KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PAA/DD/KNE KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONLARI VE ISIL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasemin KARABAYIR

EKİM 2021 TRABZON



METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PAA/DD/KNE KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONLARI VE ISIL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Yasemin KARABAYIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce "METALURJİ VE MALZEME YÜKSEK MÜHENDİSİ" Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 / 08 /2021Tezin Savunma Tarihi: 06 / 10 /2021

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet SARI

ÖNSÖZ

Bu çalışmada farklı oranlarda PAA/DD ve PAA/DD/KNE yapıca kararlı kompozit FDM'ler üretilmiştir. Üretilen bu YK-KFDM'lerin morfolojik yapıları, ısıl özellikleri ve kimyasal kararlılıkları karakterize edilerek IED uygulamaları için gerekli özellikleri taşıdıkları ve özellikle KNE katkılı kompozitin ısıl iletkenliğinin zenginleştirilmiş olmasından dolayı FDM olarak nispeten daha yüksek kullanım potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca, katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen, bana yol gösteren, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, beni en doğru şekilde yönlendiren, sadece akademik bilgisi olarak değil insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim ve ayrıca göstermiş olduğu samimiyet, hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet SARI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez sürecim boyunca deneysel çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen ve her konuda destek olan Sayın Arş. Gör. Gökhan HEKİMOĞLU'na teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca, bu süreçte yanımda olan her daim destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Yasemin KARABAYIR

Trabzon 2021

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "PAA/DD/KNE Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonları Ve Isıl Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ahmet SARI'nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri ve örnekleri kendim topladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı ve yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 06/10/2021

Yasemin KARABAYIR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZIII			
TEZ ET	K BEYANNAMESİ IV		
İÇİNDE	KİLERV		
ÖZET			
SUMMA	ARYIX		
ŞEKİLL	ERİ DİZİNİ IX		
, TABLO	LAR DİZİNİ XII		
KISALT	MALARXIII		
1.	GİRİŞ1		
2.	GENEL BİLGİLER		
2.1.	Enerji Depolama Çeşitleri4		
2.2.	Gizli Isı Depolayan Malzemeler		
2.2.1.	Faz Değişim Malzemeleri (FDM'ler)7		
2.2.1.1.	İnorganik Faz Değişim Malzemeleri (FDM) Olarak Tuz Hidratları9		
2.2.1.2.	İnorganik Faz Değişim Malzemeleri (FDM) olarak Metalik FDM'ler10		
2.2.2.	Organik Faz Değişim Malzemeleri (FDM)11		
2.2.2.1.	Parafinler11		
2.2.2.2.	Yağ Asitleri ve Ötektik Karışımları13		
2.2.2.3.	Ester Bileşikleri		
2.2.2.4.	Yağ Alkolleri		
2.2.3.	Polimer Matrisli Isıl Enerji Depolayabilen Kompozit FDM'ler		
2.2.4.	Karbon Nanomalzeme ile Katkılandırılmış Kompozit FDM'ler23		
2.2.5.	Karbon Nanomalzeme ile Katkılandırılmış Polimer Esaslı Kompozit FDM'ler24		

3.	DENEYSEL	26
3.1.	Kullanılan Kimyasal Malzemeler	26
3.2.	Yapıca Kararlı PAA/DD Kompozit FDM'lerin Hazırlanması	27
3.3.	Yapıca Kararlı PAA/DD/KNE Kompozit FDM'lerin Hazırlanması	28
3.4.	Hazırlanan YK-KFDM'lerin Karakterizasyonları	30
3.4.1.	FT-IR Analizi	30
3.4.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	31
3.4.3.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	31
3.4.4.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi	32
3.4.5.	Termogravimetri (TG) Analizi	32
3.4.6.	Isıl Döngü Testi	33
3.4.7.	Isıl İletkenlik Ölçümleri	34
3.4.8.	YK-KFDM'lerin Isıtma/Soğutma Süreleri Boyunca Sıcaklığın Zamana Karş Ölçümleri	1 34
4.	BULGULAR	36
4.1.	Sızdırmazlık Testi Sonuçları	36
4.2.	SEM Sonuçları	37
4.3.	FT-IR Sonuçları	39
4.4.	XRD Sonuçları	41
4.5.	DSC Sonuçları	43
4.6.	Isıl Döngü Sonrası Karakterizasyon	46
4.7.	TGA Sonuçları	48
4.8.	Isıl İletkenlik Sonuçları	49
4.9.	KNE İlavesinin YK-KFDM'lerin Erime ve Katılaşma Süreleri Üzerindeki E	tkileri 51
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	53

6.	ÖNERİLER	.55
7.	KAYNAKLAR	.56

ÖZGEÇMİŞ



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

PAA/DD/KNE KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONLARI VE ISIL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Yasemin KARABAYIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Danışman: Prof. Dr. Ahmet SARI 2021, 74 Sayfa

Bu tez çalışmasında, çözücü uçurma tekniği ile yolu ile poliakrilik asit (PAA), dodekanol (DD), Karbon nano elyaf (KNE) kullanılarak ısıl iletkenliği iyileştirilmiş yeni tip yapıca kararlı faz değişim malzemeleri (YKFDM) üretilmiştir. Çalışmada, gizli ısı enerji depolama (GIED) özelliğine sahip DD FDM olarak ve PAA polimeri ana destek malzemesi olarak seçilmiştir. KNE ise FDM'nin PAA içerisinde hapsedilme oranını, ısıl iletkenlik değerini ve ısı depolama/salıverme hızını arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Bu bağlamda, üretilen DD/PAA kompozitleri ağırlıkça %4 ve %10 KNE ile katkılanmıştır. Hem PAA'nın çapraz bağlı örgü yapısı hem de kompozitte KNE'nin ilave hapsetme etkisiyle homojen dağılımı nedeniyle DD yüksek miktarda (ağırlıkça %70' kadar) herhangi bir FDM akma davranışı gözlenmeksizin hapsedilebilmiştir. FTIR ve XRD bulguları, DD/PAA veya DD/PAA/KNE kompozit bileşenleri arasında herhangi bir kimyasal bağlanmanın olmadığını doğrulamışlardır. DSC analizi, PAA/DDA(ağırlıkça %70)/KNE(ağırlıkça %10) kompoziti 18.04 °C faz değişim sıcaklığında 157.03 J/g kadarlık bir gizli ısıyı depolayabildiğini göstermiştir. TGA sonuçları, bu kompozitin 115 °C'ye kadar ısıl bozulmaya karşı mükemmel bir dirence gösterdiğini ortaya koymuştur. KNE katkısının DD/PAA kompozitinin ısıl iletkenliğinde kayda değer bir artışına ve buna bağlı olarak kompozitin ısı yükleme/boşaltma sürelerinde önemli düzeyde kısalmaya neden olduğu görülmüstür. Elde edilen tüm deneysel bulgular esas alınarak özellikle PAA bazlı ve KNE katkılı YKFDM kompozitlerin binalarda amacıyla enerji tasarrufu sağlayabilecek malzemeler ısıl regülasyonu olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poliakrilik asit, Dodekanol, Karbon nano elyaf, Faz değişim malzemesi, kompozit, Gizli ısı ısıl enerji depolama, ısıl iletkenlik.

Master Thesis

SUMMARY

PREPARATION OF PAA/DD/KNE COMPOSITES, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF THERMAL ENERGY STORAGE PROPERTIES

Yasemin KARABAYIR

Karadeniz Technical University The Graduate School of Natural and Applied Sciences Metallurgical and Materials Engineering Graduate Program Supervisor: Prof. Dr. Ahmet SARI 2021, 74 Pages

In this thesis study, new types of shape-stabilized phase change materials (SSPCM) with improved thermal conductivity were produced by using polyacrylic acid (PAA), dodecanol (DD), carbon nanofiber (CNF) by solvent casting technique. In the study, DD with latent heat energy storage (LHTES) property was chosen as a phase change material (PCM) as PAA polymer was used as main supporting material. CNF was used to enhance thermal conductivity value and heat storage/release rate; besides, increase the confinement rate of DD in PAA. In this context, the produced DD/PAA composites were doped with 4wt% and 10wt% CNF. The confinement ability of PAA due to its cross-linked network structure allowed the impregnation DD as high as 70wt% without observing any PCM leakage behavior. The FTIR and XRD findings confirmed that there was no chemical bonding between the components DD/PAA or DD/PAA/CNF composites. The DSC analysis showed that the PAA/DD (70% wt)/CNF(10%wt) composite can store a latent heat of 157.03 J/g at a phase change temperature of 18.04 °C. The TGA results revealed that this composite has excellent resistance to thermal degradation up to 115 °C. It was observed that the CNF doping process caused a significant increase in the thermal conductivity of the DD/PAA composite and consequently leaded to a significant reduction in the heat charging/discharging times of the composite. Based on all of the experimental, it was concluded that especially PAA-based and CNF-doped SSPCMs can be evaluated as energysaving material for heat management of buildings.

Key words: Poly(acrylic acid), Dodecanol, Carbon nano fiber, Phase change material, composite, Latent heat thermal energy storage, thermal conductivity.

ŞEKİLLERİ DİZİNİ

Şekil 1.	Enerji depolama çeşitlerinin sınıflandırılması	4
Şekil 2.	Duyulur ısı depolamanın sınıflandırılması	5
Şekil 3.	Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması	7
Şekil 4.	Sızdırmazlık testinin şematik görüntüsü	28
Şekil 5.	PAA/DD ve PAA/DD/CNF kompozitlerinin hazırlanma prosedürünün şematiği	30
Şekil 6.	JASCO 430 Model FT-IR Cihazı	30
Şekil 7.	LEO 440 Model SEM Cihazı	31
Şekil 8.	XRD Cihazı	31
Şekil 9.	DSC Cihazı (Hitachi-DSC 7020 Model)	32
Şekil 10.	TG analiz cihazı (Perkin-Elmer TGA7 model)	32
Şekil 11.	Isıl döngü cihazı	33
Şekil 12.	Isıl iletkenlik ölçüm cihazı (Decagon KD2 Pro model)	34
Şekil 13.	Kompozitlerin ısıtma/soğutma süreleri boyunca sıcaklığın zamana karşı ölçi için tasarlanmış deney düzeneği	imü 35
Şekil 14.	DD/PAA kompozitlerinin 30 °C' de sızdırmazlık test sonuçları	36
Şekil 15.	DD/PAA/KNE kompozitlerinin 30 °C' de sızdırmazlık test sonuçları	37
Şekil 16.	SEM Görüntüleri a) DD b) PAA c) KNE d) PAA/DD e) PAA/DD/KNE	38
Şekil 17.	Hazırlanan YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin FT-IR Sonuçları	40
Şekil 18.	Üretilen YK-KFDM'lerin ve saf bileşenlerinin XRD spektrumları	42
Şekil 19.	DD, PAA ve KNE Esaslı Kompozitlerin DSC Termogramları	45
Şekil 20.	YK-KFDM'nin ısıl döngü testi sonrası FT-IR spektrumları	46

Şekil 21. KNE katkılı kompozitin ısıl döngü öncesi ve sonrası elde edilen	47
Şekil 22. DD, PAA ve DD Esaslı Kompozitlerin TGA Eğrileri	48
Şekil 23. Saf DD, saf PAA ve Hazırlanan Kompozitlerin Isıl İletkenlikleri	50
Şekil 24. Hazırlanan YK-FDM'lerin ısıtma ve soğutma eğrileri	52



TABLOLAR DİZİNİ

<u>Sayfa No</u>

Tablo 1.	FDM'lerin kıyaslanması	6
Tablo 2.	FDM'lerin istenilen özellikleri	8
Tablo 3.	Isıl dönüşümlü tuz hidratların gizli ısısı ve erime sıcaklıkları	9
Tablo 4.	Parafinlerin avantaj ve dezavantajlı özellikleri1	2
Tablo 5.	Parafinlerin faz değişim sıcaklıkları ve entalpileri1	2
Tablo 6.	Organik FDM olarak yaygın kullanılan yağ asitlerinin bazı ısıl özellikleri1	4
Tablo 7.	Bazı yağ asidi ötektiklerinin ısıl özellikleri1	4
Tablo 8.	Bazı yağ asidi esterlerinin ısıl özellikleri1	5
Tablo 9.	Deneyde kullanılan malzemelerin kimyasal formülleri ve bazı özellikleri2	6
Tablo 10.	Hazırlanan PAA/DD kompozit numuneler içerisindeki bileşenlerin miktarları ve ağırlıkça % bileşim oranları	7
Tablo 11.	Hazırlanan PAA/DD/KNE kompozit numuneler içerisindeki bileşenlerin miktarları ve ağırlıkça % bileşim oranları	9
Tablo 12.	Uygulanan TG analiz şartları	3
Tablo 13.	Elde edilen YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin FT-IR spektrumlarından elde edilen karakteristik pikleri (cm ⁻¹)	9
Tablo 14.	DD ve DD Esaslı Kompozitlerin Isıl Özellikleri4	5
Tablo 15.	KNE katkılı kompozitin ısıl döngü öncesi ve sonrası GIED özellikleri4	7
Tablo 16.	Üretilen PAA bazlı kompozitlerin ısıl iletkenliğinin literatürle karşılaştırılması5	0

KISALTMALAR

IED:	Isıl	Enerji	Depo	lama
		.,		

- FDM: Faz Değişim Malzemesi
- DD: Dodekanol
- PAA: Poliakrilik Asit
- KNE: Karbon Nano Elyaf
- SEM: Taramalı Elektronik Mikroskopu
- FESEM: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
- X-RD: X-Işını Difraktometresi
- FT-IR: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskop
- DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
- TGA: Termogravimetrik Analiz
- IDT: Isıl Dönüşüm Testi
- GIIED: Gizli Isı Isıl Enerji Depolama
- DID: Duyulur Isı Depolama
- GID: Gizli Isı Depolama
- YKFDM: Yapıca Kararlı Kompozit Faz Değişim Malzemesi
- GHM: Galaktitol Heksa Miristat
- GHL: Galaktitol Heksa Laurat
- GG: Genişletilmiş Grafit
- ETS: Eritritol Tetrastearat
- ETP: Eritritol Tetrapalmitat
- YYPE: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
- StA: Setil Alkol
- KNT: Karbon Nanotüp

HD: Hekzadekanol

OD: Oktadekanol

KA: Kaprik Asit

PLA: Polilaktik Asit

AgNP: Gümüş Nanopartikülleri

KMS: Karboksimetil Selüloz

SAT: Sodyum Asetat Trihidratın

PEG: polietilen glikol

SA: Selüloz Asetat

TAIC: Trialil İzosiyanürat

p(E-AA): p(etilen-ko-akrilik asit)

MA: Miristik Asit

SA: Stearik Asit

PA: Palmitik Asit

LA: Laurik Asit

PA6: Poliamid 6

PET: Polietilen Tereftalat

DPR: Doymuş Polyester Reçine

GNP: Grafen Nanopellet

PVB: Poli Vinil Bütiral

OBK: Olefin Blok Kopolimer

1. GİRİŞ

Dünyadaki bütün toplumların teknolojik ve ekonomik açıdan gelişerek daha kaliteli bir yaşam standartlarına sahip olmaları için en temel gereksinim enerjidir [1]. Günümüzde dünyadaki enerji gereksiniminin çoğunluğu kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıt yataklarından giderilmektedir [2, 3]. Bununla birlikte, bu fosil yakıtların (petrol, doğal gaz ve kömür) hızlıca artan nüfus sayısı, bilim ve teknolojinin sürekli gelişmesi gibi sebeplere bağlı olarak enerjinin çok fazla kullanılmasındaki artıştan ötürü dünya üzerindeki yatakları zamanla azalmaktadır [3, 4]. Sonuç olarak, enerji tüketiminde üretime göre önemli bir artış söz konusudur. Ayrıca, bu fosil yakıtların atmosfere zarar veren ve küresel ısınmaya yol açan gazların oluşmasında önemli bir etkisi vardır. Bundan dolayı fosil yakıtların hava kirliliğine ve iklim değişikliklerine neden olduğu söylenebilir. Bu durumda, var olan enerji kaynaklarımızdan daha verimli bir şekilde faydalanmak zamanla artan bir önem teşkil etmektedir [5].

