



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ISIL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN KOMPOZİT FAZ DEĞİŞİM
MADDELERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zehra TÜRKOĞLU
185107006**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği (Tezli) Yüksek Lisans Programı**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hatice Hande MERT

MAYIS 2021



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ISIL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN KOMPOZİT FAZ DEĞİŞİM
MADDELERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Zehra TÜRKOĞLU
185107006**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği (Tezli) Yüksek Lisans Programı**

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Hatice Hande MERT

MAYIS 2021

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim süresince tez konumun belirlenmesinden son anına kadar her türlü sorunun aşılmasında yardımcı olan, hiçbir şekilde desteğini esirgemeyen, hoşgörüsü, engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle kariyerime bilimsel ışık tutan çok değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. H. Hande MERT'e bana duymuş olduğu güvene minnettar olarak teşekkür ve suygılarımı sunarım.

Bu yüksek lisans tez çalışmasını destekleyen, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (*Bap Proje No: 2020/YL/0005*) teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında bilgi birikim ve tecrübesiyle beni destekleyen değerli hocam Doç. Dr. M. Selçuk MERT'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bana olan güvenlerini her daim hissettiren, eğitim öğretim hayatım süresince sunmuş oldukları maddi-manevi desteği ve anlayışı ile yanımda olan CANIM AİLEME,

Son olarak, varlığıyla hayattaki en büyük destekçim olan sevgili eşim İ. Egemen TÜRKOĞLU'na en zor günlerimde dahi beni her zaman cesaretlendirerek göstermiş olduğu anlayış, sabır, sevgisi ile yanımda olduğu için sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2021

Zehra TÜRKOĞLU
Kimya ve Süreç Mühendisi



KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1 Termal Enerji Depolama	7
2.1.1 Duyulur Isı Depolama	9
2.1.2 Gizli Isı Depolama	10
2.2 Faz Değişim Maddeleri	11
2.2.1 Faz Değişim Maddelerinin Sınıflandırılması	14
2.2.1.1 Organik faz değişim maddesi	14
2.2.1.2 İnorganik faz değişim maddesi.....	15
2.2.1.3 Ötektik faz değişim maddesi	15
2.2.2 Kompozit Faz Değişim Maddeleri	16
2.3 Selüloz Temelli Kompozit Malzemeler	18
2.4 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlardan Hazırlanan Gözenekli Polimerler	20
3. MATERYAL ve METOT	23
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.2 Deneysel Yöntem.....	23
3.2.1 Selüloz Esaslı Nanodolguların Modifikasyonu.....	23
3.2.1.1 Selüloz Nanokristal (SNK) malzemesinin STAB ile dondurarak şablonlama prosesi kullanılarak modifikasyonu	24
3.2.1.2 Selüloz Nanofibril (SNF) malzemesinin STAB ile dondurarak şablonlama prosesi kullanılarak modifikasyonu	24
3.2.2 Modifiye Edilmiş Selüloz Nanokristal (SNK) ve Selüloz Nanofibril (SNF) Köpük Malzemelerinin Karakterizasyonu.....	25
3.2.3 Modifiye Edilmiş Selüloz Nanofibril İskelete Sahip Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Üretilmesi.....	26
3.2.4. Modifiye Edilmiş Selüloz Nanofibril İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Karakterizasyonu.....	26
3.2.5 STAB-SNK Dolgu Katkılı PoliHIPE Kompozitlerinin Sentezi ve Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin Üretilmesi.....	27
3.2.5.1 Saf PoliHIPE ve STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozitlerinin hazırlanması	27
3.2.5.2 Sentezlenen saf PoliHIPE ve PoliHIPE kompozitlerin karakterizasyonu.....	28
3.2.5.3 STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozit iskelete sahip parafin esaslı kompozit faz değişim maddelerinin üretilmesi	30
3.2.5.4 STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozit iskelete sahip parafin esaslı kompozit faz değişim maddesinin karakterizasyonu	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33



