kıyasla öne geçmektedir. Ayrıca KDI prosesinin kolayca paket arıtma şeklinde dizayn edilebilecek bir sistem olması da bu prosese olan ilgiyi arttırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, özellikle endüstrilerde kullanılan yer altı suyunun tuzsuzlaştırılmasında ve atık sularının tuzsuzlaştırılarak proses içerisinde geri kazandırılmasında KDI prosesi etkin bir şekilde kullanılabilir.

KDI işleminin temelini oluşturan elektrokimyasal ayırma prosesinde en önemli noktalardan birisi kullanılacak olan elektrot malzemesinin seçilmesidir. Artan malzeme bilgisi ile son yıllarda dünyanın birçok bölgesinde çok farklı özelliklere sahip süperkapasitörler geliştirilmektedir. Bu geliştirilmiş malzemeler sayesinde elektrotların aktif yüzey alanı artırılabilen, birçok alanda proseslerin verimliliği önemli ölçüde yükseltilebilmektedir. Bu alanda hızla çoğalan bilgi birikiminin KDI teknolojisi ile birleştirilerek, sudan iyonların giderilme veriminin artırılması da son yıllarda birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Teknolojinin ilk geliştirildiği dönemde, aktif karbon temel elektrot malzemesi olarak kullanılmakta iken son yıllarda karbon aerojeller, karbon nanotüpler (KNT)'ler ve grafen gibi geliştirilmiş malzemeler bu amaçla kullanılmaya başlamıştır [12]. Uygun bir elektrot materyalinin seçiminde aşağıdaki özelliklere dikkat edilmesi gerekmektedir [13].

1. Yüksek yüzey alanına sahip olması,
2. Yüksek iletkenliğe sahip olması,
3. Elektrosorpsiyon ve elektrodosorpsiyon reaksiyonlarının hızlı gerçekleşebiliyor olması,
4. Elektrot yüzeylerinde tıkanma olmaması,
5. Suyun içinde bulunabilecek kimyasallara karşı dayanıklı olması,

6. Farklı pH değerlerinde ve değişken voltajlara toleransının olması.

Yukarıda belirtilen özelliklere bakıldığında süperkapasitörlerin yapımında elektrot aktif malzemesi olarak karbon temelli malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerlerin kullanıldığı görülmüştür [14]. Başlıca karbon temelli elektrot malzemeleri aktif karbon (AC), grafit, siyah karbon ve KNT'ler ve grafendir. Nanoyapılı malzemeler son yıllarda süperkapasitör cihazlarının prototiplerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Süperkapasitör elektrot malzemesi olarak en çok ilgi çeken malzeme grubu AC, KNT'ler, grafen ve onların kompozitleridir. AC, KNT ve grafenin yüksek yüzey alanı/hacim oranları bu malzemelere eşsiz özellikler kazandırmaktadır. Dolayısıyla, AC, KNT ve grafenin sözü edilen cihazlarda kullanılması ile daha yüksek performans göstermesi beklenmektedir [15]. Bu malzemeler arasında grafen gerek yüksek yüzey alanı gerekse ekonomik olması ile diğer malzemelerin önüne geçmektedir. Grafenin en dikkat çekici özelliği ise $21\mu\text{F}/\text{cm}^2$ lik spesifik kapasitans değeridir. Bu değer tüm karbon temelli malzemeler için ulaşılmış en yüksek değerlerdendir [16]. Ayrıca, tek katmanlı grafenin her iki tarafının da elektrolit için erişilebilir olmasının iyon giderimini daha da kolaylaştıracağı düşünülmektedir. Ek olarak, grafen sentezinde yaşanan gelişmeler malzemenin büyük oranlarda üretimini ve erişilebilirliğini mümkün kılmaktadır. Bütün bu özellikleri sayesinde, grafen ve grafen bazlı malzemeler KDI prosesi için en ideal karbon temelli elektrot malzemesi olarak kabul edilmekte ve yüksek iyon giderim performansları sağlaması beklenmektedir. KDI ünitesinde kullanılan süperkapasitörlerin aktif malzemesi olarak sadece grafenin kullanıldığı çalışmalara bakıldığında, üretilen