Sahip olduğumuz bu kaynakları daha verimli değerlendirebilmek ve enerji gereksinimindeki söz konusu önemli artışı giderebilmek için enerjinin depolanması ve yeniden kullanılabilmesi amaçlanmaktadır. Bu durumda var olan enerji kaynaklarının azalmasını önlemek için yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanmak gerekmektedir [6]. Sürdürülebilir özelliğe sahip olan yenilenebilir enerji kaynaklarına olan gereksinimde zamanla artış gözlemlenmektedir. Sahip olduğumuz fosil yakıt yataklarının önemli derecede azalması sebebiyle yapılan araştırmalarda enerji için özellikle yenilenebilir enerji kaynakları (rüzgâr, güneş, su gücü vb.) gibi konular üzerine çalışılmaktadır [4]. Ayrıca, enerji depolama var olan fosil yakıtların daha az tüketilmesine sebep olacağından dolayı sera gazının da çevreye dağılmasını azaltacak ve aynı zamanda küresel ısınmaya karşı da ciddi şekilde bir önlem alınmasına yardımcı olmuş olacaktır. Enerji depolama, elektrikle ısıtılan evlerde gece boyunca kullanılan enerjinin çoğunluğunun depo edilerek gündüz saatlerinde ısıtma sistemlerinin daha az kullanılması, gündüz tüketilen enerjinin gece kullanılandan pahalı olmasından ötürü kişisel ekonomiye de fayda sağlayabilmektedir. Ülkemizin fosil yakıtlar bakımından dışa bağımlılığı da düşünüldüğünde, enerji depolama ile sağlanacak enerji tasarrufunun ülke ekonomisine de önemli faydalar sağlayacağı çok açıktır. Enerji konusundaki çalışmalar sadece bizim gibi enerji gereksiniminde dışa bağımlı ülkelerde değil, çok sayıda gelişmiş ülkelerde de dikkat çekmektedir [5].

Enerjinin aktif bir şekilde kullanılabilmesi ve verimli bir biçimde depolanabilmesi için çok farklı depolama yöntemleri bulunmaktadır. Kimyasal, mekanik, elektriksel ve ısıl enerji depolama gibi çeşitli yollarla enerji depolanabilmektedir [7]. Isıl enerji depolama yöntemi bu çeşitli yöntemler arasındaki en verimli ve ekonomik olan enerji depolama yöntemidir. Duyulur ve gizli ısı depolama yöntemi olmak üzere ısıl enerji depolama kendi içerisinde iki farklı şekilde incelenebilmektedir [2]. FDM'ler gizli ısı ısıl enerji depolama sistemlerinde kullanılır. Gizli ısı depolamasında, depolama malzemesinin depolamaya elverişli sıcaklık aralığında faz dönüşümüne uğraması sonucu ortaya çıkan gizli ısı belirlenir. Bu amaçla uygun sıcaklıklarda ergime, buharlaşma veya diğer faz dönüşümlerini gerçekleştiren malzemelerden faydalanılır [8]. Ortamın ısısının yükselmesine bağlı olarak faz dönüşüm malzemeleri ortamdan ısıyı emerler ve faz dönüşümü meydana gelir; tersinir olduğunda ise ortam ısısı azaldığında aldıkları ısıyı ortama aktarırlar ve faz dönüşümünü gerçekleştirmiş olurlar. Organik, inorganik ve ötektik karışımlar olmak üzere faz dönüşüm malzemeleri üç ana grupta incelenmektedir. Bu faz dönüsüm malzeme gruplarının çeşitli avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır [6]. Organik FDM'ler diğer FDM çeşitlerine oranla daha fazla avantaja sahiptir. Ancak organik FDM'lerin düşük ısıl iletkenliği, erime faz değişimi esnasında akma problemi göstermesi gibi dezavantajları kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu problemleri çözmek için literatürde birçok çalışmaya rastlamak mümkündür.

FDM'ler çok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır. FDM'ler, elektronik aygıtların soğutulmasında, güneş enerjisinin depolanmasında, ısı pompalarında, bazı evsel/endüstriyel makinelerde enerji verimliğinin sağlanmasında, fotovoltaik sistemlerin ısıl regülasyonunda ve binaların iklimlendirilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, organların taşınmasında ve korunmasında, gıda ambalajlarında, aynı zamanda da tekstil ürünlerinde ısıl konforun sağlanmasında kullanılmaktadır [6].

Araştırmacıların yaptıkları çalışmaların çoğunluğu, faz dönüşüm malzemelerinin kullanılmasıyla enerji depolamada farklı tip bir FDM elde edilmesi ve bu elde edilen FDM'lerin değişik iklim koşullarına uygun ısıl enerji depolama sistemleri için ısıl özelliklerinin geliştirilmesi üzerine olmuştur [9].

Detaylı literatür taraması sonucunda bu tez çalışmasında, enerji depolama amaçlı FDM olarak DD kullanılmıştır. Organik katı-sıvı faz değişim malzemelerinin erimesi esnasında tipik olarak gözlenen akma davranışı bu FDM'de de karşımıza çıkmaktadır. Bu problemi gidermek için DD öncelikle PAA içerisinde yapıca kararlı olacak şekilde hapsedilmiştir. Oluşan bu kompozitlerin ısıl iletkenliğini arttırmak amacıyla kompozitler farklı oranlarda KNE ile katkılandırılarak yeni tip yapıca kararlı kompozit malzemeler elde edildi. Daha sonra elde edilmiş olan bu kompozit malzemelerin; morfolojik karakterizasyonu için SEM analizi, kristalinite yapı incelemesi için X-RD analizi, kimyasal yapı özellikleri için FT-IR analizi, ısıl enerji depolama özelliklerinin belirlenmesi için DSC analizi, ısıl kararlılık analizi için TGA, ısıl dönüşüm testi ardından kimyasal yapı ve ısıl özelliklerinin incelenmesi, ısıl iletkenliği önemli derecede iyileştirilmiş yeni tip polimer bazlı kompozit malzeme ısıl enerji depolama çalışmalarındaki literatüre kazandırılmış olacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Enerji Depolama Çeşitleri

Enerjinin aktif bir şekilde kullanılabilmesi ve verimli bir biçimde depolanabilmesi için çok farklı depolama yöntemleri bulunmaktadır [7]. Enerji depolamada kullanılan farklı yöntemler Şekil 1'de sınıflandırılmaktadır [3].



Şekil 1. Enerji depolama çeşitlerinin sınıflandırılması [3]

Bu yöntemler içerisinde en verimli ve ekonomik olarak kullanılabilen yöntem ısıl enerji depolama (IED) yöntemidir. IED kendi içerisinde duyulur ısı (DID) ve gizli ısı depolama (GID) olmak üzere ikiye ayrılır. Bu iki yöntem arasında; gizli ısı enerjisi depolama, yoğunluğun ve enerjinin malzemenin faz geçiş sıcaklığına karşılık gelen neredeyse sabit bir sıcaklıkta saklanabilmesi sebebiyle en umut verici ve etkili yöntemdir [10]. GID, faz dönüşümüne yol açan bir malzemede moleküler seviyede ısı birikimini içerirken, DID durumunda, ısıl enerji, konveksiyon veya radyasyon yoluyla ısı aktarılırken belirli malzemenin sıcaklığındaki kazanım tarafından indüklenmiş bir iç enerji olarak depolanmaktadır.

DID'de depolanan ısı miktarı, depolama malzemesinin kütlesine, ısı kapasitesine ve ilk ve son durumlar arasındaki sıcaklık derecesine bağlıdır. DID, Şekil 2'te gösterildiği gibi katı veya sıvı bir depolama ortamında yapılabilir. Katı depolama ortamı olarak, metaller ve metal olmayan malzemeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Beton, kaya, çakıl, tuğla, mermer, granit, kumtaşı, vb. metal olmayan ürünler aday malzemelerdir, ancak düşük özgül ısı kapasiteleri ve ısıl iletkenlikleri bu tür depolamanın güvenilirliğinin önündeki en büyük engellerdir. Bakır, alüminyum, dökme demir ve diğer alaşımlarla birlikte saf demir gibi metaller yüksek sıcaklıkta DID için uygundur, ancak bu metallerden oluşan IED sisteminin daha yüksek maliyeti ticarileşmede büyük bir engeldir.



Şekil 2. Duyulur ısı depolamanın sınıflandırılması [1]

GID'de depolanan ısı miktarı, FDM'lerin kütlesi ve erime gizli ısısına bağlıdır. FDM'ler için enerji depolama denklemi, malzemenin sıcaklığının yükselmesi faz dönüşümüne yol açtığından hem duyulur hem de gizli ısı denklemini içerir. FDM'lerin çalışma mekanizması, faz değişim sıcaklığına ulaşırken önemli miktarda ısı emilimini içerir ve faz geçişi için gerekli olan ve bu işlem sırasında emilen ısı, söz konusu malzemenin faz değiştirme tipine göre buharlaşma veya gizli erime ısısı olarak adlandırılır [1].

2.2. Gizli Isı Depolayan Malzemeler

Malzemenin faz dönüşümü esnasında ortamdan depoladığı veya ortama verdiği ısıya gizli ısı denir. Isıl enerjiyi gizli ısı olarak depolayan malzemeler faz değişim malzemeleridir. Malzemenin faz dönüşümüne uğraması, ısı depolama malzemesinin entalpisinin büyük bir değişiklik göstermesi sonucudur. Belirli sıcak aralığında, depolama malzemesinin faz dönüşümü sırasında meydana gelen gizli ısı depolanabilir [11]. Gizli ısı depolamada yararlanılan FDM'ler organik, inorganik ve ötektik olarak gruplandırılmaktadır. Tablo 1'de FDM gruplarının avantaj ve dezavantajları belirtilmektedir [12].

Tablo 1. FDM'lerin kıyaslanması [12].

FDM'ler	AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
Organik FDM	-İyi ısıl kararlılık	-Sıvı FDM'nin akması
	-Aşırı soğuma olmadan donma	-Düşük ısıl iletkenlik
	-Düşük buhar basıncı	-Yanıcı olması
	-Düzenli eriyebilme	
	-Özgün çekirdekleşme özelliği	
	-Düşük hacim değişiklikleri	
	-Geniş çalışma alanı	
	sıcaklık aralığı	
	-Geleneksel yapı malzemeleri ile	
	uyumluluk	
İnorganik FDM	-Yüksek hacimli gizli ısı depolama	-Aşırı soğumaya eğilimli
	kapasitesi	olması
	-Yanıcı olmaması	- Metallerle aşındırıcı olma
	-Düzgün faz değişimi	- Düzenli eriyememe

Tablo 1'in devamı

FDM'ler	AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI	
Ötektik FDM	-Keskin erime sıcaklıkları	-Yüksek maliyetli	
	-Özellikleri özel isteklere	-Isıl-fiziksel özelliklerinde	
	göre yapılabilir	sınırlı veriler	

Bu tabloya bakıldığında avantajları daha fazla olan organik FDM'lerin diğer FDM'lere oranla daha çok tercih edildiği söylenebilir. Bu organik FDM'leri; parafinler, yağ asitleri, esterler ve alkoller oluşturmaktadır [12].

2.2.1. Faz Değişim Malzemeleri (FDM'ler)

GIED sistemleri için kullanılan malzemelere FDM'ler denir. FDM'ler, faz geçiş döngüleri sırasında ısı emme ve bırakma özelliğine sahip bir malzeme grubudur, bu döngü şarj ve deşarj işlemi olarak da nitelenebilir [1].

Şekil 3'te gösterildiği gibi FDM'lerin çeşitliliği mevcuttur ve bunlar geniş erime/donma noktalarına sahip olan organik, inorganik ve ötektik karışımlar şeklinde sınıflandırılmaktadır.



Şekil 3. Faz değişim malzemelerinin sınıflandırılması [10].

7

Gizli ısı depolamada kullanılacak olan FDM'yi seçmek, FDM'nin hangi uygulamada kullanılmak istendiği esasına dayanmaktadır. Çünkü her bir FDM'nin kendine özgü karakteristik özellikleri mevcuttur. Bununla birlikte, termodinamik, kinetik, fiziksel ve kimyasal özellikleri, ekonomik uygulanabilirliği ve kullanılabilirliği içeren FDM'lerin istenen bazı özellikleri, uygun malzemelerin doğru seçilmesinde önemsenmelidir. FDM'lerin istenilen temel özellikleri araştırmalardan elde edilerek Tablo 2'de kısaca özetlenmiştir.

Isıl	Fiziksel	Kinetik	Kimyasal	Ekonomik
özellikleri	özellikleri	özellikleri	özellikleri	özellikleri
Yüksek gizli geçiş ısısı	Küçük hacimli değişim	Yeterli kristalleşme hızı	Uzun vadeli kimyasal stabilite	Mevcut
Yüksek	Düşük	Süper soğutma	Toksisite	Uygun
ısıl iletkenlik	buhar basıncı	olmayan	olmayan	maliyetli
Uygun erime/donma sıcaklığı	Yüksek yoğunluk		Yanıcı olmayan Aşındırıcı olmayan	Kullanışlı Ticari olarak geçerli

Tablo 2. FDM'lerin istenilen özellikleri [10].

Yukarıdaki tabloda istenilen özelliklere göre bütün bu özelliklerin hepsine sahip tek bir FDM bulunmamaktadır. Bu sebepten dolayı FDM'ler gizli ısı enerji depolama sistemlerinde verimlerini düşüren bazı istenmeyen özellikler gösterirler [10]. Bununla birlikte, düşük ısı iletkenliği, zayıf ısıl kararlılık, yüksek yanıcılık, aşırı soğuma, korozif özellik ve faz dönüşümü esnasında hacim ve basınç değişimleri ve erimiş FDM'lerin IED sisteminin etrafında akması gibi istenmeyen durumlar FDM'lerin ticari elde edilebilirliğini engellemektedir. Araştırmacılar, FDM'lerin ticarileştirilmesine yönelik ısıl-fiziksel özelliklerini geliştirmeye yoğun bir şekilde odaklanmaktadırlar ve bunun için birçok çalışma yapılmaktadır [1].

2.2.1.1. İnorganik Faz Değişim Malzemeleri (FDM) Olarak Tuz Hidratları

Tuz hidratları, düşük maliyetleri ve kolay bulunabilirliği sebebiyle ısı depolama uygulamaları için ilgi çekmektedirler. Belirgin bir erime noktasına ve diğer FDM'lere oranla daha yüksek ısıl iletkenliğe sahiptirler. Ancak, faz ayrımı gözlenmesi ve tuz hidratların aşırı soğuması nedeniyle, araştırmacılar tuz hidratlara daha az önem göstermişlerdir. Tuz hidratların erimesi esnasında, diğer hidratlar veya dehidre olmuş tuzlar oluşmaktadır. Bunlar, ısı depolama için mevcut aktif hacmi azaltma eğilimindedirler. Bu faz ayrılması sorunu, jelleşmiş veya kalınlaştırılmış karışımlar kullanılarak belirli bir dereceye kadar elimine edilebilir. Bununla birlikte, bu işlem karışımın ısı depolama özelliklerini etkiler ve zaman geçtikçe karışım bozulur.

Tuz hidratların bir başka önemli problemi ise aşırı soğutmadır. Bu da belirtilen donma noktasında kristalleşmeye başlamadıklarını göstermektedir. Bu, depolama ortamında kristal büyümesini başlatmak için uygun çekirdekleştirici etmenlerden yararlanılarak önlenebilir. Erime noktası ve gizli füzyon ısısı ile birlikte şimdiye kadar tartışılan tuz hidratlarının bir listesi Tablo 3'de verilmektedir. Bu tablodan, kalsiyum klorür hekzahidratın 20-30 °C erime sıcaklık aralığı için en çok çalışılan FDM olduğu belirtilebilmektedir.

FDM'ler	Erime Sıcaklıkları (°C)	Gizli ısıları (J/g)	Isıl Dönüşümler
Kalsiyum klorür heksahidrat	29.8	190.8	1000
(CaCl ₂ .6H ₂ O)	28	86	1000
	27	-	5650
	23.26	125.4	1000
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O)	32.4	238	320
	32	-	5650
Magnezyum klorür heksahidrat	111.5	155.11	500
(MgCl ₂ .6H ₂ O)	110.8	138	1000

Tablo 3. Isıl dönüşümlü tuz hidratların gizli ısısı ve erime sıcaklıkları [13].

Tablo 3'ün devamı

FDM'ler	Erime Sıcaklıkları (°C)	Gizli ısıları (J/g)	Isıl Dönüşümler
Na ₂ SO ₄ .nH ₂ O	-	-	1000
Na ₂ SO ₄ .1/2NaCl.10H ₂ O	20	-	5650
NaOH.3.5H ₂ O	15	-	5650
Sodyum asetat	58	230	500
trihidrat	58	252	100
(NaCH ₃ COO.3H ₂ O)			
Trikloroflorometan heptadekahidrat (CCl ₃ F.17H ₂ O)	8.5	210	100

2.2.1.2. İnorganik Faz Değişim Malzemeleri (FDM) olarak Metalik FDM'ler

Metalik FDM'ler, erime noktaları düşük metalleri ve metal ötektiklerini kapsamaktadır. Bunlar, FDM uygulamaları için ağır olmaları nedeniyle çok fazla tercih edilmemektedirler. Bununla birlikte, yoğunluğun önemli olduğu durumlarda, birim hacim başına yüksek erime ısıları sebebiyle tercih edilebilirler. Aynı zamanda, metaller yüksek iletkenliğe sahiptirler.