4.1 STAB ile Modifiye Edilmiş Selüloz Nanofibril (STAB-SNF) İskelete Sahip Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Üretilmesi	33
4.1.1 STAB ile Modifiye Edilmiş SNF Köpük Destek Malzemesinin Karakterizasyonu.....	33
4.1.2 (STAB-SNF) İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi	36
4.1.3 (STAB-SNF) İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Kimyasal Yapısının ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi	38
4.1.4 (STAB-SNF) İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Sızdırma Testi	39
4.2 STAB-SNK Dolgu Katkılı PoliHIPE Kompozit İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin Üretilmesi	40
4.2.1 STAB ile Modifiye Edilmiş SNK Dolgu Malzemesinin Karakterizasyonu..	40
4.2.2 Üretilen Saf PoliHIPE ve STAB-SNK Dolgu Katkılı Polihipe Kompozitlerinin Karakterizasyonu	43
4.2.2.1 Morfolojik özelliklerin karakterizasyonu	43
4.2.2.2 Isıl özelliklerin karakterizasyonu	45
4.2.2.3 Mekanik özellikler.....	48
4.2.3 STAB-SNK Dolgu Katkılı PoliHIPE Kompozit İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi	49
4.2.4 STAB-SNK Dolgu Katkılı PoliHIPE Kompozit İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin Morfolojik ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	51
5. SONUÇLAR.....	53
KAYNAKLAR	57



KISALTMALAR

AIBN	: Azobisisobütironitril
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
SNK	: Selüloz Nano Kristal
SNF	: Selüloz Nano Fibril
STAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DVB	: Divinilbenzen
FDM	: Faz Değişim Maddesi
HIPE	: Yüksek İç Fazlı Emülsiyon (High Internal Phase Emulsion)
O/W	: Su-içinde-yağ (Oil-in-water)
PoliHIPE	: Poli(Yüksek İç Fazlı Emülsiyon) (Poly(High Internal Phase Emulsion))
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
St	: Stiren
TGA	: Isıl Gravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
W/O	: Yağ-içinde-su (Water-in-Oil)



Çizelge 2.1 : Faz değişim özelliği gösteren çeşitli malzemelerin erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri aralıkları [39].	13
Çizelge 2.2 : FDM seçiminde dikkate alınacak kriterler [27].	13
Çizelge 3.1 : Üretilen Kompozit FDMlerin bileşimleri.	26
Çizelge 4.1: SNF ve STAB-SNF destek malzemesine ait BET yüzey alanı ölçümleri	35
Çizelge 4.2 : n-HD ve hazırlanan şekilce kararlı kompozit FDMlerin DSC ölçümlerinden elde edilen ısı verileri.	37
Çizelge 4.3 : SNK dolguların modifikasyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanı ölçüm değerleri.	43
Çizelge 4.4 : Saf poliHIPE ve STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozitlerin spesifik yüzey alanı değerleri.	45
Çizelge 4.5 : Saf haldeki poliHIPE matris ve STAB-SNK dolgusunu içeren gözenekli kompozitlerinin TGA sonuçları.	48
Çizelge 4.6 : Seri halde üretilen poliHIPE destek materyallerinin basma modülü sonuçları.	49
Çizelge 4.7 : n-HD ve PHPC1.0-HD kompozit FDM'nin DSC analizi sonucu elde edilen ısı özellikleri.....	51