elektrotların elektrosorpsiyon kapasitelerinin 7,7 $\mu\text{mol/g}$ ve 31,6 $\mu\text{mol/g}$ aralığında değiştiği rapor edilmiştir [3, 17-20]. Bu nedenle bu çalışmada ticari olarak bulunan grafen malzemesinden üretilen elektrotların farklı işletme parametreleri altında KDI prosesinin verimliliği irdelenmiştir.

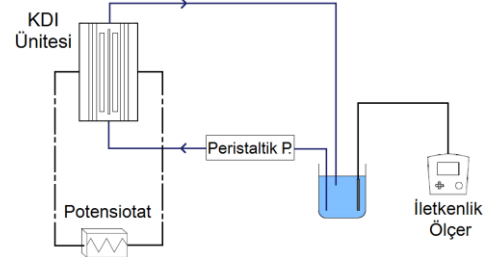
2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada kullanılan ana malzeme, ticari grafen, Nanografi (Türkiye) şirketinden, diğer tüm kimyasallar ise Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Kullanılan kimyasal malzemelerin hepsi analitik saflıktadır. Temin edilen grafen nano malzemesi %99,5 saflıkta, 3nm kalınlıkta ve 1,5 μm çaptadır ve iletkenliği 1500-1980s/m aralığındadır. Bütün malzemeler ileri saflaştırma uygulanmadan kullanılmışlardır.

2.1. Elektrotların hazırlanması

Çalışmada kullanılan elektrotlarda ana malzeme olan grafen, elektrot malzemelerinin dağılmasını engellemek amacıyla bağlayıcı madde olarak politetrafloroetilen (PTFE) ve bağlayıcının yalıtkan etkisini azaltarak elektrotun iletkenliğinin ve malzemedeki porların açıklığının artırılması için karbon siyahı (CB) kullanılmıştır. Kullanılan malzemelerin ağırlık olarak oranları sırasıyla %80 grafen, %15 PTFE ve %5 karbon siyahı olarak seçilmiştir. Ek olarak, elektrotların hazırlanmasında çözücü madde olarak da etanol kullanılmıştır. Hazırlanan bu elektrot malzemesi 5cm x 5cm büyüklüğünde grafit kağıt altlık üzerine yerleştirilmiş ve ardından 80°C lik fırında 4 saat boyunca kurutulmuştur. Son olarak elektrotlar aralarında yaklaşık 150-200 μm kalınlığında tekstil malzemesi seperatör kullanılarak KDI ünitesinin içine yerleştirilmiştir; hazırlanan KDI ünitesi pleksiglastan yapılmış olup iletken grafit rotlar dışa temas noktası olarak

kullanılmıştır. Deneyde kullanılan KDI ünitesinin şematik gösterimi Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Deneyde kullanılan KDI ünitesinin şematik gösterimi

2.2. Elektrotların karakterizasyonu

Üretilen nanokompozit elektrotların yapısının ve morfolojisinin daha iyi anlaşılması amacıyla, öncelikle üretilen elektrotların 'taramalı elektron mikroskobu' (scanning electron microscopy, SEM) görüntüleri çekilmiştir. Ayrıca elektrotlarda kullanılan grafenin yüzey karakterizasyonu için Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi yapılmış ve spesifik yüzey alanı ölçülmüştür. Son olarak grafenin Raman spektrometrisi uygulanmıştır. Süperkapasitör elektrotların yapısının ve morfolojisinin anlaşılmasından sonra, elektrokimyasal ölçümler alınmaya başlanmıştır; bunun için karşılıklı iki elektrot konfigürasyonu uygulanmış ve potansiyostat/galvanostat sistemi (Gamry Reference 3000) kullanılmıştır. İletkenlik ve sıcaklık ölçümleri ise Oakton PC2700 model pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elektrotların ağırlıkları analitik hassas terazi (Sartorius Research R200D, Bradford, Germany) kullanılarak belirlenmiş ve elektrottaki aktif malzeme miktarı 0,8g olarak ölçülmüştür.