Sun ve ark., Al-%34Mg-6%Zn alaşımının GIIED malzemesi olarak kullanıldığında ısıl kararlılık ve korozyon özelliklerini belirlemişlerdir. Sonuçlar, incelenen Al-34%Mg-6%Zn alaşımının GIIED malzemesi olarak makul derecede iyi bir ısıl güvenilirliğe sahip olduğunu göstermiştir [13]. Fang ve ark., (2016); yüksek sıcaklıkta ısıl enerji depolaması için FDM olarak (ağırlıkça%) Mg-%36 Bi, Mg-%54 Bi ve Mg-%60 Bi alaşımlarının karakterizasyonuna odaklanmaktadır. Mg-%36Bi, Mg-%54Bi ve Mg-%60Bi alaşımlarının faz değişim sıcaklıkları ile erime entalpileri, sırasıyla 547.6, 546.3 ve 548.1 °C, 138.2, 180.5 ve 48.7 J/g olarak belirlenmiştir [14].

2.2.2. Organik Faz Değişim Malzemeleri (FDM)

Geniş bir erime ve donma sıcaklıkları aralığında fazla gizli ısı depolama yoğunluğuna sahip organik FDM'lerde bu sıcaklıklarda faz ayrımı meydana gelmediğinden, katı-sıvı faz değişimi göstermelerinden ötürü birden fazla yerel ve ticari uygulama alanlarında kullanımları mevcuttur. Organik FDM'ler, parafinler ve parafin olmayanlar (yağ asitleri, esterler, alkoller) olarak sınıflandırılmaktadır [15]. Bu organik FDM'ler arasında araştırmacılarında üzerlerinde en çok çalıştıkları malzemeler parafin ve yağ asitleridir [16].

2.2.2.1. Parafinler

Organik FDM'lerin en çok kullanılan gruplarından biri olan parafinlerin genel formülü C_nH_{2n+2} şeklinde belirtilmektedir [4, 6]. Düz zincirli n-alkanların bir karışımı olan parafin mumları genellikle saf parafinin pahalı olmasından dolayı onun yerine gizli ısı depolama uygulamalarında tercih edilmektedir [16]. Tablo 5'te gösterildiği gibi parafinlerin çeşitli avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Tablo 5'de ise bazı parafinlerin erime sıcaklıkları ve entalpileri gösterilmektedir. Tabloya bakıldığında parafinlerin içerdiği karbon sayısı arttıkça erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri de artış göstermektedir. 15'den fazla karbon atomuna sahip olan parafinler mumsu halde iken 5 ya da 15 karbon atomlu parafinler sıvı durumdadır.

Mumsu halde olan parafinlerin erime sıcaklıkları 23 ile 67 °C arasında değişim göstermektedir. Parafinler; ekonomik, kolay elde edilebilen, toksik özellik göstermeyen ve yüksek ısıl enerji depolama özelliğinden dolayı tercih edilen organik FDM'lerdir [6].

Tablo 4. Parafinlerin avantaj ve dezavantajlı özellikleri [5]

-Isıl iletkenliğinin düşük olması		
sıcaklığına sahip		
ik olması sıcaklığına sah		

Tablo 5. Parafinlerin faz değişim sıcaklıkları ve entalpileri [17]

Parafinler	Karbon Atomu	Erime Sıcaklığı	Erime Entalpisi
	Sayısı	(°C)	(J/g)
Tetradekan	14	6	228
Pentadekan	15	10	206
Hekzadekan	16	19	225
Heptadekan	17	22	160-215
Oktadekan	18	28	200-250
Nonadekan	19	32	220
Eikosan	20	37	250
Heneikosan	21	40	213

Parafinler	Karbon Atomu	Erime Sıcaklığı	Erime Entalpisi
	Sayısı	(°C)	(J/g)
Trikosan	23	48	235
Tetrakosan	24	51	255
Pentakosan	25	54	238
Hekzakosan	26	56	256
Heptakosan	27	59	235
Oktakosan	28	41	255
Nonakosan	29	63	240
Trikontan	30	65	255

Tablo 5'in devamı

2.2.2.2. Yağ Asitleri ve Ötektik Karışımları

Kimyasal formülü CH₃(CH₂)_{2n}COOH ile ifade edilen yağ asitleri organik faz değişim malzemeleri grubundadır. Yağ asitleri, yüksek gizli ısıları, enerjiyi emme ve salma esnasında sabit sıcaklık özelliği ve enerji depolama için ekonomik olması nedeniyle tercih edilmektedir. Yağ asitleri, erime uyumu, iyi kimyasal değişmezlik ve toksisite olmayan birçok FDM üzerinde üstün özelliklere sahiptir [18]. Yağ asitlerinin gizli ısıları ve erime sıcaklıkları sırasıyla 45 kJ/kg ile 210 kJ/kg ve -5 °C ile 71°C arasında değişim göstermektedir [19].

Yaygın olarak kullanılan yağ asitleri laurik, kaprik, stearik ve palmitik asitlerdir. Bu yağ asitlerinin ısıl özellikleri ve ötektik karışımları birçok araştırmacı tarafından tespit edilmiştir. Tablo 6'da organik FDM olarak yaygın kullanılan bu yağ asitlerinin bazı ısıl özelliklerine ait bilgiler verilmektedir. Bu yağ asitlerinin erime sıcaklıkları ve gizli ısıları, sırasıyla 30°C ile 70°C arasında ve 145 kJ/kg ile 205 kJ/kg arasında değişim göstermektedir.

Araştırmacıların elde ettiği bu sonuçlar; kullanılan bu yağ asitlerinin alan ısıtma uygulamalarında GIIED için etkili malzemeler olduklarını belirtmektedir [20].

Malzeme	Erime Sıcaklığı (°C)	Gizli Isısı (kJ/kg)	Isıl İletkenlik (W/m K)
Laurik asit	44	178	0.147
Kaprik asit	32	153	0.153
Stearik asit	69	202	0.172
Palmitik asit	64	185	0.162

Tablo 6. Organik FDM olarak yaygın kullanılan yağ asitlerinin bazı ısıl özellikleri [21].

Yağ asitlerinden elde edilecek olan FDM karışımlarının yağ asitleri gibi diğer FDM'lere oranla daha üstün bazı fiziksel, kimyasal ve ısıl özellikler göstermesi beklendiğinden dolayı yağ asiti ötektik karışımları çok fazla çalışılmakta ve literatürde önemli yer kapsamaktadır [22]. Bazı yağ asidi ötektik karışımlarının ısıl özellikleri Tablo 7'de gösterilmektedir.

Tablo 7. Bazı yağ asidi ötektiklerinin ısıl özellikleri [2]

Yağ asidi karışımı	Ağırlıkça oran (%)	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısısı (J/g)
Miristik asit-palmitik asit	51.0 - 49.0	39.8	174
Miristik asit-stearik asit	65.7 - 34.3	44.2	181
Palmitik asit-stearik asit	64.9 - 35.1	50.4	179
Laurik asit-stearik asit	75.5 – 24.5	37.3	171
Laurik asit-palmitik asit	64.0 - 36.0	32.8	165
Laurik asit-miristik asit	62.6 - 37.4	32.6	156

Yağ asidi karışımı	Ağırlıkça oran (%)	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli 15151 (J/g)
Kaprik asit-palmitik asit	75.2 - 24.8	22.1	152
Kaprik asit-miristik asit	73.5 – 26.5	21.4	152
Kaprik asit-laurik asit	61.5 - 38.5	19.1	132
Kaprik asit-stearik asit	86.6 - 13.4	26.8	160

Tablo 7'nin devamı

2.2.2.3. Ester Bileşikleri

GIIED için sadece saf yağ asitleri değil, yağ asitlerinin esterleri ve ötektikleri de büyük önem taşımaktadır [23]. Literatürde sınırlı ısıl özelliklerinin mevcut olduğu yağ asidi esterleri organik FDM'ler arasında oldukça yeni bir malzeme grubudur. Aşındırıcı olma, kötü koku yayma vb. gibi özellikler gözlenen yağ asitlerinde bu istenmeyen durumları ortadan kaldırmak ve ısıl karakteristiklerini geliştirmek amacıyla yağ asitleri alkoller ile tepkimeye tabi tutularak çeşitli yağ asidi ester grupları elde edilmiştir. Elde edilen bu yağ asidi ester gruplarından araştırmacılar özellikle kısa zincirli palmitik asit ve sterik asit esterlerine yoğun ilgi göstermektedirler. Bu FDM'lerin gizli ısıları ve erime sıcaklıkları sırasıyla 200 J/g-180J/g ve 40-20 °C aralıklarında değişim göstermektedir [24, 25]. Bazı yağ asidi ester gruplarının erime sıcaklıkları ve gizli ısıları Tablo 8'de verilmektedir.

Tablo 8. Bazı yağ asidi esterlerinin ısıl özellikleri [4].

Yağ asidi esteri	Kimyasal formül	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli 1s1s1 (J/g)
Gliserol trimiristat	$C_{45}H_{86}O_{6}$	32.0	154.3
Eritritol tetrapalmitat	$C_{68}H_{130}O_4$	21.9	201.1
Galaktitol hegzapalmitat	C102H212O6	47.8	251.1

Tablo 8'in devamı

Yağ asidi esteri	Kimyasal formül	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısısı (J/g)
Tetradesil tridekanoat	$C_{14}H_{29}COOC_{12}H_{25}$	40	207.9
Tetradesil heptadekanoat	C14H29COOC16H33	46.7	217.2
Tetradesil nonadekanoat	C ₁₄ H ₂₉ COOC ₁₈ H ₃₇	50.2	203.2
Tetradesil tetradekanoat	C ₁₄ H ₂₉ COOC ₁₃ H ₂₇	41.6	210.4
Etilen dilauroil amid	NH ₂ CO ₂ (CH ₂) ₂₂ (CH ₃) ₂	38.46	127.8
Etilen dimiristoil amid	NH ₂ CO ₂ (CH ₂) ₂₆ (CH ₃) ₂	50.68	129.9
Etilen dipalmitoil amid	NH ₂ CO ₂ (CH2) ₃₀ (CH3) ₂	52.48	150.6
Tetradesil oktadekanoat (miristil stearat)	C14H29COOC17H35	49.6	221.8
Gliserol tristearat	$C_{57}H_{110}O_6$	63.5	149.4

Sarı ve ark., (2012); galaktitol heksa miristat (GHM) ve galaktitol heksa laurat (GHL) esterlerini gözenekli yapıya sahip diyatomit, perlit ve vermikülit içerisinde absorbe ederek yeni tür YKFDM'leri hazırlamışlardır. DSC sonuçları, bu malzemelerin erime sıcaklıklarının ve gizli ısı değerlerinin yaklaşık 39-46 °C ve 61-121 J/g aralığında olduğunu göstermiştir. Isıl döngü testi, kompozit FDM'lerin iyi ısıl güvenilirliğe ve kimyasal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, YK-FDM'lere 5'lik kütle oranında genişletilmiş grafit (GG) eklenerek ısıl iletkenlikleri artırılmıştır [26].

Aydın ve ark., (2020); 1-dodekanol (lauril alkol), 1-tetradekanol (miristil alkol) ve 1heksadekanol (palmitil alkol) ile oktandioik asit (suberik asit) ile diesterler yapısında yeni tip FDM'ler sentezlemişlerdir. DSC analizleri, bu bileşiklerin erime başlangıç sıcaklıklarının 37 ile 55 °C arasında değiştiğini ve faz değişim entalpilerinin 195 kJ/kg'ın üzerinde olduklarını göstermiştir [27].

Karaipekli ve ark., (2011); sıvı yağ asidi esterlerini geleneksel yapı malzemelerinin gözenekli yapısı içerisinde absorbe ederek yeni YK-FDM'ler hazırlamışlardır. Çalışmada kompozit eritritol tetrapalmitat (ETP) ve eritritol tetrastearat (ETS) esterleri ısıl enerji depolaması amaçlı FDM olarak, destek malzemesi olarak da çimento ve alçıtaşı kullanılmıştır. DSC sonuçları, hazırlanan kompozit FDM'lerin erime sıcaklıklarının ve gizli ısıların sırasıyla 21.6–32.3 °C ve 35.9–43.3 J/g aralığında olduğunu göstermiştir. TG analizi, kompozit FDM'lerin iyi ısıl kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur. 1000 kez tekrarlanan ısıtma ve soğutma işlemi sonrasında her bir kompozit FDM'nin iyi ısıl güvenilirliğe ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir [28].

Liston ve ark., (2016); FDM olarak hazırlanan yağ asidi metil esterleri (metil laurat + metil miristat ve metil laurat + metil palmitat) ötektik karışımlarının ötektik erime sıcaklıklarını ve gizli füzyon ısılarını sırasıyla; 0.21 °C ve 2.4 °C ve 174.3 ve 166.5 J/g olarak belirlemişlerdir [29].

2.2.2.4. Yağ Alkolleri

Yağ alkolleri de yağ asitleri gibi birçok IED uygulamaları için yeterince yüksek ısı depolama kapasitesine (molekül ağırlığına bağlı olarak yaklaşık 180-260 J/g aralığında enerji depolama/salıverme kapasitesine, uygun faz değişim sıcaklığına (molekül ağırlığına bağlı olarak yaklaşık 30-60 °C), yüksek ısıl bozunma kararlılığına (yaklaşık 230°C'ye kadar ve yüksek sayıda döngüsel ısıl kararlılığa (yüksek GIIED ömrüne) sahip organik FDM'ler olarak son 10 yıldır literatürde yer almaktadırlar. Son yıllarda literatürde farklı tip yağ alkolü, ötektik karışımları veya bu malzemeleri içeren kompozit FDM'lere yönelik bazı çalışmalara rastlamak mümkündür.

Philip ve ark., (2020); yeni ötektik faz değişim malzemesinin (FDM) olarak kütlece 90:10 bileşimli lauril alkol ve stearil alkol ötektik karışımını hazırlamışlardır. DSC analizi ile yeni ötektiğin erime noktası ve gizli füzyon ısısı, sırasıyla 22.93 °C ve 205.79 J/g olarak ölçmüşlerdir. Ayrıca, yeni ötektik FDM'nin prototip bir test odasında iyi bir ısıl enerji yükleme-boşaltma performansı sergilediğini belirlemişlerdir. Geliştirilen bu FDM'nin binalarda ısıl enerji depolama ve iç mekân konforu için uygun bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır [30].

Zhu ve ark., (2020); mikrokapsüllenmiş FDM elde etmek için stearil alkolü silika kabuk (TEOS) ile mikrokapsüllemişlerdir. Bu MFDM'nin ısıl özelliklerini DSC ile ölçülmüş erime sıcaklığı ve gizli ısısı, sırasıyla 55.89 °C ve 229.73 J/g olarak bulunmuştur. 100 ısıl döngüsünden sonra MFDM'in, faz geçiş sıcaklığında ve gizli ısısında herhangi bir değişikliğin olmadığını ve iyi bir ısıl kararlılığa sahip olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, hazırlanan MFDM'in ısıl enerji depolama uygulamaları için umut verici bir aday olduğu öngörülmüştür [31].

Huang ve ark., (2017); yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)/setil alkol kompozit malzemesini hazırlamışlardır. Kompozitteki StA, ısıl enerji depolayıcı FDM olarak kullanılırken YYPE ise destek malzemesi olarak işlev görmüştür. Ayrıca, YK-FDM'lerin ısıl iletkenliğini artırmak için KE ilavesi yapılmıştır. Elde edilen sızdırmaz özelliğindeki kompozit numunenin mikro yapısı, kristalinitesi ve kimyasal yapısı, taramalı elektronik mikroskopu (SEM), X-ışını difraktometresi (XRD) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskop (FT-IR) ile belirlenmiştir. Sonuçlar, StA'nın YYPE'ye başarılı bir şekilde emprenye edildiğini, yaklaşık 50 °C'de eridiğini ve 149.02-212.42 kJ/kg gizli ısıya sahip olduğunu göstermiştir.