Şekil 2.1 : Farklı termal enerji depolama türleri [1].....	9
Şekil 2.2 : Nanoselüloz bazlı aerjel ve köpüklerin farklı proseslerle elde edilme yöntemlerinin şematik gösterimi [13]	19
Şekil 3.1 : Dondurarak şablonlama prosesi hazırlanan dolgu görüntüleri: (a) STAB-SNK ve (b) STAB-SNF.....	25
Şekil 3.2 : Sentezlenen PoliHIPE kompozitlere ait görüntüler.	28
Şekil 3.3 : STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozit iskelete sahip şekilce kararlı parafin esaslı kompozit FDM'e ait üretim aşamaları.	30
Şekil 4.1 : Selüloz esaslı nanofibrillerin SEM görüntüleri: (a)-(b) modifikasyon öncesi selüloz nanofibriller (SNF), (c)-(d) STAB ajanı ile modifiye edilmiş selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF).....	34
Şekil 4.2 : Selüloz nanofibrillerin (SNF) ve üretilen selüloz nanofibril köpüğün (STAB-SNF) FT-IR spektrumları.	35
Şekil 4.3 : n-HD ve şekilce kararlı kompozit FDMlerin DSC soğutma ve ısıtma eğrileri.....	37
Şekil 4.4 : n-HD, STAB-SNF ve HD-SNF5 kompozitinin FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 4.5 : (a) Selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) destek materyali ve (b) HD-SNF5 kompozit FDM'e ait POM görüntüleri.	39
Şekil 4.6 : HD-SNF5 kompozit FDM'in sızdırma testi görüntüleri.	40
Şekil 4.7 : Düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri: (a)-(b) Modifikasyon öncesi selüloz nanokristaller (SNK), (c)-(d) STAB ajanı ile modifiye edilmiş selüloz nanokristaller (STAB-SNK).	41
Şekil 4.8 : Selüloz nanokristallerin (SNK) ve modifikasyon işlemi sonrası elde edilen selüloz nanokristallerin (STAB-SNK) FT-IR spektrumları.	42
Şekil 4.9 : (a) PHPC0 (b) PHPC0,5 (c) PHPC0,75 (d) PHPC1.0 dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.10 : (a) Saf poliHIPE ve STAB-SNK dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları, (b) Saf poliHIPE ve STAB-SNK dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.....	47
Şekil 4.11 : Seri halde üretilen poliHIPE gözenekli kompozitlerinin basma modülü ölçümleri.....	48
Şekil 4.12 : (a) n-HD ve (b) PHPC1.0-HD kompozit FDM'e ait DSC soğutma ve ısıtma eğrileri.....	50
Şekil 4.13 : n-HD, PHPC1.0 ve PHPC1.0-HD kompozitinin FT-IR spektrumları...	52
Şekil 4.14 : (a) PHPC1.0 destek materyali ve (b) PHPC1.0-HD kompozit FDM'e ait POM görüntüleri.	52



ISIL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN KOMPOZİT FAZ DEĞİŞİM MADDELERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Faz Değişim Maddeleri (FDMler), gizli ısı enerjisinin depolanması için kullanılan, sabit sıcaklıkta faz değiştirmek suretiyle ortamdaki ısıyı alarak ya da ortama salarak ısı konforun sürekliliğini sağlayan yeni nesil akıllı malzemelerdir. Bu tez çalışmasında, ısı enerjisi depolama uygulamaları için modifiye edilmiş selüloz nanokristal (SNK) ve selüloz nanofibril (SNF) dolgular içeren parafin esaslı şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddeler üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

İlk olarak selüloz temelli nanomalzemeler setil trimetil amonyum bromür (STAB) varlığında dondurarak şablonlama yöntemiyle modifiye edilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde modifiye edilmiş SNF iskelete sahip n-hekzadekan (n-HD) esaslı kompozit FDMler üretilmiştir. Analizler sonucunda %50 STAB-SNF -%50 n-HD bileşimine sahip FDM kompozitinin, en yüksek FDM içeriğine (%26,05) sahip olduğu görülmüş ve bu kompozitin gizli ısı değeri ve pik erime sıcaklığı sırasıyla 54,7 J/g ve 20,54 °C olarak ölçülmüştür. Ayrıca üretilen kompozit malzeme yüksek sıcaklıkta herhangi bir sızıntı göstermemiş ve şekilce kararlılığını korumuştur.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, farklı miktarlarda modifiye edilmiş selüloz nanokristaller içeren hiyerarşik gözenekli yapıda karbon bazlı şablonlar sentezlenmiştir. Dolgu artışının gözenek morfolojisinde düzelme sağladığı, en iyi morfolojiye sahip kompozitin PHPC1.0 destek malzemesinin olduğu görülmüştür. Dolgu içermeyen gözenekli şablona kıyasla %1.0 oranında dolgu içeren PHPC1.0 kompozitinin en yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu bulunmuştur. En yüksek basma modülü değerleri sırasıyla PHPC0.75 ve PHPC1.0 destek malzemelerine aittir. Elde edilen gözenekli şablonlar içinden seçilen PHPC1.0, n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM'lerin üretilmesinde kompozit matrisi olarak kullanılmıştır. Üretilen PHPC1.0 kompozit FDM'nin faz geçiş sıcaklığı $T_{pik-erime} = 22,7$ °C, ısı enerjisi depolama kapasitesi $\Delta H_{erime} = 117$ J/g olarak belirlenmiş ve n-hekzadekan içeriği %55,71 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Faz değişim maddesi, kompozit malzeme, ısı enerjisi depolama, selüloz nanofibril (SNF), selüloz nanokristal (SNK).