2.3. Kapasitif deiyonizasyon deneyleri

Grafen bazlı elektrotların elektrosorpsiyon kapasitesini ölçmek amacıyla sürekli geri döngülü KDI sistemi kullanılmıştır. Her deneyde, kullanılan sentetik çözelti peristaltik pompa yardımıyla sürekli olarak KDI ünitesine gönderilmiş ve sistemin çıkış suyu aynı besleme tankına geri döndürülmüştür. Su KDI ünitesinin alt kısmından beslenmiş ve üst kısmından toplanmıştır. Sistemin bu şekilde sürekli olarak çalıştırılmasının nedeni kesikli olarak işletilen sistemlerde karşılaşılan sorunlardır. Çözeltideki iyon konsantrasyonunun ani değişimine paralel olarak maddenin fizikokimyasal özelliklerinde (pH, iletkenlik, akışkanlık, yoğunluk gibi) gözlenen değişimlerin sabit bir giderim verimi sağlanabilmesi için, suyun akış hızında, akımda ve gerilimde sürekli ayarlamalar yapılmasını gerektirmektedir. Bu ayarlamalar sabit operasyon parametrelerinin belirlenmesini zorlaştıracığı gibi, kullanılan elektrotlar da olacak bu değişimlerden olumsuz yönde etkilenebilmektedir [2,4]. Hazırlanan KDI ünitesi için optimum akış debisini ve çalışma voltajını belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, kullanılan çözelti hacmi 50mL ve sıcaklık da 25°C olarak sabit tutulmuştur. Öte yandan, uygulanan voltaj elektrolizin gerçekleşmemesi için 1.6 V ve 2.0 V arasında değiştirilmiştir. Aynı zamanda sisteme gönderilen suyun akış debisi de 5 - 20mL/dak aralığında değiştirilmiş ve akış debisinin sistem üzerine etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bütün deneyler 100mg/L'lik sodyum klorür (NaCl) tuzu sentetik çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin bu konsantrasyondaki iletkenliği 200µS/cm'dir. İletkenlik ve buna bağlı tuz konsantrasyon değişimi deneyden önce hazırlanan kalibrasyon eğrisine bağlı olarak hesaplanmış, ve bu eğri daha sonra iletkenlik değişimine bağlı olarak iyon giderim veriminin hesaplanmasında kullanılmıştır. Her elektrosorpsiyon

adımında sistem dengeye ulaşana kadar iki saat süreyle belirlenen potansiyelde çalıştırılmıştır, ardından rejenerasyon adımında 0V potansiyel uygulanmış (kısa devre metodu) ve iyonların geri salınımı tamamlanmıştır.

NaCl tuzu konsantrasyon değişimi iletkenlik ölçer yardımıyla 60 saniye aralıklarla sürekli olarak kaydedilmiştir. Bu deneyde, elektrotların elektrosorpsiyon kapasitesi Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$EK \left(\frac{\mu\text{mol}}{g} \right) = \frac{(C - C_0) \times V}{58.44 \times M} \quad (1)$$