TGA analiz bulguları KFDM'lerin iyileştirilmiş bir ısıl karalılığa sahip olduğunu ve KE'nin eklenmesinin StA sızıntısında önemli bir azalmaya katkıda bulunduğunu doğrulamıştır. % 5 ağırlık oranında KE içeren KFDM'nin sıvı ve katı haldeki ısıl iletkenlikleri (sırasıyla 0.33 W/m K ve 0.47 W/m K) KE'siz numunelere kıyasla 1.25 ve 1.22 kat daha yüksek ölçülmüştür [32].

Li ve ark., (2014); FDM olarak polihidrik alkolleri (oktanol, tetradesil alkol ve stearil alkol) asit grupları ile modifiye edilmiş karbon nanotüplerin (KNT'ler) yüzeylerine kimyasal olarak bağlamışlardır (graft etmişlerdir). Elde ettikleri destek malzemesine yine ayrı bir FDM olarak paraffin emdirerek yeni tip kompozit FDM hazırlamışlardır. Üretilen KNT ile aşılanmış polihidrik alkollerin ısıl iletkenliklerinin aşılanmış KNT/parafin kompozit FDM'lere kıyasla daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [33].

Sharma ve ark., (2020); FDM olarak 1-hekzadekanol (HD), 1-dodekanol (DD) ve 1oktadekanolün (OD) isimli üç tür yağ alkolünün gizli ısı ısıl enerji depolama özelliklerini, morfolojilerini, kimyasal/kristal yapılarını ve ısıl bozunma özelliklerini 3000 kez tekrarlanan ısıl döngü öncesi ve sonrası incelemişlerdir. DSC sonuçları, HD, DD ve OD'nin ısıl döngü testi öncesi 21 ile 56 °C arasında erime faz değişim sıcaklığına ve 234 ile 277 J/g arasında gizli ısıya sahip olduğunu göstermişlerdir. Isıl döngü testi sonrası erime noktasında -0.51-1.0 °C'lik az bir değişimin ve erime entalpilerinde ise %9.4'ten daha fazla bir azalmanın olduğunu tespit etmişlerdir. FT-IR ve XRD sonuçları, ısıl döngü testi öncesi ve sonrası tüm FDM'lerin kimyasal ve kristal yapılarında herhangi bir değişimin olmadığını doğrulamıştır. TGA bulguları ise seçilen FDM'lerin iyi döngüsel ısıl bozunma kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Sonuç olarak incelenen HD, DD ve OD'nin düşük ve orta sıcaklık aralığında uygulanabilecek pasif güneş IED uygulamaları için oldukça uygun birer FDM'ler oldukları rapor edilmiştir [34].

2.2.3. Polimer Matrisli Isıl Enerji Depolayabilen Kompozit FDM'ler

Organik katı-sıvı FDM'lerin en büyük dezavantajı olan akma probleminin ortadan kaldırılması için literatürde birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bu çalışmalar sonucunda GIIED sistemleri için kullanıma uygun organik FDM'lerin akma probleminin ortadan kaldırılması için uygun polimer veya karbon esaslı malzemelerle harmanlanıp hapsedilmesiyle farklı kompozit FDM'ler üretilmiştir.

Darzi ve ark., (2019); yaptıkları bu çalışmada, kaprik asit (KA), palmitik asit (PA), laurik asit (LA) üçlü ötektik karışımını grafen ve polilaktik asit (PLA) kompoziti içeresinde hapsettikten sonra elektronspin yöntemi ile elyaf olarak çektirmişlerdir. Üretilen kompozit elyafların ortalama erime sıcaklığını sırasıyla 14.5-16.9 °C olarak ölçmüşlerdir. Üretilen FDM kompozitlerin enerji depolama/geri kazanım sistemlerinde potansiyel uygulamalar bulabilecekleri görüşüne varmışlardır [35].

Ramirez ve ark., (2014); yaptıkları bir çalışmada, FDM'lerin faz ayrılmasından kaçınmak için karboksimetil selüloz (KMS) ve silika jel polimer karışımını kullanımının yanı sıra ve çekirdeklenme maddesi olarak gümüş nanopartikülleri (AgNP'ler) eklemenin etkinliğini araştırmışlardır. Yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahip malzemelerden biri olan SAT faz ayrımı ve süper soğutma problemlerini çözmek için polimerler ve çekirdekleştirici maddeler kullanılmıştır. Bu çalışmada AgNP'lerin daha yüksek konsantrasyonlarda (%0.5) eklenmesinin, aşırı soğutmayı azalttığı ve ayrılma fazını önlemek için silika jelinin KMS ile karıştırılması, ısıtma ve soğutma döngüleri sırasında faz değişim davranışının stabilitesinde bir artış sağladığı gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda %0.5 AgNP içeren karışımlar ve silika jeli bakımından en yüksek KMS miktarları için kompozit SAT, saf SAT'a kıyasla yaklaşık %95 oranında gizli ısı geri kazanımı için uygun olduğunu gözlemlemişlerdir [36].

Sundararajan ve ark., (2017); yaptıkları çalışmada, poli(etilen glikol)(PEG) ve selüloz asetat (SA)'nın çeşitli oranlardaki kompozitlerini mikrodalga teknolojisi ile üretmişlerdir. Bu kompozitler biyolojik olarak parçalanabilen formca kararlı FDM oluşumu ile sonuçlanmıştır. Bu çalışmada; mikrodalga işleminin bir sonucu olarak, faz geçiş işlemi sırasında herhangi bir sızıntı olmadan ağırlıkça %96.5 PEG ihtiva edebilen kompozit FDM'lere ulaşılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile kompozitlerin maksimum 155 J/g bir ısıyı depolayabildiği ve iyi bir ısıl kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir [37].

Fauster ve ark., (2018); farklı poliolefin matris malzemelerini, laboratuar ölçekli bir ekstrüderde FDM olarak yüksek moleküler ağırlıklı parafin mumları ile birlikte eritip kompozit karışımlar hazırlamışlardır. Daha sonra, karışımları, sıkıştırma kalıplaması yoluyla gizli ısı depolama plakalarına dönüştürmüşlerdir. Morfoloji ve mekanik özellikler açısından istenilen özelliklerde ve gizli ısı depolama kapasitesi yüksek bu fonksiyonel malzemelerin GIIED potansiyeline sahip olduklarını ifade etmişlerdir [38].

Gök ve ark., (2019) soğutma uygulaması için gizli ısı depolama malzemesi olarak PEG/selüloz kompozit FDM'yi geliştirmiş ve ısıl kararlılığını belirlemişlerdir. PEG1000 aşılı selüloz FDM kompozitinin, 10 kez ısıl döngüden önce 7.7 °C'de 78.6 J/g ısıyı absorbladığını ve ısıl döngüden sonra ise bu değerleri sırasıyla 8.3 °C'de 92.7 J/g olarak ölçmüşlerdir. Sonuç olarak, üretilen kompozit FDM'nin soğutma uygulaması için potansiyel bir GIIED malzemesi olduğunu rapor etmişlerdir[39].

Huang ve ark., (2017) polietilen glikol (PEG) ve çapraz bağlı trialil izosiyanürat (TAIC) ile YKFDM olarak üretmişlerdir. Kompozitlerin 200 ısıtma-soğutma döngüsünden sonra mükemmel ısıl kararlılığa ve ısı depolama dayanıklılığına sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, kompozitlerin, 31.16-57.14 °C arasında tipik katı-katı faz geçiş sıcaklıklarına ve 110.2 J/g ile 136.9 J/g arasında yüksek gizli ısı entalpisine sahip olduklarını ve 100 °C 'ye kadar ısıl bozulmaya uğramadan kullanılabilecekleri belirlemişlerdir [40].

Wang ve ark., (2017) 70 °C'ye kadar YKFDM olarak epoksi/parafin karışımını hazırlamışlardır. Parafinin polimer matris içerisinde düzgün dağıldığı ve numune hazırlama esnasında parafin sızıntısının olmadığını ve ayrıca 1:1'lik kütle oranında hazırlanan numunenin mükemmel mekanik özelliklere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak hazırlanan bu kompozit FDM'nin uzun vadeli GIIED uygulamaları için elverişli olduğu sonucuna varmışlardır [41].

Alkan ve ark., (2012); üç tip PEG'in (ortalama moleküler ağırlıkları 1000, 6000 ve 10.000 g/mol), poli (akrilik asit) (PAA) ve p(etilen-ko-akrilik asit) p(E-AA) ile oluşturdukları karışımları çözücü uçurma tekniğiyle hazırlamış ve ürettikleri yapıca kararlı polimerik kompozit FDM'lerin GIED özelliklerini belirlemişlerdir [42].

Kee ve ark., (2017); FDM olarak seçtikleri miristik asidi (MA) destek malzemesi olarak seçtikleri PMMA polimeri içerisinde farklı ağırlık oranlarında çözücü uçurma tekniği ile karıştırarak yeni tip kompozit FDM'ler hazırlamışlardır. Bu çalışmada, MA; FDM olarak kullanılırken PMMA ise seçilmiştir. Burada, polimer malzeme kompozit FDM'nin ısınması esnasında ortaya çıkacak sıvı MA sızıntı probleminin önüne geçmiştir. DSC sonuçları, polimer kaplamanın kompozit FDM'lerin erime ve donma sıcaklıklarını önemli ölçüde değiştirmediğini, ancak TGA analizi ise ısıl kararlılıklarını iyileştirdiklerini göstermiştir. Ayrıca, kompozit FDM'lerin, 1000 kez ısıl döngüden sonra GIED kapasitelerinde sadece %0.16 -1.02 oranında azalma gözlendiğini ifade etmişlerdir [43].

Alkan ve ark., (2008); FDM olarak seçtikleri SA, PA, MA ve LA gibi yağ asitlerini destek malzemesi olarak seçtikleri PMMA içerisinde farklı bileşim oranlarında karıştırarak yeni tür kompozit YK-FDM'ler hazırlamışlardır. Hazırlanan kompozitlerin istenilen boyutlarda kolaylıkla hazırlanabilme, ilave kapsüllemeye gerek kalmadan direkt kullanılabilme ve depolama amaçlı kullanılacak kabın neden olacağı ısıl direnci ortadan kaldırma ve GIIED sisteminin maliyetini düşürme gibi birçok avantaja sahip oldukları ifade edilmiştir. DSC sonuçlarına dayanarak üretilen kompozitlerin pasif yolla güneş enerjili ısıtma uygulamaları için önemli potansiyele sahip olduklarını rapor etmişlerdir [44].

Wang ve ark., (2020); GIED amaçlı ötektik yağ asidi /PMMA karışımlarını YK-FDM'ler olarak hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Isıtma işlemi esnasında FDM sızıntısı göstermeyen kompozitler içerisindeki CA-LA, CA-MA, CA-SA ve LA-MA ötektiklerinin kütlece bileşim oranını ağırlıkça %50 olarak belirlemişlerdir. DSC sonuçları, üretilen YK-FDM'ler için faz değişim sıcaklıklarının yaklaşık 21-35 °C ve gizli ısı değerlerinin yaklaşık 59-81 kJ/kg aralığında değiştiğini ve bu değerlerin binalarda enerji tasarrufu için elverişli olduklarını ortaya koymuştur.

Cai ve ark., (2014); LA ve poliamid 6'dan (PA6) oluşan ultra ince kompozit elyafları FK-KFDM olarak elektro lif çekme yöntemi tekniği ile hazırlamışlardır. Çalışmada ayrıca KNE ile doplama işleminin LA/PA6 kompozit elyafların, yapısal morfolojisi üzerindeki etkileri ile ısıl enerji depolama, ısıl kararlılık ve ısıl iletkenlik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. DSC ölçümleri, kompozit elyafların entalpilerinin saf LA'dan daha düşük olduğunu ve ilave edilen KNE miktarına bağlı olarak LA'nın kristalleşmesinin hafifçe etkilediğini gözlemlemişlerdir. Ancak, kompozit FDM'lerin faz değişim sıcaklıkları üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığını ifade edilmiştir. Sonuç olarak, LA/PA6 ultra ince kompozit elyafların, istenen yapısal morfolojileri ve ısıl özellikleri nedeniyle GIIED uygulamaları için kullanılabilecekleri öngörülmüştür [46].

Chen ve ark., (2008); LA/ PET kompozitinin ultra ince elyaflarını başarıyla hazırlamış ve bunları alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), DSC ve çekme testi ile karakterize etmiştir. Elektrospin yöntemi ile elde edilen liflerin birkaç on ila birkaç yüz nanometre arasında değişen çaplarda silindirik şekilde oldukları ve 70.76 J/g gizli füzyon ısısına sahip olduklarını tespit edilmiştir.
Ayrıca, kompozit elyafların gerilme özelliklerinin saf PET liflerinden daha düşük olmasına rağmen, güneş enerjisi depolaması ve ısıl düzenleyici tekstildeki potansiyel uygulamalar için yeterli çekme dayanımı gösterdiklerini bildirmişlerdir [47].

2.2.4. Karbon Nanomalzeme ile Katkılandırılmış Kompozit FDM'ler

Organik FDM'lerin düşük ısıl iletkenliğe sahip olması çeşitli uygulamalarda kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu sebeple bu tip FDM'lere karbon esaslı malzemelerin ilavesiyle bu dezavantajın önemli derecede bertaraf edilebildiği çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir.

Elgafy ve ark., (2005); yaptıkları bu çalışmada parafin ile doldurulmuş KNE ısıl performansını deneysel ve analitik olarak incelemiştir. Üretilen nanokompozit FDM'nin faz geçiş sıcaklık aralığına tekabül eden soğuma süresini ölçerek soğuma hızını tahmin etmişlerdir. İçerdiği karbon nano elyaf sayesinde parafinin ısıl iletkenliğinde önemli ölçüde artış olduğunu ve soğutma hızının buna bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Yeni nanokompozitler için etkin ısıl iletkenliği tahmin etmek üzere tek boyutlu ısı iletim yaklaşımına dayalı analitik bir model geliştirilmiş ve bulguları deneysel verilerle kanıtlanmıştır. Ayrıca karbon nano elyafların yüzey özelliklerinin parafinin ısıl performansı üzerindeki etkisini araştırmak için karşılaştırmalı bir çalışma da yapılmıştır [48].

Cui ve ark., (2011); bazı FDM'lerin (soya mumu ve parafin mumu) ısıl özelliklerini ve ısıl iletkenliklerini geliştirmek amacıyla KNE ve KNT katkı malzemesi olarak kullanmışlardır. Sıvı haldeki her iki FDM'ye de %1, 2, 5 ve 10 oranlarda KNE veya KNT ilave ederek kompozit FDM'leri üretmişlerdir. Deneysel sonuçlar, kompozit FDM'lerin ısıl iletkenliğinin KNE veya KNT ilavesiyle arttığını göstermiştir. Hem KNE hem de KNT, kompozitin ısıl iletkenliğini iyileştirebilirken, KNE'nin matris içinde daha iyi dağılması nedeniyle ısıl iletken dolgu maddesi olarak KNT' den daha etkili olduğu ifade edilmiştir [49].

Yu ve ark., (2013); karbon nano malzeme ilavesinin parafin bazlı süspansiyonların ısıl iletkenliği üzerindeki etkisini araştırmıştır. Çalışmada karbon nano malzeme olarak modifiye edilmemiş ve karboksil gruplarıyla modifiye edilmiş kısa çok duvarlı KNT, uzun çok duvarlı KNT, KNE ve GNP kullanılmıştır. İlave edilen karbon katkı maddelerinin miktarlarındaki artışla birlikte süspansiyonların ısıl iletkenliğinin arttığı gösterilmiştir.

Karbon nano malzemeler içerisinde GNP'nin iki boyutlu düzlemsel yapılarıyla ilişkili ısıl arayüz direncinin azalması nedeniyle ısıl iletkenlikte en büyük artışa neden olduğu belirtilmiştir [50].

Karaipekli ve ark., (2007); FDM olarak seçilen SA ısıl iletkenliğini iyileştirmek amacıyla GG ve KE karbon dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. SA'ya farklı kütle oranlarında (%2, %4, %7 ve %10) GG ve KE ilave edilmiş; SA/GG ve SA/KE kompozitlerinin ısıl iletkenlikleri sıcak tel yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. GG ve KE katkı maddelerinin kütle oranları ile SA'nın ısıl iletkenliği arasında neredeyse doğrusal bir ilişki bulunmuştur. SA'nın ısıl iletkenliğinin (0.30 W/mK), %10 kütle oranıyla GG ve KE eklenmesiyle sırasıyla %266.6 ve %206.6 arttığı belirtilmiştir. Sonuç olarak, GG ve KE kullanımının, gizli ısı depolama kapasitesini fazla azaltmadan SA'nın ısıl iletkenliğini artırmak için etkili bir yöntem olarak kabul edilebileceği rapor edilmiştir [51].