PREPARATION OF COMPOSITE PHASE CHANGE MATERIALS FOR THERMAL ENERGY STORAGE SYSTEMS AND DETERMINATION OF THEIR PROPERTIES

ABSTRACT

Phase Change Materials (PCMs) are new generation smart materials used for the storage of latent thermal energy during phase change at constant temperature by taking the heat in the environment or releasing it to the environment, allowing the continuity of thermal comfort. In this thesis study, paraffin-based shape-stabilized composite phase change materials containing modified cellulose nanocrystal (CNC) and cellulose nanofibril (CNF) fillers for thermal energy storage applications were produced and characterized.

Firstly, cellulose-based nanomaterials were modified by ice-templating method in the presence of cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). In the first part of the study, n-hexadecane (n-HD) -based composite PCMs with modified CNF skeleton were produced. As a result of the analyzes performed, the PCM composite with 50% CTAB-CNF - 50% n-HD composition has the highest PCM content (26.05%), while the latent heat value and peak melting temperature of this composite are found to be 54.7 J/g and 20.54 °C, respectively. In addition, the composite material produced did not show any leakage at high temperatures and remained stable in shape.

In the second part of the study, hierarchical porous carbon-based templates containing different amounts of modified cellulose nanocrystals were synthesized. It was observed that the increase in amount of filler improved the pore morphology and the composite with the best morphology was the PHPC1.0 support material. The PHPC1.0 composite with 1.0% filler was found to have the highest thermal stability compared to the porous template without filler. The highest compression modulus values belong to PHPC0.75 and PHPC1.0 support materials, respectively. PHPC1.0 selected among the porous templates obtained was used as a composite matrix in the production of composite PCMs containing n-hexadecane. The phase transition temperature and thermal energy storage capacity of PHPC1.0 composite PCM were determined as $T_{\text{peak-melting}} = 22.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\Delta H_{\text{melting}} = 117 \text{ J / g}$, respectively and n-hexadecane content was calculated as 55.71%.

Keywords: Phase change material, composite material, thermal energy storage, cellulose nanofibril (CNF), cellulose nanocrystal (CNC).



1. GİRİŞ

Dünyadaki hızlı nüfus artışı, sanayideki gelişmeler, hızlı kentleşme ve teknolojik ilerlemelerin neden olduğu enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Buna bağlı olarak enerji arz-talebi arasındaki dengeyi sürdürmek ve enerji tasarrufu sağlamak için enerjinin verimli şekilde depolanmasının, uygun proseslerle dönüştürülmesinin ve mevcut enerji kaynaklarının korunmasının önemi açıkça ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler bu konuyla ilgili araştırmalara önemli bütçeler ayırmaya başlamıştır. Ayrıca tüm dünyada önemli bir sorun olan küresel ısınmayı tetikleyen başlıca sektörün enerji sektörü olduğu bilinmektedir. Son yıllarda fosil kaynaklı yakıtların kullanımındaki artışa bağlı olarak sera gazı emisyonlarının miktarlarında önemli artışlar görülmektedir. Tüm bu sebeplerden ötürü, tüm dünyada her geçen gün artan enerji ihtiyacının karşılanması için alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması ve enerjinin verimli kullanılması oldukça önemli hale gelmiştir. Bu amaçla, son yıllarda yapılan araştırmalar yeni nesil enerji depolama malzemelerinin bulunması üzerine yoğunlaşmıştır. Faz değiştiren maddeler (FDM), sahip oldukları yüksek gizli ısı değerleri ve enerji depolama yoğunlukları ile gizli ısı enerjinin depolanmasında ve ısı yönetim sistemlerinde sıklıkla tercih edilen ve son yıllarda artan bir ilgiye sahip olan fonksiyonel malzemelerdir. Genel olarak faz değiştiren maddeler (FDM) ortamdaki ısı enerjisini belirli sıcaklık aralığında gizli ısı enerjisi olarak depolayan ve termodinamik durumla alakalı olarak (örn. katı, sıvı, gaz) fiziksel özelliğini içgüdüsel şekilde geri döndürülebilen malzemelerdir. Bu malzemeler, erimeleri esnasında büyük miktarda ısıyı depolarken, katılaşma süreci esnasında ise bu ısının salınmasına izin verirler. Bu depolama, ısı, mekanik, kimyasal ve manyetik gibi farklı enerji biçimleri arasındaki enerji dönüşümlerine ait termodinamik yasaları esas alır [1].