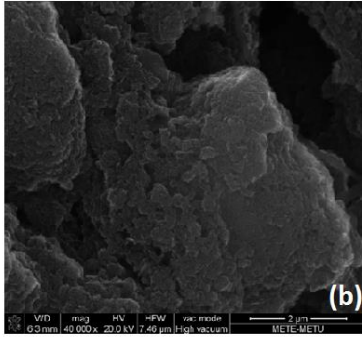
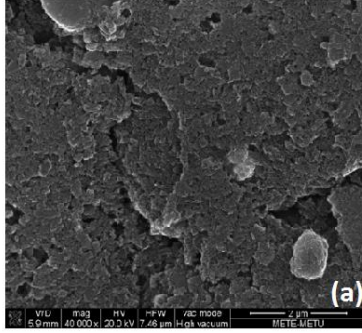
Bu denklemde C ve C₀ (mg/L) değerleri sırasıyla en son ve ilk baştaki tuz konsantrasyon değerlerini, V kullanılan çözeltinin hacmini ve M ise kullanılan grafenin kütleini göstermektedir.

3. Bulgular

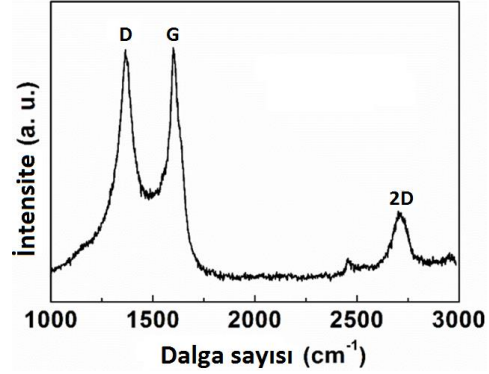
3.1. Elektrotlarda kullanılan grafenin karakterizasyonu

Üretilen grafen elektrotların yapısı ve morfolojisini değerlendirmek amacıyla SEM görüntüleri incelenmiştir. Yeni hazırlanmış ve kullanılmış elektrotların SEM analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4 (a) ve (b) de verilmiştir; şekillerden de anlaşılacağı üzere üretilen elektrotlar homojen ve porlu bir yapı göstermektedir; üretilen elektrotların bu porlu yapısı çözeltinin iç tabakalara rahatlıkla ulaşabilmesini sağlamaktadır. Bunun dışında SEM görüntülerinden, grafenin yoğunluğunun biraz fazla olduğu anlaşılmaktadır, bu fazla yoğunluğun iyon giderimini kısıtlayabildiği düşünülmektedir. Ticari grafen yerine KDI prosesine spesifik olarak grafen sentezlenmesi ile bu yoğunluğun azaltılması ve bu problemin giderilmesi mümkün olabilir. Şekil 4.b'ye bakıldığında elektrotların yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon

proseslerinin ardından gözle görülür bir değişime rastlanmamıştır.

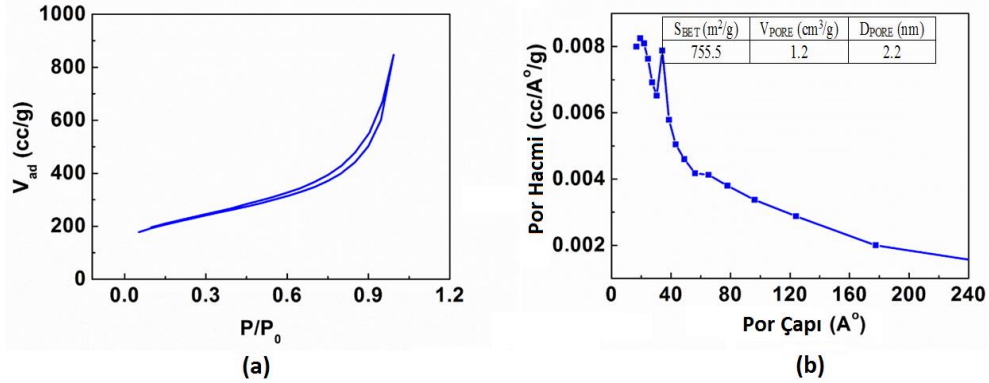


Şekil 4. (a) Yeni hazırlanmış ve (b) kullanılmış elektrotların SEM görüntüleri Raman spektrokopisi kullanılarak, elektrot yapımında kullanılan grafenin kimyasal yapısı incelenmiştir. Şekil 5'de verilen analiz sonuçlarına bakıldığında, 3 noktada pik değerler gözlemlenmiştir; bunlar 1368cm^{-1} (D bandı), 1600cm^{-1} (G bandı) ve 2710cm^{-1} (2D bandı)'dır. 2D bandının düşük yoğunluğu kullanılan malzemenin grafen özelliğinde olduğunu ve çok tabakalı grafenin varlığını göstermektedir.