Jiang ve ark., (2018); ısı transferini arttırmak için yüksek ısıl iletkenliğe sahip parafin/KE karışımını FK-KFDM'ler olarak hazırlamışlardır. KE yoğunluğuna bağlı olarak saf parafinin ısıl iletkenliğinin 18-57 kat arttığını belirlemişlerdir. YK-KFDM'lerin enerji depolama kapasitesinin hapsedilen parafin miktarına bağlı olarak değiştiği DSC analizi ile bulunmuştur [52].

Darzi ve ark., (2019); KA, PA, LA ve bunların üçlü ötektiklerini PLA polimerik matrisi içerisinde önce hapsederek ve daha sonra da KE ve grafen katkılandırarak kompozit FDM'ler üretmişlerdir. Daha sonra üretilen bu malzemeleri elektrospin yöntemiyle nano kompozit elyaf FDM'lere dönüştürmüşlerdir. İyileştirilmiş ısıl ve elektriksel özelliklere sahip bu kompozit FDM'lerin enerji depolama/salıverme özelliğine sahip IED sistemlerinde potansiyel olarak kullanılabileceklerini belirtmişlerdir [53].

2.2.5. Karbon Nanomalzeme ile Katkılandırılmış Polimer Esaslı Kompozit FDM'ler

He ve ark., (2018); bir dizi PEG/DPR/GNP'ler oluşan FK-FDM'ler basit bir yöntem olan eritme-karıştırma ile hazırlamıştır. Üretilen kompozitin, DPR'nin çapraz bağlı ağ yapısı nedeniyle olağanüstü formca kararlı performans sergilediği tespit edilmiştir. FT-IR ve XRD sonuçlarına göre, PEG, DPR ve GNP'ler arasında yeni kimyasal bağlar oluşmadığı gözlemlenmiştir. TGA ve DSC'den elde edilen sonuçlar, kompozitlerin mükemmel bir ısıl kararlılığa ve yüksek bir enerji depolama yoğunluğuna sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, GNP ilavesi ile FK-KFDM'lerin ısıl iletkenliğinde büyük ölçüde artış gözlenmiştir [54].

Lin ve ark., (2018); PA erime az değişim esnasında akma problemi göstermemesi için PVB matris olarak kullanmışlardır. Oluşturulan kompozit FDM'nin ısıl iletkenliğini arttırmak için GG kullanılmışlardır. PA içeriğine (ağırlıkça %70) sahip FK-FDM'nin gizli ısı değeri, 59.5 °C erime noktasında 128.08 J/g olarak ölçülmüştür. FK-FDM'nin ısıl iletkenliğinin %7 oranında GG ilavesiyle 4.2 kat arttığını belirlemişlerilerdir. Bu nedenle, yeni FK-FDM'nin özellikle düşük sıcaklıklı güneş enerjisi IED sistemlerinde umut verici olduğunu bildirmişlerdir [55].

Tian ve ark., (2016) parafin/EVA/GG ve parafin/EVA/KE kompozeleri ısıl iletkenlikleri iyileştirilmiş FK-FDM'ler olarak hazırlamıştır. DSC analizi ve akma oranı test sonuçlarına göre, önerilen FK-FDM'nin erime sıcaklığının 45.63 °C, gizli ısısının 167.4 J/g ve %2'den daha az bir akma oranına sahip olduğunu belirlemişledir. Çalışmada ayrıca, ilave edilen GG ve KE'nin FK-FDM'lerin ısıl iletkenliklerinde sinerjetik bir artışa neden olduğunu da göstermişlerdir [56].

Wu ve ark., (2019); yaptıkları çalışmada formca kararlı yeni ve esnek bir kompozit FDM'yi başarıyla hazırlamışlardır. Bu çalışmada, FDM olarak yüksek gizli ısıya sahip parafin (PA), destekleyici malzeme olarak OBK ve ısıl iletkenliğin arttırılması için katkı maddesi olarak GG kullanılmıştır. PA/OBK/GG kompozitleri yapılan sızma (akma) testine göre formca mükemmel özellik göstermiştir. PA/OBK karışımlarında OBK'nin kütle oranı %20 iken GG'nin akma oranı üzerinde olumlu etkisinin olduğunu ve belirgin PA sızıntısının meydana gelmediğini gözlemlemişlerdir. Kompozitlere GG emdirilmiş durumdayken, ısıtma ve soğutma hızının yükseltilebildiğini ve böylece genel ısıl performansın iyileştirilebildiğini belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda hazırlanan kompozitlerin çeşitli IED uygulamaları için potansiyel FDM olarak kullanılabileceklerini belirtmişlerdir [57].

3. DENEYSEL

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Yapıca kararlı PAA/DD/KNE kompozitlerinin hazırlanması için yapılan deneysel çalışmalarda FDM olarak DD, destek maddesi olarak PAA ve DD'nin hapsedilme oranını ve ısıl iletkenliğinin arttırılması amacıyla KNE kullanılmıştır. Deneyde kullanılan PAA, DD, KNE Sigma Aldrich, çözücü olarak kullanılan kloroform ise Merck Millipore şirketinden temin edilmiştir. Kullanılan malzemelerin kimyasal formülleri ve bazı özellikleri Tablo 9'da gösterilmektedir.

Malzeme	Kimyasal Formülleri	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	
Dodekanol (DD)	C ₁₂ H ₂₆ O	21-25	234	0.83		
Poliakrilik asit (PAA)	(C3H4O2)n; Mv~450.000 g/mol	-	-	-	106	
Karbon nano elyaf (KNE)						
Saflık oranı: >98 karbon	D x L: 100 nm × 20-200 μm	Ortalama çap:130 nm	Ortalama gözenek hacmi: 0.12 cm ³ /g	Ortalama gözenek çapı: 89.3 Å	Yoğunluk: 1.9 g/mL (25 °C)	

Tablo 9. Deneyde kullanılan malzemelerin kimyasal formülleri ve bazı özellikleri

3.2. Yapıca Kararlı PAA/DD Kompozit FDM'lerin Hazırlanması

Kompozit malzemelerin hazırlanmasında öncelikli olarak FDM olarak kullanılan DD numuneleri Tablo 10'da belirtilen kütlece oranlara karşılık gelecek miktarlarda tartıldı. Sonrasında bu numuneler 100 mL'lik bir beherler içerisinde sıcaklık kontrolü bir ısıtıcı üzerinde 30 °C'de eritildi. Miktarı Tablo 10'da belirtilen kütlece oranlara karşılık gelecek değerlerde belirlenmiş PAA numuneler ayrı beherler içerisinde kloroform içerisinde çözündü. Ardından FDM eriyikleri ve PAA çözeltileri tek bir beherde ayrı ayrı birleştirildi. Her bir PAA/DD karışımı sıcaklık kontrollü ve karıştırma fonksiyonlu ısıtıcılar üzerinde 70 °C'de 60 dakika süreyle karıştırıldı. Kloroform çözücüsünün uçması için hazırlanan kompozit karışımlar oda sıcaklığında 1 hafta süre ile bekletildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise; FDM'nin PAA tarafından maksimum hapsedilme oranını belirlemek amacıyla her bir kompozit numune Şekil 4'te gösterildiği şekilde sızdırmazlık (akma) testine tabii tutuldu. Bu işlem için her bir kompozit numune, filtre kâğıdının üzerine yerleştirilerek DD'nin erime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa kadar (35 °C) ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika süreyle ısıtma işlemine devam edildi. Isıtma işlemi sonrasında kompozit numunelerdeki FDM'nin filtre kâğıdına sızıp sızmadığı kontrol edildi. Her bir numune tekrar tartılarak kompozitler içerisindeki FDM oranları ve akma davranışı göstermeyen numune üzerinden de FDM için maksimum hapsedilme oranı hesaplandı. Akma davranışı göstermeyen kompozit numune "yapıca kararlı PAA/DD kompozit faz değişim maddesi (YK-KFDM)" olarak etiketlendi.

Tablo 10. Hazırlanan PAA/DD	kompozit numuneler	r içerisindeki bileşe	nlerin miktarları ve
ağırlıkça % bileşim oı	ranları		

DD (g)	PAA (g)	FDM (ağırlıkça %)
1.0	4.0	20.0
1.0	3.0	25.0
1.0	2.3	30.3
1.0	2.0	33.3
1.0	1.9	35.0



Tablo 10'un devamı



Şekil 4. Sızdırmazlık testinin şematik görüntüsü

3.3. Yapıca Kararlı PAA/DD/KNE Kompozit FDM'lerin Hazırlanması

FDM olarak seçilen DD'nin PAA içerisindeki maksimum hapsedilme oranını arttırmak ve aynı zamanda da kompozitin ısıl iletkenliğini iyileştirmek amacıyla bölüm 3.2'de belirlenen YK-KFDM bileşim oranına sahip numune esas alınarak yine bir seri yapıca kararlı PAA/DD/KNE kompozit FDM'ler hazırlandı. Bu amaçla, Tablo 11'de verilen miktarlarda tartılmış PAA (kloroform içerisinde çözülmüş), eritilmiş DD ve KNE 100 mL'lik beherlerde birleştirildi ve karışımlar sıcaklık kontrollü ve karıştırma fonksiyonlu ısıtıcılar üzerinde 70 °C'de 60 dakika süreyle karıştırıldı.

Bu işlemin ardından, kompozitlerdeki kloroform çözücüsünü tamamen buharlaştırmak için numuneler oda sıcaklığında 1 hafta süre ile bekletildi. DD'nin PAA/KNE hibrid matrisler içerisindeki hapsedilme oranını belirlemek ve erimiş halde DD sızıntısı göstermeyen numuneyi tespit etmek için Şekil 4'te gösterildiği şekilde numunelere sızdırmazlık testi uygulandı. Tartım sonuçları esas alınarak ve akma davranışı izlenerek ağırlıkça %4 ve %10 KNE içeren numuneler için ve "yapıca kararlı kompozit FDM'ler" tespit edildi.

DD (g) DD (ağırlıkça %) PAA (g) KNE (g) KNE (ağırlıkça %) 2.5 0.25 4.0 40.0 3.5 2.7 43.0 3.3 0.25 4.0 2.8 3.2 0.25 4.0 45.0 3.0 4.048.0 3.0 0.25 3.05 2.95 0.25 4.0 49.0 3.25 0.25 4.0 52.0 2.75 6.0 3.0 1.0 10.0 60.0 3.1 10.0 1.22 0.48 65.0 3.1 1.04 0.46 10.0 67.0 3.1 0.88 0.443 100 70.0 3.0 1.0 0.415 10.0 72.5 0.4 3.0 0.6 10.0 75.0

Tablo 11. Hazırlanan PAA/DD/KNE kompozit numuneler içerisindeki bileşenlerin miktarları ve ağırlıkça % bileşim oranları

Yapıca kararlı kompozit FDM'lerin hazırlanma prosedürünün şematik görüntüsü Şekil 5'de verilmektedir.



Şekil 5. PAA/DD ve PAA/DD/CNF kompozitlerinin hazırlanma prosedürünün şematiği

3.4. Hazırlanan YK-KFDM'lerin Karakterizasyonları

3.4.1. FT-IR Analizi

Hazırlanan PAA/DD ve PAA/DD/KNE YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin (PAA, DD ve KNE) kimyasal yapı analizi bir Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) cihazı ile yapılmıştır. FT-IR analizinde numuneler, üretilen kompozitlerin potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır ve sonrasında birkaç tonluk basınç altında pelet oluşturularak FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Analizler Şekil 6'da görülen JASCO 430 model FT-IR cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. JASCO 430 Model FT-IR Cihazı

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Hazırlanan YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin morfolojik yapıları SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analiz öncesi numunelere elektriksel iletkenlik kazandırmak için vakum altında altınla kaplanmışlardır. Analizler Şekil 7'de görülen ZEISS LEO model SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. LEO 440 Model SEM Cihazı

3.4.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Hazırlanan YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile incelenmiştir. XRD analizleri 0.0131°'lik adım boyutunda geniş bir Bragg açı aralığında ($0 \le 2\theta \le 70^\circ$) Cu ($K_\alpha = 1.5406$ Å) gerçekleştirilmiştir. Analizler Şekil 8'de görülen PANalytical X'-Pert3 model toz kırınım ölçer (45 kv, 40 mA) cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 8. XRD Cihazı

3.4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi

Saf DD ve hazırlanan YK-KFDM'lerin gizli ısı depolama özellikleri Şekil 9'da görülen Hitachi-7020 model DSC cihazı kullanılarak ölçülmüştür. DSC analizleri boyunca dakikada 3 °C'lik bir ısıtma/soğuma hızlarında ve azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında referans olarak boş kroze kullanılmıştır. Böylece analiz edilen numunelerin ısı akışlarına karşı verdiği tepkiler referansa göre belirlenmiştir. Her bir numune için 3'er ölçüm yapılarak ortalama değerler alınmıştır. Otalama sapma değerleri faz dönüşüm sıcaklıklarında ± 0.15 °C, entalpi değerleri $\pm \%2.7$ olarak bulunmuştur.



Şekil 9. DSC Cihazı (Hitachi-DSC 7020 Model)

3.4.5. Termogravimetri (TG) Analizi

Hazırlanan YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin sıcaklığa bağlı olarak kütlelerindeki değişimin gözlenmesi için ısıl analizleri Şekil 10'da görülen Perkin-Elmer TGA7 model TG analiz cihazı ile yapılmıştır. Uygulanan analiz şartları Tablo 12'de verilmiştir.



Şekil 10. TG analiz cihazı (Perkin-Elmer TGA7 model)

Referans	α -Al ₂ O ₃
Isitma Hizi	10 °C/dak.
Kroze	Platin kroze
Atmosfer	İnert azot atmosferi
Gaz akış hızı	200 ml/dak.
Numune miktarı	~10 mg
Sıcaklık aralığı	30-1000 °C

Tablo 12. Uygulanan TG analiz şartları

3.4.6. Isıl Döngü Testi

Hazırlanan YK-KFDM'lerin ısıl enerji depolama ömürlerinin belirlenmesi amacıyla ısıl döngü testine tabi tutulmuşlardır. Bir ısıl döngü, kompozit FDM'nin erime sıcaklığının üzerinde (30 °C) ısıtma ve hemen ardından katılaşma sıcaklığının altına (10 °C) kadar soğutma işleminden meydana gelmektedir.

Her ısıtma ve soğutma işlemleri için duraklama süreleri cihaz üzerindeki program vasıtasıyla ayarlanmıştır. Bu test işlemi Şekil 11'de görülen Prime model ısıl döngü cihazı kullanılarak 1 °C/sn hızla 600 kez tekrarlanmıştır.



Şekil 11. Isıl döngü cihazı

Isıl döngü sonrası kompozit FDM'lerin gizli ısı depolama özelliklerinde ve kimyasal kararlılıklarındaki muhtemel değişimleri belirlemek için DSC ve FT-IR analizleri tekrarlanmıştır.

3.4.7. Isıl İletkenlik Ölçümleri

Hazırlanan YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin ısıl iletkenlikleri Şekil 12'de gösterilen Decagon KD2 Pro model ısıl iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Numuneler ortalama 12 g ağırlığında plastik bir tüp içerisine konulmuş ve içerisinde hava boşluğu kalmayacak şekilde sıkıştırılmıştır. TR-1 isimli cihaz sensörü numunelerin içerisine daldırılarak ölçüm işlemi başlatılmış ve yaklaşık 10 dakikalık süre sonunda ölçüm değeri kaydedilmiştir. Her bir ölçüm 3 kez tekrarlanmış ve ortalama değerlerler ±5 doğrulukta kaydedildi.