FDMler ısı enerjinin gizli ısı olarak depolanabilmesine olanak tanıyan sahip oldukları yüksek gizli ısı depolama kapasiteleriyle oldukça geniş bir yelpazedeki ısı enerji depolama uygulamalarında kullanılabilen fonksiyonel malzemeler olarak tanımlanabilirler. Bu malzemelerin sıcaklığı enerji depolama süresince neredeyse sabit kaldığından özellikle sabit sıcaklıktaki ısı enerjisi depolama ve geri kazanım uygulamaları için tercih edilmektedirler. Faz değişim maddeleri yoluyla ısı enerjinin depolanması ve bu maddelerin tekstil malzemelerinde, gıdalarda, medikal ve elektronik cihazlarda, binalarda ısı kontrolün sağlanması amacıyla kullanım

potansiyelinin bulunması bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Dolayısıyla son yıllarda gerçekleştirilen gizli ısı enerjisi depolama ile ilgili bilimsel araştırmalar, bu maddelerin kapsülasyonu, ısı kararlılıklarının iyileştirilmesi, sızdırma probleminin engellenmesi, ısı iletkenliğinin artırılması ve uygulandığı alanda verimin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır [2,3,4].

Organik faz değişim maddeleri sınıfında yer alan *parafinler* diğer adıyla *alkanlar*, yüksek gizli ısı depolama kapasiteleri, üstün faz değişim performansları, ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla ön plana çıkmaktadır. Bu malzemeler, faz değişim süreci esnasında katı halden sıvı hale geçiş yaparlar. Ancak, bu malzemelerin ısı enerji depolama sistemlerinde doğrudan kullanılmaları faz değişimi esnasında büyük hacim değişimi göstermeleri ve olası sızdırma sorunu nedeniyle uygun değildir. Bu sorunların üstesinden gelmek için bu malzemeler nano/mikro ya da makro boyutta kapsülasyon işlemine tabi tutulmakta ya da uygun gözenekli bir yapıya hapsedilmek suretiyle kompozit FDMler üretilmektedir. Kompozit malzemenin hazırlanması, katı bir FDM ve bunu faz değişimi esnasında yapı içinde sabit tutabilen gözenekli bir matris kullanılması prensibine dayanmaktadır [5,6]. Gözenekli yapı sayesinde, FDM'nin erime sıcaklığının üstünde bile sıvı sızıntısı olmadan yapıda tutulması sağlanmaktadır. Erime veya donma işlemleri sırasında faz değişim özelliği olan madde gizli ısıyı depolar veya serbest bırakır, destek malzemesi ise erimiş fazın sızmasını önleyerek tüm sistemin katı halde kalmasını sağlar [7]. FDM'lerin şekilce kararlılığının sağlanması için birçok destek malzemesi kullanılmaktadır. Bu amaçla, metal köpükler, genişletilmiş grafit, karbon nanotüpler, kil mineralleri gibi çok çeşitli gözenekli malzemeler tercih edilmektedir [8,9].

Isı konfor sıcaklığının mevcut ihtiyacı karşılayabilmesi için bina ısıtma/soğutma uygulamalarında kullanılacak faz değişim maddelerinin sıcaklık aralığının 18 ile 30 °C arasında olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra dikkate alınması gereken konulardan biri ise enerji korunumuna yönelik uygulamalar için malzemelerinin tutuşabilirlik özellikleridir.