Şekil 5. Elektrot yapımında kullanılan grafenin Raman spektra sonucu

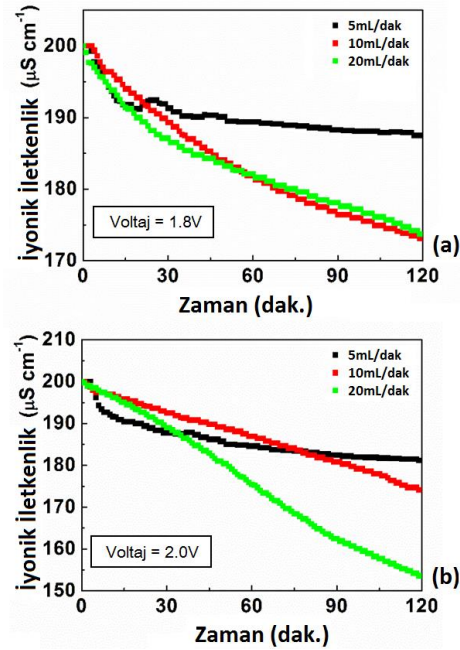
Kullanılan grafenin azot (N_2) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve por büyüklüğü dağılımı sırasıyla Şekil 6 (a) ve (b) de verilmiştir; anlaşılacağı üzere grafenin adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında histeresis halkası gözlemlenmiştir; bu grafenin IV.tip izoterme uyduğunu göstermektedir. Bu sonuç, mezoporların varlığını göstermekte ve por büyüklüğü dağılımı göstermekle ve por büyüklüğü dağılımı grafiği ile birlikte incelendiğinde, grafenin KDI prosesi için gerekli yüksek iyon tutma alanına sahip olduğunu belirtmektedir. Şekil 6.b'de aynı zamanda grafenin yüzey alanı ve porlarını hacmiyle ilgili bilgiler de yer almaktadır. Grafenin yüzey alanı $755,5\text{ m}^2/\text{g}$ ve por hacmi $1,2\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca porların açıklığının $2,2\text{ nm}$ olduğu görülmüştür. Grafenin sahip olduğu mikroporların hacmi ve yüzey alanı mezoporlara kıyasla çok daha küçüktür; por büyüklüğü dağılımı da incelendiğinde grafenin büyük bir bölümünün mezoporlardan oluştuğu anlaşılmaktadır ($2 - 50\text{nm}$); bu değer KDI prosesi için optimum por büyüklüğü olarak kabul edilmektedir.



Şekil 6. KDI düzeneğinde kullanılan grafenin (a) azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi ve (b) por büyüklüğü dağılımı