Şekil 12. Isıl iletkenlik ölçüm cihazı (Decagon KD2 Pro model)

3.4.8. YK-KFDM'lerin Isıtma/Soğutma Sürelerince Sıcaklığın Zamana Karşı Ölçümleri

Şekil 13'de gösterilen deney düzeneği kullanılarak hazırlanan YK-KFDM'lerdeki KNE ilavesi ile ısıl iletkenlikteki iyileşmenin ısı absorblama/salıverme (erime/katılaşma) süreleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Erime işlemi için gerekli ısıtma işlemi numune etrafında 35°C'deki sıcak su sirkülasyonu ile ve katılaşma işlemi ise 10 °C soğuk su sirkülasyonu ile gerçekleştirmiştir. Bu işlemler sırasında, sıcaklık-zaman verileri bir veri kaydedici (PCE-T 1200 modeli) kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 13. Kompozitlerin ısıtma/soğutma süreleri boyunca sıcaklığın zamana karşı ölçümü için tasarlanmış deney düzeneği

4. BULGULAR

4.1. Sızdırmazlık Testi Sonuçları

Hazırlanan bazı PAA/DD ve PAA/DD/KNE kompozit FDM'lerin 30 °C'deki sızdırmazlık testi sonuçları Şekil 14 ve Şekil 15'de verilmektedir. Kare şeklinde hazırlanıp akma testine tabi tutulan kompozit numunelerden görüldüğü gibi (Şekil 14) PAA/DD kompozitleri herhangi bir akma davranışı göstermeksizin ağırlıkça maksimum %33 oranında DD içermektedir. Bu oranın üzerine çıkıldığında ise erimiş haldeki DD'nin kompozit yapıdan akma hali rahatlıkla gözlenebilmektedir. Bu sebeple, hazırlanan bir seri PAA/DD kompozitleri içerisinde ağırlıkça %33 oranında DD içeren numune YK-KFDM olarak nitelendirilmiştir.



Şekil 14. DD/PAA kompozitlerinin 30 °C' de sızdırmazlık test sonuçları

Diğer taraftan, Şekil 15'de açıkça görülebildiği gibi ağırlıkça %4 KNE içeren kompozit numunelerde herhangi bir akma hali gözlenmeksizin DD kütle yüzdesi %48'e ulaşmış ve KNE miktarı %10'a çıkarıldığında ise bu oran %70'e kadar yükselmiştir. Bu sonuçlar PAA/DD kompozitleri ile karşılaştırıldığında DD'nin hapsedilme oranındaki artışın ilave katkılama ajanı olarak kullanılan KNE'den kaynaklandığı açıkça ifade edilebilir. Dolayısıyla, PAA'nın ağırlıkça %4 ve %10 katkılanması sırasıyla %15 ve 37% daha fazla DD'nin hibrid matris örgü içerisinde tutunmasına imkân sunmuştur.

Hapsedilen DD miktarının KNE katkılama oranının arttırılmasıyla daha da artacağı aşikârdır, ancak daha yüksek oranlarda KNE de gözlenecek yığılma ya da topaklanma problemiyle karşılaşılması ve maliyeti de göz önünde bulundurulduğunda bu oranın %10 olarak tutulması uygun görülmüştür.



Şekil 15. DD/PAA/KNE kompozitlerinin 30 °C' de sızdırmazlık test sonuçları

4.2. SEM Sonuçları

FDM olarak kullanılan DD'nin PAA ve PAA/KNE içerisine hapsedilmesiyle elde edilen YK-KFDM'lerin morfolojik yapıları SEM analizi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 16'da sunulmuştur. Şekil 16(a) ve Şekil 16(b)'deki morfolojik görüntülerden de anlaşıldığı gibi DD kristallerinin daha kompakt bir yüzeye sahip iken PAA yüzeyinin ise daha dağınık ve daha düzensiz kristal parçacıklardan oluştuğu söylenebilir. KNE morfolojisinde de görüldüğü gibi (Şekil 16(c)) yüzeyin büyük ipliksi yığınlardan meydana geldiği açıkça gözükmektedir. Diğer taraftan, Şekil 16(d)'de verilen PAA/DD kompozitinin morfolojisine bakılarak kompakt DD kristal partiküllerinin amorf/kristal yapıdaki PAA çapraz bağlı örgü yapısı içerisinde homojen bir biçimde hapsedildiği söylenebilir. Isınma esnasında DD'nin kompozit yapıdan akma davranışına karşı gösterilen direncin bileşenler arasındaki zayıf kapiler kuvvetlerden kaynaklanmasının yanı sıra PAA yapısındaki C=O grupları ile DD yapısındaki OH grupları arasında oluşan hidrojen köprü bağı etkileşimlerinden de kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 16. SEM Görüntüleri a) DD b) PAA c) KNE d) PAA/DD e) PAA/DD/KNE

Benzer şekilde Şekil 16(e) verilen PAA/DD/KNE numunesine ait SEM fotoğrafında gözüktüğü gibi DD ve PAA'ya ait kristal yapıların yanı sıra KNE'nin de tüm yüzey boyunca homojen bir biçimde dağıldığı görülebilmektedir. Dolayısıyla DD artık hem PAA çapraz bağlı yapı içerisinde ve hem de KNE iplik demetleri arasındaki boşluklarda kapiler kuvvetler ve diğer moleküler arasındaki etkileşimlerle (yukarıda ifade edilen hidrojen körü bağı) birlikte tutunmakta ve bu sayede ısıya maruz kaldığında akmaya karşı direnç gösterebilmektedir.

4.3. FT-IR Sonuçları

Elde edilen YK-KFDM'lerin ve kompoziti oluşturan bileşenlerin arasındaki kimyasal etkileşimleri incelemek amacıyla FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan YK-KFDM'lerin ve saf bileşenlerinin FT-IR analiz sonuçları ve bu sonuçlara göre FT-IR spektrumlarından elde edilen karakteristik pikleri sırasıyla Şekil 17 ve Tablo 13'de verilmiştir.

	DD	KNE	PAA	DD(%33)/PAA	DD(%70)/PAA/KNE(%10)
	3265	3301	2936	3248	3240
	2917	2842	2596	2930	2924
	2848	1684	1698	2855	2847
$V(\text{cm}^{-1})$	1467	1316	1413	1700	1693
	1123	1031	1167	1458	1453
	1060		799	1179	1159
	719			1045	1063
				789	791

Tablo 13. Elde edilen YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin FT-IR spektrumlarından elde edilen karakteristik pikleri (cm-1)

Saf DD'nin FT-IR spektrumunda 719, 1060, 1123, 1467, 2848, 2917 ve 3265 cm⁻¹'dalga boyları değerlerinde karakteristik pikler görülmektedir. 3265 cm⁻¹'deki absorbsiyon piki, O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2917 cm⁻¹, 2848 cm⁻¹ ve 1467 cm⁻¹'deki spektrumlar, sırasıyla metil ve metilen gruplarının alifatik C - H gerilme ve bükülme titreşimlerinden ortaya çıkmaktadır. 1060 cm⁻¹'deki pik, C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 719 cm⁻¹'deki karakteristik pik ise C-H düzlem dışı eğilme pikini temsil etmektedir.

PAA'ya ait FT-IR spektrumunda 2936 cm⁻¹ ve 1698 cm⁻¹'de gözlenen karakteristik pikler sırasıyla simetrik olmayan C-H gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1167 cm⁻¹'de ve 1413 cm⁻¹ gözlenen pikler ise; sırasıyla C-O ve C=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, 3200-3700 cm⁻¹ band aralığında gözlenen geniş yayvan pik O-H grubuna ait asimetrik gerilme titremini temsil etmektedir.



Şekil 17. Hazırlanan YK-KFDM'lerin ve bileşenlerinin FT-IR Sonuçları

KNE'ye karşılık gelen dalga boyu spektrumunda 3301 cm⁻¹, 2842 cm⁻¹, 1684 cm⁻¹, 1316 cm⁻¹ ve 1031 cm⁻¹ olmak üzere belirgin beş farklı karakteristik pik görülmektedir. 3301 cm⁻¹ dalga boyundaki karakteristik pik O-H gerilme titreşiminden ve 2842 cm⁻¹'deki pik C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1684 cm⁻¹'de tespit edilen pik, C=C'nin gerilme titreşim bandını temsil etmektedir. Bununla birlikte, 1316 cm⁻¹ ve 1031 cm⁻¹'de görülen karakteristik pikler sırasıyla C-H eğilme ve C-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.

DD/PAA ve DD/PAA/KNE kompozitlerinin FT-IR spektrumlarında bakıldığında ise saf bileşenlerinin karakteristik piklerinin haricinde yeni bir pikin gözlenmediği ve mevcut piklerin ise korunduğu açıkça görülebilir. Bununla birlikte, kompozitin bazı karakteristik bantlarına ait dalga boylarında gözlemlenen küçük kaymaları göze çarpmaktadır. Örneğin; DD've ait 3265 cm⁻¹'deki ve PAA'va ait 3200-3700 cm⁻¹ aralığındaki O-H asimetrik gerilme titreşim bandları DD/PAA ve DD/PAA/KNE kompozitlerine ait spektrumlarında sırasıyla, 3248 cm⁻¹ ve 3240 cm⁻¹ değerlerine kaymıştır. PAA'ya ait 1698 cm⁻¹'deki C=O grubu asimetrik titresim bandları, DD/PAA spektrumunda 1700 cm-1'de ve DD/PAA/KNE spektrumunda 1693 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca, DD'ye ait 1123 cm⁻¹'deki ve PAA'ya ait 1167 cm⁻¹'deki C-O grubu asimetrik titreşim bandları, DD/PAA spektrumunda 1179 cm⁻¹'de ve DD/PAA/KNE spektrumunda 1159 cm⁻¹'de kaydedilmiştir. Birbirlerine kıyasla O-H, C-O ve C=O karakteristik absorpsiyon bandlarının gözlendiği dalga boyu değerlerindeki bu küçük kaymalar bileşen molekülleri arasındaki diğer zayıf fiziksel moleküller arası etkileşimlerinin yanı sıra, DD moleküllerindeki O-H grupları ile PAA moleküllerinin C-O ve C=O grupları arasında ya da DD ve PAA'ya ait O-H grupları arasında oluşabilecek "hidrojen köprü bağı" oluşumlarından kaynaklanabileceği söylenebilir. Bütün bu sonuçlar PAA, DD ve KNE bileşenleri arasında herhangi bir kimyasal etkileşimin olmadığını kanıtlamaktadır.

4.4. XRD Sonuçları

Üretilen YK-KFDM'lerin ve saf bileşenlerinin kristal yapılarını incelemek amacıyla XRD analiz tekniği kullanılmıştır. Elde edilen XRD sonuçları Şekil 18'de gösterilmiştir. PAA'nın XRD diyagramında 2θ (derece) = 12-24° (yaklaşık) aralığındaki geniş pik amorf fazına karşılık gelmekle birlikte, bunun dışında kristal yapıyı temsil eden herhangi bir pik gözlenmemiştir. Saf DD'nin diyagramında 2θ (derece) = 7.85° (küçük), 2θ (derece) = 21.55°(belirgin), ve 2θ (derece) = 24,50°(belirgin)'de gözlenen kristal fazlara ait karakteristik piklerdir.

KNE'ye ait XRD diyagramda $2\theta(\text{derece}) = 26.01^\circ$ 'de gözlenen belirgin büyük bir pik ve $2\theta(\text{derece}) = 35.38^\circ$ 'deki küçük pik KNE kristal yapıları temsil etmektedirler. Diğer yandan, DD/PAA XRD diyagramına bakıldığında ise; $2\theta(\text{derece}) = 21.57^\circ$ ve $2\theta(\text{derece}) = 24.51^\circ$ deki piklerin kompozitteki DD bileşenine ait kristal yapıları temsil ederken, DD/PAA/KNE kompozitine ait diyagramındaki $2\theta(\text{derece}) = 7.85^\circ$, $2\theta(\text{derece}) = 21.54^\circ$ ve $2\theta(\text{derece})$ $= 24.53^\circ$ 'deki piklerin DD bileşenine ait kristal fazlardan $2\theta(\text{derece}) = 35.33^\circ$ 'deki küçük pikin ise KNE bileşenine ait kristal fazdan kaynaklandığı söylenebilir. Bu bulgulardan görüldüğü gibi bileşenlere ait kristal yapıları temsil eden $2\theta(\text{derece})$ değerlerinde gözlenen piklerin bütünüyle kompozitlerin XRD diyagramlarında yer almaktadır. Bu sonuç her iki kompozitin hazırlanması esnasında bileşenlerin kristal yapılarında herhangi bir değişimin olmadığını açık bir şekilde ortaya koymuştur.



Şekil 18. Üretilen YK-KFDM'lerin ve saf bileşenlerinin XRD spektrumları

4.5. DSC Sonuçları

Çalışma kapsamında FDM olarak kullanılan DD'nin ve elde edilen yapıca kararlı kompozit FDM'lerin erime/katılaşma faz değişim sıcaklık ve entalpi değerleri Şekil 19'da verilen DSC eğrileri üzerinden belirlendi. Erime/katılaşma faz değişim sıcaklık noktalarını belirlemek için pikin başlangıç kısmından maksimum eğimi verecek şekilde bir teğet çizildi ve bu teğetin base-line kısmını kestiği nokta işaretlendi. Bu noktadan sıcaklık skalasına dikme inerek "on-set sıcaklık" noktası tespit edildi. Bu nokta "erime veya katılaşama faz değişim sıcaklığı" olarak kaydedildi. Erime veya katılaşma gizli ısı kapasitesi ise ilgili piklerin altında kalan alanların entegrasyonuyla belirlendi. Bu işlem DSC programı vasıtasıyla yapıldı.

Saf DD ve üretilen YK-KFDM'ler için ölçülen erime/katılaşma faz değişim sıcaklık ve entalpi değerleri Tablo 14'de verilmektedir. DSC eğrilerinden görülebileceği DD/PAA veya DD/PAA/KNE kompozitlerinin saf DD gibi düzenli erime ve katılaşma davranışı sergiledikleri söylenebilir. Ancak, PAA/DD kompozitinin iki ekzotermik pik gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca, Tablodaki verilere göre saf DD'ye polimerin ilave edilmesiyle FDM'nin erime/katılaşma faz değişim sıcaklıklarında küçük miktarda da olsa bir değişimin olduğu göze çarpmaktadır. Hem bu değişimlerin ve hem de iki ekzotermik pik davranışın PAA ile DD arasındaki zayıf kapiler etkileşim kuvvetlerinin yanı sıra FT-IR analizi ile karakterize edilen hidrojen köprü bağlarından kaynaklanmış olabileceği söylenebilir. Benzer yorumun PAA-DD-KNE kompozitler için de geçerlidir. Ancak, KNE katkılama işleminin PAA/DD kompozitlerinin faz değişim sıcaklıkları üzerindeki etkisi PAA ilavesi kadar belirgin değildir. Diğer taraftan, PAA veya PAA/KNE içerisindeki DD'nin hapsedilme oranı arttıkça kompozitlerin faz değişim entalpi kapasitelerinin de arttığı tablodaki bulgulardan açıkça görülebilmektedir. Ayrıca, kompozit FDM'lerin ölcülen ısı depolama kapasiteleri teorik değer (saf DD'nin faz değişim entalpisi ile hapsedilme oranının çarpılması sonucu bulunan değer) ile gayet uyumludur. Sonuç olarak; yapıca kararalı DD/PAA veya DD/PAA/KNE kompozitlerinin gerek faz değişim sıcaklıkları (yaklaşık 17-20 °C) ve faz değişim entalpi değerleri (yaklaşık 77.0-158.0 J/g) binalarda ısıl enerji depolama uygulamaları için elverişli oldukları söylenebilir.



Şekil 19. DD, PAA ve KNE Esaslı Kompozitlerin DSC Termogramları

Şekil 19'un devamı



Tablo 14. DD ve DD Esaslı Kompozitlerin Isıl Özellikleri

	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (J/g)	Katılaşma Sıcaklığı (°C)	Katılaşma Gizli Isısı (J/g)
DD	21.17	234.0	19.22	234.0
(%33)DD/PAA	18.09	75.9	17.50	77.4
(%40)DD/PAA/KNE(%4)	18.34	92.7	17.82	92.3
(%43)DD/PAA/KNE(%4)	18.14	97.8	18.08	99.5
(%45)DD/PAA/KNE(%4)	18.12	101.9	18.42	103.1
(%48)DD/PAA/KNE(%4)	18.11	112	18.93	113
(%60)DD/PAA/KNE(%10)	18.18	136	19.42	135
(%70)DD/PAA/KNE(%10)	18.04	157	19.86	158

4.6. Isıl Döngü Sonrası Karakterizasyon

Üretilen YK-KFDM'lerin ısıl döngü testine (IDT) tabi tutulduktan sonra ısıl ve kimyasal olarak kararlı kalabilmeleri bu kompozitlerin IED uygulamalarında kullanılmasında önemli bir yer tutar. Bu nedenle elde edilen kompozitlere ardışık 600 kez tekrarlanmış erime-katılaşma işlemi uygulanarak kimyasal kararlılıkları FT-IR ve ısıl kararlılıkları da DSC analizleri ile incelenmiştir. Bunun sonucunda da başlangıçtaki IDT'ye tabi tutulmamış kompozitler ile IDT sonrası kompozitlerin sonuçları karşılaştırılarak herhangi bir değişikliğin meydana gelip gelmediği gözlemlenmiştir.

Üretilen kompozitin FT-IR spektrumu ile ısıl döngü sonrası alınan FT-IR spektrum sonuçları Şekil 20'de birlikte görülmektedir. Her iki spektrumdan da gözlenebildiği gibi kompozit bileşenlerine ait fonksiyonel karakteristik piklerin dalga boylarında ve pik görünümlerinde herhangi bir değişin olmadığı ifade edilebilir. Bu sonuçlar; 600 kez faz dönüşüm sonrasında KNE katkılı kompozitin kimyasal yapısında bir değişimin olmadığını ve dolayısıyla kimyasal yapı bakımından mükemmel kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 20. YK-KFDM'nin ısıl döngü testi sonrası FT-IR spektrumları

Diğer taraftan, tekrarlanan ısıl döngü işleminin kompozit FDM'nin GIED özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve teste tabi tutulmuş numunenin DSC eğrileri ısıl döngü öncesi elde edilen eğrilerle birlikte Şekil 21'de gösterilmiştir. Ayrıca, eğrilerin değerlendirilmesi ile elde edilen GIED özellikleri Tablo 15'da sunulmuştur.



Şekil 21. KNE katkılı kompozitin ısıl döngü öncesi ve sonrası elde edilen Tablo 15. KNE katkılı kompozitin ısıl döngü öncesi ve sonrası GIED özellikleri

	Erime	Erime	Katılaşma	Katılaşma
	Sıcaklığı (°C)	Gizli Isısı (J/g)	Sıcaklığı (°C)	Gizli Isısı (J/g)
(%70)DD/PAA/KNE(%10)	18.04	157.0	19.86	158.0
IDS(%70)DD/PAA/KNE(%10)	17.68	153.9	19.26	154.8

Tabloda verilen sonuçlardan da görülebileceği gibi KNE katkılı kompozitin erime ve katılaşma faz değişim sıcaklıkları ısıl döngü sonrası sırasıyla; 0.36 ve 0.60 °C ve bu değişimlere karşılık gelen faz değişim gizli ısıları yaklaşık %2 oranında azalma gösterdiği söylenebilir. Bu değerlere dayanılarak; üretilen KNE katkılı kompozitin 600 kez tekrarlan ısıl döngü sonrası oldukça iyi bir ısıl güvenirliğe sahip olduğu sonucu çıkarılabilir.

4.7. TGA Sonuçları

Saf DD, PAA ve hazırlanan yapıca kararlı kompozit FDM'lerin ısıl kararlılıkları Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA eğrileri Şekil 22'de gösterilmektedir. Verile TGA eğrilerinden de görülebileceği gibi saf DD'nin 160-255 °C aralığında tek bir adımda ısıl bozunmaya uğradığı (yaklaşık %100 kütle kaybı gösterdiği) gözlemlenmiştir. PAA ise 2 basmakta bozunmakta ve bunun 1. basamağı 200-300 °C aralığında ve 2. basamağı 300-520 °C aralığına karşılık gelmektedir. DD/PAA kompozitinde ise ilk bozulmanın 125 °C'de başlayıp 210 °C'ye kadar devam etmekte ve ağırlıkça kaybı %32.8 değerine karşılık gelmektedir. Bu değer neredeyse kompozit içerisindeki ağırlıkça DD miktarına (%33) eşittir. Bu sıcaklıktan sonra kompozitteki kütle kaybı ise PAA'nın bozunarak yapıdan ayrılmasından (buharlaşmasından) kaynaklanmıştır.



Şekil 22. DD, PAA ve DD Esaslı Kompozitlerin TGA Eğrileri

Diğer taraftan, DD/PAA/KNE kompozitinde ilk bozulmanın 115 °C'de başlayıp 237 °C'ye kadar devam ettiği ve %68.2 oranında kütle kaybına karşılık geldiği belirlenmiştir. Bu sonuç DD'nin PAA/KNE hibrit kompozit yapı içerisindeki hapsedilme oranına (%70) yaklaşık eşittir. İkinci aşamanın devamında PAA ve KNE bozunmaya devam etmiştir. Bulgulardan da görüldüğü gibi; (i) destek malzemesi olarak kullanılan PAA, DD'nin bozunma sıcaklığını değiştirmemiştir, (ii) %10 KNE ilavesiyle DD'nin bozunma sıcaklığının üst limit değeri 200°C'den 236°C'ye kadar yükselmiştir. Bu durum KNE katkılama işleminin FDM'ye ilave bir dayanım kazandırdığı anlamına gelmektedir. Sonuç olarak; gerek DD/PAA ve gerekse de DD/PAA/KNE kompozitlerindeki FDM'nin bozunma sıcaklığı çalışma sıcaklığının ya da faz değişim sıcaklığının (yaklaşık 18-20 °C) oldukça üzerinde olduğu için gayet iyi düzeyde ısıl kararlılığa sahip oldukları ifade edilebilir.

4.8. Isıl İletkenlik Sonuçları

Organik FDM'lerin çeşitli uygulamalarda kullanımını sınırlayan özelliklerinden biri ısıl iletkenlikleridir. Bu nedenle, FDM'lerin ısıl iletkenliklerinin arttırılması farklı uygulamalarda kullanımlarının önünü açarken aynı zamanda da ısı depolama/salıverme hızlarının artmasını da sağlamaktadır. Bu bağlamda, hazırlanan yapıca kararlı DD/PAA kompozitine %4 ve %10 KNE ilavesi hem daha fazla FDM absorbsiyonuna ve hem de 1s1 iletkenlik değerinde kayda değer artışlara sebep olmuştur. PAA'ya kütlece %4 ve %10 KNE ilavesiyle hazırlanan yapıca kararlı DD/PAA/KNE kompozitlerinin ölçülen ısıl iletkenlikleri DD/PAA, saf DD ve saf PAA ile karşılaştırmalı olarak Şekil 23'de verilmiştir. Verilen sütun grafiklerinden de görüldüğü gibi Saf DD ve PAA'nın ısıl iletkenlikleri sırasıyla 0.287 W/m.K, ve 0.386 W/m.K olarak ölçülmüştür. Ayrıca, DD/PAA kompozitinin ısıl iletkenliği 0.361 W/m.K olarak ölçülürken, %4 ve %10 KNE eklenmesiyle kompozitin ısıl iletkenliği sırasıyla 0.528 W/m.K ve 1.01 W/m.K değerine yükselmiştir. Bu sonuçlar saf DD ve DD/PAA kompoziti için ölçülen değerle kıyaslandığında %4 KNE ilavesiyle sırasıyla yaklaşık %37 ve %%46'lük artışa karşılık gelirken %10 KNE ilavesiyle ise sırasıyla yaklaşık %252 ve %180'lük artışa karşılık gelmektedir. Bu artışın nispeten yüksek ısıl iletkenliğe sahip KNE'nin kompozit içerisinde homojen bir şekilde dağılmasına ve kompozit yüzeyi boyunca farklı noktalarda ısı transfer yolları oluşturmasına dayandırılabilir. Sonuç olarak, FDM'nin hapsedilme oranını önemli düzeyde arttıran KNE ilavesi aynı zamanda ısıl iletkenlikte kayda değer iyileşmeye neden olmuştur.



Şekil 23. Saf DD, saf PAA ve Hazırlanan Kompozitlerin Isıl İletkenlikleri

Ayrıca, PAA bazlı kompozitlerin ısıl iletkenliğinin literatürde bildirilen çeşitli polimer bazlı kompozit FDM'lerle karşılaştırılması Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. Üretilen PAA bazlı kompozitlerin ısıl iletkenliğinin literatürle karşılaştırılması

Polimer	FDM	Katkı maddesi ve kütle farksiyonu (ağırlıkça%)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Kaynak
Poliprol	Palmitik asit	Nano grafit plaka (1.6)	0.43	[58]
HDPE	Palmitik asit	Nano grafit plaka (4)	0.82	[59]
Ultradoygun polyster reçine	PEG	Nano grafit plaka (2)	0.67	[60]
Polianilin	Palmitik asit	Genleştirilmiş grafit plaka (7.87)	1.08	[61]
HDPE	Stearil alkol	Genleştirilmiş grafit (3)	0.66	[62]

Tablo 16'nın devamı

Polimer	FDM	Katkı maddesi ve kütle farksiyonu (ağırlıkça%)	Isıl iletkenlik (W/mK)	Kaynak
HDPE	Miristik asit	Nano–Al ₂ O ₃ (12)	0.39	[63]
HDPE	Miristik asit	Nano-grafit (12)	0.45	[63]
РАА	DD	-	0.36	Bu çalışma
РАА	DD	KNE (4)	0.52	Bu çalışma
РАА	DD	KNE (10)	1.01	Bu çalışma

Tablodan da görülebileceği gibi, farklı polimer/FDM kompozitlerinin ısıl iletkenliklerini iyileştirmek için literatürde değişik türlerde katkı malzemeleri kullanılmıştır. Bu çalışmada üretilen ağırlıkça %4 ve %10 KNE ilaveli PAA/DD kompozitlerinin ısıl iletkenlik değerlerinin literatürdeki farklı tip polimer/FDM/karbon bazlı katkı kompozitleri için rapor edilen değerlerle mukayese edilebilecek kadar yüksek olduğu söylenebilir.

4.9. KNE İlavesinin YK-KFDM'lerin Erime ve Katılaşma Süreleri Üzerindeki Etkileri

KNE ilave işleminin hazırlanan YK-KFDM'lerin erime ve katılaşma süreleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda, saf DD'nin, (%33)DD/PAA kompozitinin, (%48)DD/PAA/KNE(%4) kompozitinin ve (%70)DD/PAA/KNE(%10) kompozitinin sıcaklık-zaman değişim grafikleri Şekil 24 (a-b)'de sunulmuştur. Saf DD'nin ve hazırlanan YK-KFDM'lerin erime ve katılaşma sürelerini karşılaştırmak için, erime ve katılaşma süreleri, aynı başlangıç sıcaklığından aynı bitiş sıcaklık noktasına ulaşılması boyunca geçen süreler esas olarak alınmıştır. Bu bağlamda, eğrilerin yaklaşık 5 °C'den başlanarak 40 °C'nin üzerinde bir sıcaklığa ısıtıldığı ve 42.5 °C'den 0 °C 'nin altında bir sıcaklığa soğutulduğu görülmektedir. İlk olarak ısıtma eğrilerinde numunelerin kırılma sıcaklık değerine (ortalama 21 °C) kadar geçen süre; saf DD için 289 s, (%33)DD/PAA için 274 s, (%48)DD/PAA/KNE(%4) için 238 s ve (%70)DD/PAA/KNE(%10) için 159 s olarak ölçülmüştür. Numunelerin soğutma eğrilerindeki geçiş süreleri ise (ortalama 19 °C) saf DD için 1891 s, (%33)DD/PAA için 1804 s, (%48)DD/PAA/KNE(%4) için 1346 s ve (%70)DD/PAA/KNE(%10) için 1126 s olarak belirlenmiştir. Elde edilen değerlere göre, hazırlanan YK-KFDM'lerin ısıl iletkenliklerinin KNE katkısıyla arttırılması sonucu kompozitler içerisindeki ısı transfer artışına bağlı olarak erime ve katılaşma sürelerinde önemli ölçüde azalmaya neden olduğu gözlenmiştir.



Şekil 24. Hazırlanan YK-FDM'lerin ısıtma ve soğutma eğrileri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada DD/PAA esaslı ve KNE takviyeli yapıca kararlı kompozit FDM'ler elde edilmiştir. Elde edilen kompozitler içerisinde DD enerji depolayıcı FDM olarak kullanılırken, PAA destek malzemesi olarak ve KNE ısıl iletkenliğin arttırılması amacıyla kullanılmıştır. Elde edilen bulguların değerlendirilmesiyle ulaşılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir: SEM analiz bulguları DD kristal partiküllerinin kompakt amorf/kristal yapıdaki PAA çapraz bağlı örgü yapısı içerisinde hapsedildiğini, yapıya ilave edilen KNE'nin tüm yüzey boyunca homojen bir biçimde dağıldığını ve DD'nin artık hem PAA çapraz bağlı yapı içerisinde ve hem de KNE iplik demetleri arasındaki boşluklarda etkili bir şekilde tutunduğunu böylece tüm yapının sıvı fazda FDM akışına karşı direnç gösterdiğini ortaya koymuştur.

- (1) FTIR spektral analiz bulguları kompoziti oluşturan PAA, DD ve KNE bileşenleri arasında herhangi bir kimyasal etkileşimin olmadığını kanıtlamıştır.
- (2) XRD analiz bulguları DD/PAA ve DD/PAA/KNE kompozitlerinin hazırlanması esnasında bileşenlerin kristal yapılarında herhangi bir değişimin olmadığını açık bir şekilde ortaya koymuştur.
- (3) DSC analiz sonuçları yapıca kararalı DD/PAA veya DD/PAA/KNE kompozitlerinin gerek faz değişim sıcaklıkları (yaklaşık 17-20 °C) ve faz değişim entalpi değerleri (yaklaşık 77.0-158.0 J/g) binalarda ısıl enerji depolama uygulamaları için elverişli olduklarını göstermiştir.
- (4) 600 kez faz dönüşüm sonrasında elde edilen FTIR analiz bulguları KNE katkılı kompozitin kimyasal yapısında bir değişimin olmadığını ve dolayısıyla kimyasal yapı bakımından mükemmel kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymuştur.
- (5) Üretilen KNE katkılı kompozitin 600 kez tekrarlan ısıl döngü sonrası oldukça iyi bir ısıl güvenirliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır.
- (6) TGA analiz bulguları hazırlanan DD/PAA ve DD/PAA/KNE kompozitlerindeki FDM'nin bozunma sıcaklığı çalışma sıcaklığının ya da faz değişim sıcaklığının (yaklaşık 18-20 °C) oldukça üzerinde olduğu için gayet iyi düzeyde ısıl kararlılığa sahip olduklarını doğrulamıştır.

- (7) %4 KNE ilavesiyle oluşan kompozitin ısıl iletkenliği saf DD ve DD/PAA kompozite kıyasla yaklaşık %37 ve %%46'lük artış gösterirken bu oran %10 KNE ilavesiyle sırasıyla yaklaşık %252 ve %180'e yükselmiştir. Isıl iletkenlikteki bu derece ciddi artış; kompozit içerisinde homojen bir şekilde dağılan KNE'nin yüksek ısıl iletkenliğine ve aynı zamanda yüzey boyunca farklı noktalarda ısı transfer yolları oluşturmasına dayandırılmıştır.
- (8) Hazırlanan YK-KFDM'lerin erime ve katılaşma sürelerinde kaydedilen önemli ölçüdeki azalmaların KNE katkısıyla artan ısıl iletkenlikten ve kompozitler içerisinde zenginleşen ısı transferinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, hazırlanan YK-KFDM'lerin IED uygulamaları için gerekli karakteristikleri taşıdıkları ve özellikle KNE katkılı kompozitin ise ısıl iletkenliğinin zenginleştirilmiş olmasından dolayı FDM olarak nispeten daha yüksek kullanım potansiyeline sahip olduğu ifade edilebilir.

6. ÖNERİLER

- 1. Farklı ısıl enerji depolamaları için farklı faz değişim malzemeleri seçilip denenebilir.
- 2. Hazırlanan kompozit FDM'nin ısıl iletkenliğini iyileştirmek için seçilen KNF yerine grafen, karbon nanotüp, grafen oksit vb. karbon malzemeler denenebilir.
- 3. Destek malzemesi içerisinde hapsedilen FDM oranını artırmak için PAA dışında farklı polimer malzemeler denenebilir.
- 4. Üretilen numunelerin mekanik analizleri yapılarak tartışılabilir.