3.2. Elektrosorpsiyon performansı

Yapılan deneylerde üretilen grafen bazlı elektrotların iyon adsorplama kapasiteleri hazırlanan KDI ünitesinde test edilmiştir. Kullanılan KDI ünitesi iki adet simetrik elektrot ve bunlar arasında yerleştirilmiş iki kat tekstil seperatör malzemesinden oluşmaktadır. KDI ünitesi ilk başta saf su ile çalıştırılmış; sistemin temizlenmesi ve elektrotların ıslanması hedeflenmiştir. Sistemin saf suyla döngüsü solüsyonun iletkenliği sıfıra ulaşana kadar sürdürülmüştür; bunun ardından grafen elektrotların iyon giderim kapasitesi ölçülmeye başlanmıştır. Bu amaçla sistem hazırlanan sentetik 100mg/L tuz çözeltisi ile beslenmeye başlanmış ve sisteme potensiyotat vasıtasıyla farklı voltajlar uygulanmıştır. İletkenlikteki değişim zamana göre kaydedilmiştir, elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, uygulanan voltajla birlikte, bütün çözeltilerin iletkenliğinde ani düşüşler gözlemlenmiştir, bu düşüş daha sonra sabitlenene kadar azalarak devam etmiştir. Şekil 7'den de anlaşılacağı gibi, yapılan deneylerde iletkenliğin sabitlenmesi yaklaşık olarak iki saat sürmüştür.

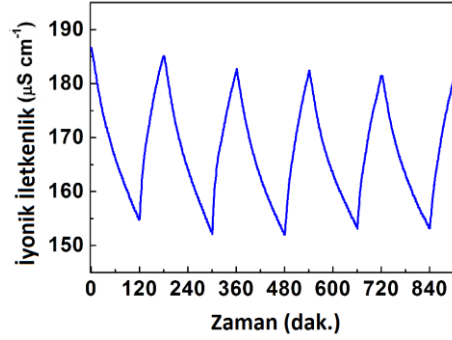


Şekil 7. Farklı akış hızı ve voltajda zamana göre iletkenliğin değişimi

Şekil 7 (a) ve (b) sırasıyla 1.8V ve 2.0V'da elde edilen sonuçları karşılaştırmaktadır. Buna göre, grafen elektrotların iyon giderim veriminin bütün akış debisi değerlerinde de artan voltajla birlikte arttığı ve en yüksek değere 2.0V'da ve 20mL/dak akış hızında ulaştığı saptanmıştır. İki saatin sonunda neredeyse sabitlenen iletkenlik değerlerine baktığımızda, 20mL/dak'lık akış hızı için uygulanan 1.8V ve 2.0V voltaj değerleri sonucunda elde edilen elektrosorpsiyon kapasiteleri sırasıyla

6,7 μ mol/g ve 12,5 μ mol/g olmuştur. Bütün deneylerde en yüksek iyon giderim verimi, en yüksek akış hızı olan 20mL/dak'da gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin yüksek akış hızlarında gözlemlenen türbülans akımının yarattığı kuvvetin iyonların porlu yapıdaki elektrot malzemesine daha kolay bir şekilde absorblanmasını sağlaması olduğu düşünülmektedir. Ek olarak, sistemin yüksek akış hızlarında daha sabit bir iyon konsantrasyonuna maruz kalması, iyonların daha hızlı bir şekilde elektrot yüzeylerine tutunmasını sağlamıştır. Son yıllarda akış hızının iyon giderim verimine etkisi üzerine yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar alınmıştır [3, 21, 22].

Ek olarak üretilen grafen bazlı elektrotların KDI ünitesinde tekrar kullanılabilirliğini test etmek adına ardarda sekiz elektrosorpsiyon ve rejenerasyon döngüsü uygulanmıştır; Şekil 8'de bu testin sonuçları verilmiştir. Test sırasında uzun proses zamanlarını kısaltmak adına elektrosorpsiyon süresi 120 dakika, rejenerasyon süresi ise 60 dakika olarak seçilmiştir. İlk üç döngü, elektrotların tamamen ıslanması ve sistem stabilizasyonunun sağlanması gerekliliğinden dolayı grafikten çıkarılmıştır. Sistemin stabilizasyonu sağlandıktan sonra döngülerin sonunda çözeltilerin iletkenliğinin eski değerine ulaşabildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, döngülerin elektrosorpsiyon eğrilerinin eğimlerinin neredeyse aynı olması, üretilen elektrotların sistemde sorun yaşamadan birçok kez kullanılabilceğini göstermektedir.