7. KAYNAKLAR

- Nazir, H., Batool, M., Osorio, F.J.B., Ruiz, M.I., Xu, X., Vignarooban, K., Phelan, P., I., and Kannan, A.M., Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A Review, <u>International Journal of Heat and Mass Transfer</u>, 129 (2019) 491-523.
- 2. Aksoy, K., Fonksiyonel Gruplara Sahip Polimerlerin Isıl Enerji Depolama Amaçlı Faz Değişim Maddelerinin Mikro-Kapsüllenmesinde Kullanılması, Doktora Tezi, GOÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2015.
- 3. Kahveci, O., Isi Enerjisi Depolamada Kullanılan Faz Değişim Malzemeleri Al-Mg ve Al-Si-Mg Alaşımlarının Mikroyapı, Isil İletkenlik ve Katı Sıvı Arayüzey Enerjilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Erciyes Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2018.
- 4. Biçer, A., Polistiren Esaslı Yeni Katı-Katı Faz Değişim Maddelerinin Sentezi, ve Isıl Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, GOÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2015.
- 5. Faz Değişimi Yoluyla Isıl Enerjinin Depolanması ve Bu Alanda Yapılan Çalışmalar. http://maycalistaylari.comu.edu.tr/kimya2/sunumlar/danisman/Ahmet_Sari_Danisma n. Pdf, 28 Temmuz 2011.
- 6. Baştürk, E., Isıl Enerji Depolama Kapasitesine Sahip Uv Işınlarıyla Sertleşebilen Kompozit Yapıların Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Marmara Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul, 2018.
- 7. Karlı, A., Yağ Asidi/PEMA Kompozit Karışımlarının Hazırlanması ve Gizli Isi Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, GOÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2012.
- 8. Kozak, M. ve Kozak, Ş., Enerji Depolama Yöntemleri. <u>Süleyman Demirel Üniversitesi</u> <u>Uluslarası Teknolojik Bilimler Dergisi</u>, 4,2 (2012) 17-29.
- 9. Önder, M.Ü., Polieterlerin Katı-Sıvı Faz Değişim Yoluyla Isıl Enerji Depolama Malzemesi Olarak Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, GOÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2011.
- Ibrahim, N.I., Sulaiman, F.A., Rahman, S., Yilbas, B.S., and Sahin, A.Z., Heat Transfer Enhancement of Phase Change Materials For Thermal Energy Storage Applications: A Critical Review, <u>Renewable and Sustainable Energy Reviews</u>, 74 (2017) 26-50.
- http://www.yelizkonuklu.com/?p=69 Termal Enerji Depolama Yöntemleri. 11 Şubat 2015.
- 12. Koşan, M. ve Aktaş, M., Faz Değiştiren Malzemelerle Termal Enerji Depolayan Bir Isı Değiştiricisinin Sayısal Analizi, <u>Politeknik Dergisi</u>, 21,2 (2018) 403-409.

- Rathod, M.K., and Banerjee, J., Thermal Stability Of Phase Change Materials Used in Latent Heat Energy Storage Systems: A Review, <u>Renewable and Sustainable Energy</u> <u>Reviews</u>, 18 (2013) 246-258.
- Fang, D., Sun, Z., Li, Y., and Cheng, X., Preparation, Microstructure and Thermal Properties Of Mg—Bi Alloys As Phase Change Materials For Thermal Energy Storage, <u>Applied Thermal Engineering</u>, 92 (2016) 187-193.
- 15. Mert, M.S., Sert, M., ve Mert, H.H., Isıl Enerji Depolama Sistemleri için Organik Faz Değiştiren Maddelerin Mevcut Durumu Üzerine Bir İnceleme, <u>Mühendislik Bilimleri</u> ve <u>Tasarım Dergisi</u>, 6,1 (2018) 161-174.
- 16. Aydın, A.A., Faz Değişim Malzemeleri ve Isı Enerjisinin Depolanması, Kısaltılmış Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- 17. Paris, J., Falardeau, M., and Villeneuve, C. Thermal Storage By Latent Heat: A Viable Option For Energy Conservation in Buildings. <u>Energy Sources</u>, 15 (1993) 85–93.
- 18. Sarı, A., and Kaygusuz, K., Thermal Energy Storage System Using Stearic Acid As A Phase Change Material, <u>Solar Energy</u>, 71 (2001) 365-371.
- 19. Kenisarin, M., and Mahkamov, K., Solar Energy Storage Using Phase Change Materials, <u>Renewable and Sustainable Energy Reviews.</u>, 11 (2007) 1913-1965.
- 20. Feldman, D., and Shapiro, M. M., Fatty Acids and Their Mixtures As Phase Change Materials For Thermal Energy Storage, <u>Solar Energy Materials</u>, 18 (1989) 201-216.
- 21. Fleischer, A.S., Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications, Springer, Villanova, PA, USA, 2015
- 22. Karaipekli, A., Yağ Asidi Ötektik Karışımları/Yapı Malzemeleri Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isıl Enerji Depolama Performanslarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, GOÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 2010.
- 23. Kenisarin, M. M., Thermophysical Properties of Some Organic Phase Change Materials for Latent Heat Storage. A Review, <u>Solar Energy</u>, 107 (2014.) 553–575.
- Sarı, A., Biçer, A., and Karaipekli, A., Synthesis, Characterization, Thermal Properties of A Series of Stearic Acid Esters As Novel Solid–Liquid Phase Change Materials, <u>Mater. Lett.</u> 63,13–14 (2009) 1213–1216.
- 25. Sarı, A., Biçer, A., Karaipekli, A., Alkan, C., and Karadağ, A., Synthesis, Thermal Energy Storage Properties and Thermal Reliability of Some Fatty Acid Esters with Glycerol as Novel Solid-Liquid Phase Change Materials, Sol. Energ. Mater. Sol. C 94,10 (2010) 1711–1715.
- 26. Sarı, A., and Biçer, A., Thermal Energy Storage Properties and Thermal Reliability of Some Fatty Acid Esters/Building Material Composites As Novel Form-Stable PCMs, <u>Solar Energy Materials and Solar Cells</u>, 101 (2012) 114-122.

- 27. Aydın, A.A., and Toprakçı, G., Synthesis and Characterization of New Organic Phase Change Materials (PCMs): Diesters Of Suberic Acid, <u>Solar Energy Materials and Solar Cells</u>, 220 (2014) 110822.
- 28. Karaipekli, A., and Sarı, A., Preparation and Characterization of Fatty Acid Ester/Building Material Composites for Thermal Energy Storage in Buildings, <u>Energy</u> and Buildings, 43 (2011) 1952-1959.
- 29. Liston, L.C., Farnam, Y., Krafcik, M., Weiss, J., Erk, K., and Tao, B.Y., Binary mixtures of Fatty Acid Methyl Esters as Phase Change Materials for low temperature applications, Applied Thermal Engineering, 96 (2016) 501-507.
- Philip, N., Veerakumar, C., and Sreekumar, A., Lauryl Alcohol and Stearyl Alcohol Eutectic For Cold Thermal Energy Storage in Buildings: Preparation, Thermophysical Studies and Performance Analysis, Journal of Energy Storage, 31 (2020) 101600.
- Zhu, C., Lin, Y., and Fang, G., Preparation and Thermal Properties of Microencapsulated Stearyl Alcohol with Silicon Dioxide Shell As Thermal Energy Storage Materials, <u>Applied Thermal Engineering</u>, 169 (2020) 114943.
- Huang, X., Alva, G., Liu, L., and Fang, G., Microstructure and Thermal Properties of Cetyl Alcohol/High Density Polyethylene Composite Phase Change Materials with Carbon Fiber As Shape-Stabilized Thermal Storage Materials, <u>Applied Energy</u>, 200 (2017) 19-27.
- Li, M., Chen, M., Wu, Z., and Liu, J., Carbon Nanotube Grafted with Polyalcohol and Its Influence On The Thermal Conductivity Of Phase Change Material, <u>Energy</u> <u>Conversion and Management</u>, 83 (2014) 325-329.
- Sharma, R.K., Sarı, A., Hekimoğlu, G., Zahir, H., and Tyagi, V.V., Effects of Thermal Cycling Operation on Solar Thermal Energy Storage, Morphology, Chemical/Crystalline Structure, and Thermal Degradation Properties of Some Fatty Alcohols as Organic PCMs, <u>Energy Fuels</u>, 34 (2020) 9011-9019.
- Darzi, M.E., Golestaneh, S.I., Kamali, M., and Karimi, G., Thermal And Electrical Performance Analysis of Co-Electrospunelectrosprayed PCM Nanofiber Composites in The Presence of Graphene and Carbon Fiber Powder, <u>Renewable Energy</u>, 135 (2019) 719-728.
- Ramirez, B.M.L.G., Glorieux, C., Martinez, E.S.M., and Cuautle, J.J.A.F., Tuning of Thermal Properties of Sodium Acetate Trihydrate by Blending with Polymer and Silver Nanoparticles, <u>Applied Thermal Engineering</u>, 62 (2014) 838-844.
- Sundararajan, S., Samui, A.B., and Kulkarni, P.S., Shape-Stabilized Poly(Ethylene Glycol) (PEG)-Cellulose Acetate Blend Preparation with Superior PEG Loading Via Microwave-Assisted Blending, <u>Solar Energy</u>, 144 (2017) 32–39.
- 38. Fauster K.R., and Feuchter, M., Thermo-physical Characteristics, Mechanical Performance and Long-term stability of igh temperature Latent Heat Storages Based on Paraffin polymer compounds, <u>Thermochimica Acta</u>, 663 (2018) 34–45.
- 39. Gök, Ö., Alkan, C., and Konuklu, Y., Developing a poly(ethylene glycol)/Cellulose Phase Change Reactive Composite for Cooling Application, <u>Solar Energy Materials</u> and <u>Solar Cells</u>, 191 (2019) 345–349.
- 40. Huang, X., Guo, J., Gong, Y., Li, S., Mu, S., and Zhang, S., In-Situ Preparation of A Shape Stable Phase Change Material, <u>Renewable Energy</u>, 108 (2017) 244-249.
- Wang, Z., Situ, W., Li, X., Zhang, G., Huang, Z., Yuan, W., Yang, C., and Yang, C., Novel Shape Stabilized Phase Change Material Based On Epoxy Matrix with Ultrahigh Cycle Life For Thermal Energy Storage, <u>Applied Thermal Engineering</u>, 123 (2017) 1006–1012.
- 42. Alkan, C., Günther, E., Hiebler, S., and Himpel, M., Complexing Blends Of Polyacrylic Acid-Polyethylene Glycol And Poly(Ethylene-Co-Acrylic Acid)-Polyethylene Glycol As Shape Stabilized Phase Change Materials, <u>Energy Conversion</u> <u>and Management</u>, 64 (2012) 364-370.
- 43. Kee, S.Y., Munusamy, Y., Ong, K.S., Metselaar, H.S.C., Chee, S.Y., and Lai, K.C., Thermal Performance Study of Composite Phase Change Material with Polyacrylic and Conformal Coating, <u>Materials</u>, 10,8 (2017) 873.
- 44. Alkan, C., and Sarı, A., Fatty Acid/Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Blends As Form-Stable Phase Change Materials For Latent Heat Thermal Energy Storage, <u>Solar</u> <u>Energy</u>, 82 (2008) 118-124.
- 45. Wong, J.L.O., Munusamy, Y., Yu, G.Q., Kee, S.Y., and Seng, O.K., Performance of Form-Stable Myristic Acid/Polymethyl methacrylate Composite Phase-Change Material Coated with Nitrile Butadiene Rubber/Polyacrylic Acid Layered Coatings, Journal of Applied Polymer Science, 137 (2020) 48642.
- Cai, Y., Zong, X., Zhang, J., Du, J., Dong, Z., Wei, Q., Zhao, Y., Chen, Q., and Fong, H., The improvement Of Thermal Stability and Conductivity Via incorporation of Carbon Nanofibers into Electrospun Ultrafine Composite Fibers Of Lauric Acid/Polyamide 6 Phase Change Materials For Thermal Energy Storage, <u>International</u> <u>Journal of Green Energy</u>, 11 (2014) 861–875.
- 47. Chen, C., Wang, L., and Huang, Y., A Novel Shape-Stabilized PCM: Electrospun Ultrafine Fibers Based On Lauric Acid/Polyethylene Terephthalate Composite, <u>Materials Letters</u>, 62 (2008) 3515–3517.
- 48. Elgafy, A., and Lafdi, K., Effect Of Carbon Nanofiber Additives On Thermal Behavior Of Phase Change Materials, <u>Carbon</u>, 43, 15 (2005) 3067–3074.

- 49. Cui, Y., Liu, C., Hu, S., and Yu, X., The Experimental Exploration of Carbon Nanofiber and Carbon Nanotube Additives On Thermal Behavior of Phase Change Materials, <u>Solar Energy Materials & Solar Cells</u>, 95 (2011) 1208–1212.
- Yu, Z.T., Fang, X., Fan, L.W., Wang, X., Xiao, Y.Q., Zeng, Y., Xu, X., Hu, Y.C., and Cen, K.F., Increased Thermal Conductivity Of Liquid Paraffin-Based Suspensions in The Presence Of Carbon Nano-Additives Of Various Sizes And Shapes, <u>Carbon</u>, 53 (2013) 277–285.
- 51. Karaipekli, A., Sarı, A., and Kaygusuz, K., Thermal Conductivity Improvement Of Stearic Acid Using Expanded Graphite And Carbon Fiber For Energy Storage Applications, <u>Renewable Energy</u>, 32 (2007) 2201–2210.
- Jiang, Z., Ouyang, T., Yang, Y., Chen, L., Fan, X., Chen, Y., Li, W., and Fei, Y., Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials with Form-Stable Carbon Bonded Carbon Fiber Network, <u>Materials And Design</u>, 143 (2018) 177–184.
- Darzi, M.E., Golestaneh, S.I., Kamali, M., and Karimi, G., Thermal and Electrical Performance Analysis Of Co-Electrospunelectrosprayed PCM Nanofiber Composites in The Presence Of Graphene And Carbon Fiber Powder, <u>Renewable Energy</u>, 135 (2019) 719-728.
- 54. He, L., Wang, H., Yang, F., and Zhu, H., Preparation and Properties of Polyethylene Glycol/Unsaturated Polyester Resin/Graphene Nanoplates Composites As Form Stable Phase Change Materials, <u>Thermochimica Acta</u>, 665 (2018) 43–52.
- 55. Lin, Y., Zhu, C., Alva, G., and Fang, G., Palmitic Acid/Polyvinyl Butyral/Expanded Graphite Composites As Form Stable Phase Change Materials For Solar Thermal Energy Storage, <u>Applied Energy</u>, 228 (2018) 1801–1809.
- Tian, B., Yang, W., Luo, L., Wang, J., Zhang, K., Fan, J., Wu, J., and Xing, T., Synergistic Enhancement of Thermal Conductivity For Expanded Graphite and Carbon Fiber in Paraffin/EVA Form-Stable Phase Change Materials, <u>Solar Energy</u>, 127 (2016) 48–55.
- 57. Wu, W., Wu, W., and Wang, S., Form-Stable and Thermally Induced Flexible Composite Phase Change Material For Thermal Energy Storage and Thermal Management Applications, <u>Applied Energy</u>, 236 (2019) 10–21.
- Silakhori, M., Fauzi, H., Mahmoudian, M.R., Metselaar, H.S.C., Mahlia, T.M.I., and Khanlou, H.M., Preparation and Thermal Properties Of Form-Stable Phase Change Materials Composed Of Palmitic Acid/Polypyrrole/Graphene Nanoplatelets, <u>Energy</u> and <u>Buildings</u>, 99 (2015) 189-195.
- Tang, Y., Jia, Y., Alva, G., Huang, X., and Fang, G., Synthesis, Characterization and Properties Of Palmitic Acid/High Density Polyethylene/Graphene Nanoplatelets Composites As Form-Stable Phase Change Materials, <u>Solar Energy Materials and</u> <u>Solar Cells</u>. 155 (2016) 421-429.

- 60. He, L., Wang, H., Yang, F., and Zhu, H., Preparation and Properties Of Polyethylene Glycol/Unsaturated Polyester Resin/Graphene Nanoplates Composites As Form-Stable Phase Change Materials, <u>Thermochimica Acta</u>, 665 (2018) 43-52.
- Zeng, J.L., Zheng, S.H., Yu, S.B., Zhu, F.R., Gan, J., Zhu, L., Xiao, Z.L., Zhu, X.Y., Zhu, Z., Sun, L.X., and Cao, Z., Preparation and Thermal Properties Of Palmitic Acid/Polyaniline/Exfoliated Graphite Nanoplatelets Form-Stable Phase Change Materials, <u>Applied Energy</u>, 115 (2014) 603-609.
- Tang, Y., Lin, Y., Jia, Y., and Fang, G., Improved Thermal Properties of Stearyl Alcohol/High Density Polyethylene/Expanded Graphite Composite Phase Change Materials for Building Thermal Energy Storage, <u>Energy and Buildings</u>, 153 (2017) 41 - 49.
- 63. Tang, Y., Su, D., Huang, X., Alva, G., Liu, L., and Fang, G., Synthesis and Thermal Properties of the MA/HDPE Composites with Nano-Additives as Form-Stable PCM with Improved Thermal Conductivity, <u>Applied Energy</u>, 180 (2016) 116-129.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğretim ve lise öğrenimini Trabzon'un Şalpazarı ilçesinde tamamladı. 2012 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden 2016 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisi olarak mezun oldu. 2017 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı.

KARABAYIR, İngilizce bilmektedir.