Şekil 8. KDI Prosesinin rejenerasyon özelliği

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada grafen bazlı süperkapasitör elektrotlar üretilerek; bu yeni, piyasada satılan ve uygun maliyetli malzemenin iyon giderim veriminin laboratuvar ortamında ölçülmesi hedeflenmiştir. Üretilen elektrotların homojen ve porlu bir yapı sergilediği görülmüştür; bu porlu yapı çözeltide bulunan iyonların daha iç tabakalara kolayca ulaşabilmesini sağlamaktadır. Raman spektroskopisi sonuçları göz önüne alındığında, 2D bandının düşük yoğunluğu, kullanılan grafenin çok tabakalı olduğunu göstermektedir. Ek olarak BET ve por büyüklüğü dağılımı analiz sonuçları, mezoporların varlığını ve buna bağlı olarak iyon giderimi için gerekli büyük alanın sağlandığını belirtmektedir. Ayrıca, kullanılan grafenin mezoporlu yapısı (2 - 50nm) KDI prosesi için gereken optimum por büyüklüğünü sağlamaktadır. Grafen bazlı elektrotların iyon giderim performansları laboratuvar ölçekli KDI ünitesi kullanılarak test edilmiştir. Elektrotun iyon sorpsiyon kapasitesi farklı elektrik potansiyelleri ve akış debileri kullanılarak test edilerek çalışma parametrelerinin sorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kullanılan grafenin elektrosorpsiyon kapasitesi 20ml/dak akış hızı ve 2.0V potansiyel altında gözlemlenen en yüksek değer olan

12,5µmol/g'a ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlar, ticari grafen ile üretilen elektrotların, KDI prosesi için spesifik olarak üretilen grafen malzeme ile kıyaslanabilir sonuçlar verdiğini göstermiştir. Bu sonuçlar KDI prosesinin ticarileşmesi ve daha ekonomik olarak elektrot üretilmesi için oldukça önemlidir.

Teşekkür

Bu çalışma Orta Doğu Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen BAP-08-11-2015-034 kodlu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar desteklerinden dolayı ODTÜ BAP koordinatörlüğüne teşekkürler ederler.

Kaynakça

- [1] Myint M.T.Z, Al-Harathi S.H, Dutta J. 2014. Brackish Water Desalination by Capacitive Deionization Using Zinc Oxide Micro/nanostructures Grafted on Activated Carbon Cloth Electrodes, *Desalination*, Cilt. 344, s.236-242. DOI: 10.1016/j.desal.2014.03.037
- [2] Porada S, Zhao R, van der Wal A, Presser V, Biesheuvel P.M. 2013. Review on the Science and Technology of Water Desalination by Capacitive Deionization, *Progress in Materials Science*, Cilt. 58, s.1388-1442. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.03.005
- [3] Li H, Zou L, Pan L, Sun Z. 2010. Novel Graphene-Like Electrodes for Capacitive Deionization, *Environmental Science & Technology*, Cilt. 44, s.8692-8697. DOI: 10.1021/es101888j
- [4] Anderson M.A, Cudero A.L, Palma J. 2010. Capacitive Deionization as an Electrochemical Means of Saving Energy and Delivering Clean Water. Comparison to Present Desalination Practices: Will It Compete?, *Electrochimica Acta*, Cilt. 55, s.3845-3856. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.02.012
- [5] AlMarzooqi F.A, Al Ghaferi A.A, Saadat I, Hilal N. 2014. Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review, *Desalination*, Cilt. 342, s.3-15. DOI: 10.1016/j.desal.2014.02.031
- [6] Bennett A. 2013. 50th Anniversary: Desalination: 50 Years of Progress, *Filtration+Separation*, Cilt. 50, s.32-39. DOI: 10.1016/S0015-1882(13)70128-9
- [7] Subramani A, Jacangelo J.G. 2015. Emerging Desalination Technologies for Water Treatment: A Critical Review, *Water Research*, Cilt. 75, s.164-187. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.032
- [8] Garcia-Quismondo E, Santos C, Lado J, Palma J, Anderson M.A. 2013. Optimizing the Energy Efficiency of Capacitive Deionization Reactors Working under Real-World Conditions, *Environmental Science & Technology*, Cilt. 47, s.11866-11872. DOI: 10.1021/es4021603
- [9] Welgemoed T.J, Schutte C.F. 2005. Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution, *Desalination*, Cilt. 183, s.327-340. DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.054
- [10] Li Z, Song B, Wu Z, Lin Z, Yao Y, Moon K.S, Wong C.P. 2014. 3D porous graphene with ultrahigh surface area for microscale capacitive deionization, *Nano Energy*, Cilt. 11, s.711-718. DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.11.018

- [11] Wang C, Song H, Zhang Q, Wang B, Li A. 2015. Parameter Optimization Based on Capacitive Deionization for Highly Efficient Desalination of Domestic Wastewater Biotreated Effluent and the Fouled Electrode Regeneration, *Desalination*, Cilt. 365, s.407-415. DOI: 10.1016/j.desal.2015.03.025
- [12] Bai Y, Huang Z.H, Yu X.L, Kang F. 2014. Graphene Oxide-embedded Porous Carbon Nanofiber Webs by Electrospinning for Capacitive Deionization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Cilt. 444, s.153-158. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.053
- [13] Oren Y. 2008. Capacitive Deionization (CDI) for Desalination and Water Treatment — Past, Present and Future (a Review), *Desalination*, Cilt. 228, s.10-29. DOI: 10.1016/j.desal.2007.08.005
- [14] Conway B.E. 1999. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, New York: Kluwer Academic/Plenum. DOI: 10.1007/978-1-4757-3058-6
- [15] An K.H, Kim W.S, Park Y.S, Moon J.M, Bae D.J, Lim S.C, Lee Y.S, Lee Y.H. 2001. Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes, *Advanced Functional Materials*, Cilt. 11, s.387-392. DOI: 10.1002/1616-3028(200110)11:53.3.CO;2-7
- [16] Xia J, Chen F, Li J, Tao N. 2009. Measurement of the Quantum Capacitance of Graphene, *Nature Nanotechnology*, Cilt. 4, s.505-509. DOI: 10.1038/nnano.2009.177
- [17] Li H, Lu T, Pan L, Zhang Y, Sun Z. 2009. Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions, *Journal of Materials Chemistry*, Cilt. 19, s.6773-6779. DOI: 10.1039/b907703k
- [18] Li H, Zou L, Pan L, Sun Z. 2010. Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization, *Separation and Purification Technology*, Cilt. 75, s.8-14. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.07.003
- [19] Wang Z, Dou B, Zheng L, Zhang G, Liu Z, Hao Z. 2012. Effective desalination by capacitive deionization with functional graphene nanocomposite as novel electrode material, *Desalination*, Cilt. 299, s.96-102. DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.028
- [20] Zhang D, Wen X, Shi L, Yan T, Zhang J. 2012. Enhanced capacitive deionization of graphene/mesoporous carbon composites, *Nanoscale*, Cilt. 4, s.5440-5446. DOI: 10.1039/C2NR31154B
- [21] Lado J.J, Pérez-Roa R.E, Wouters J.J, Tejedor-Tejedor M.I, Anderson M.A. 2014. Evaluation of operational parameters for a capacitive deionization reactor employing asymmetric electrodes, *Separation and Purification Technology*, Cilt. 133, s.236-245. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.07.004
- [22] Lado J.J, Pérez-Roa R.E, Wouters J.J, Tejedor-Tejedor M.I, Federspill C, Anderson M.A. 2015. Continuous cycling of an asymmetric capacitive deionization system: An evaluation of the electrode performance and stability, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt. 3, s.2358-2367. DOI: 10.1016/j.jece.2015.08.025