Düşük sıcaklık uygulamalı enerji depolama sistemleri için kullanılan ve faz değişim özelliği gösteren n-hekzadekan 25 °C civarında erime sıcaklığı olan uzun zincirli, $C_{16}H_{34}$ formülüne sahip parafindir [10,11]. Nanoselülozlar ise (selüloz nanokristaller veya selüloz nanofibriller) yüksek mukavemetiyle birlikte düşük yoğunluklu ve

ayarlanabilir yüzey kimyasına sahip olan ayrıca olağanüstü bariyer özelliğiyle ahşap türevli lignoselülozik temelli malzemelerden elde edilen biyoyoumlu nanomateriyallerdir [12,13]. Enerji, ulaşım, inşaat ve biyomedikal gibi birçok mühendislik dalında önemli uygulamaları olan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen nanoselülozlar, kompozit maddelerin geliştirilmesi alanında takviye ajanı/dolgu maddesi olarak kullanılabilen oldukça önemli yere sahiptir. Nanoselülozlar, mekanik dayanımının oldukça yüksek olmasının yanı sıra alev geciktirme ve süper adsorplama özelliklerine sahip çevre dostu malzemelerdir [14,15]. Nanokompozitler, şeffaf nanoselüloz filmler, aerogeller, köpükler gibi biyotemelli mühendislik malzemelerinin uygulamalarında da oldukça sık kullanılan bu malzemeler, gözenekli köpük şeklinde de üretilebilmektedirler. Nanoselülozların düşük yoğunluk, yüksek spesifik yüzey alanı, şekil değiştirebilme, şokları absorpyabilme ve ses yalıtım özellikleri gibi üstün özellikleri de bulunmaktadır [14]. Bu özelliklerinin öne çıkmasıyla birlikte özellikle binalarda enerjinin etkin kullanımı için elverişli olduğu bilinmektedir. Ayrıca enerji depolama malzemelerinin tutuşabilirlik özelliklerinin binalarda enerjinin korunumuna yönelik çalışmalar için dikkate alınması da gereklidir.

Hidrofilik özellik gösteren nanoselülozik malzemelerin hidrofobik polimerlerle homojen bir şekilde karışımı zor olduğundan ötürü mevcut yöntemlerle modifikasyonları gereklidir [16]. Nanoselüloz yüzeyini hidrofobik hale getirmek amacıyla uzun alkil, fenil, glisidil ve dialil grupları taşıyan kuaterner amonyum katyonları kullanılabilir. Böylelikle, bu malzemelerin hidrofilikliği azaltılabilmekte, hidrofobik karakterdeki polimer matrisle uyumlu hale gelmesi sağlanmakta ve matris içinde dağılımları kolaylaştırılmaktadır [17].

Bu tez çalışmasında literatürden farklı olarak, ısı enerjisi depolama sistemlerinde kullanılmak üzere farklı yapıdaki selüloz nanodolgunlar içeren parafin esaslı kompozit faz değişim maddeleri iki ayrı yöntemle hazırlanıp karakterize edilmiştir. Tasarlanan kompozit FDMlerin uygun faz geçiş sıcaklığı ve yüksek enerji depolama kapasiteleriyle bina yapı malzemelerinde kullanım potansiyeline sahip olmalarının yanı sıra selüloz esaslı nanodolgunların katkısı sayesinde ısı kararlılık ve mekanik özelliklerde iyileşme göstermesi, sahip olduğu gözenekli yapı sayesinde de sızdırmazlık kontrolünün sağlanması amaçlanmıştır. İlk olarak selüloz esaslı nanodolgunların hidrofilikliğinin azaltılarak FDM seçimliliğinin ve gözeneklere

nüfuzunun kolaylaştırılması amacıyla kuaterner amonyum tipinde bir sürfaktan kullanılarak dondurarak şablonlama yöntemiyle selüloz nanofibril (SNF) ve selüloz nanokristaller (SNK) modifiye edilmiştir. Bu işlem ile selülozik yapının hidrofilikliği azaltılarak, parafin esaslı FDM impregnasyonunu kolaylaştıracak hidrofobik yüzey eldesi hedeflenmiştir. Elde edilen modifiye edilmiş dolguların kimyasal ve morfolojik karakterizasyonları sırasıyla Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FT-IR) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiş ve modifikasyon işleminin başarısı doğrulanmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde modifiye edilmiş selüloz nanofibril (SNF) iskelete sahip parafin esaslı kompozit faz değiştiren maddeler tek adımda impregnasyon yöntemiyle üretilmiş ve bu kompozit malzemelerin kimyasal, morfolojik ve ısı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Faz değiştiren madde olarak düşük sıcaklıklı enerji depolama uygulamalarında tercih edilen bir parafin olan n-hekzadekan seçilmiştir. Ayrıca üretilen şekilce kararlı kompozit FDMnin sızdırmazlık özelliği test edilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde ise modifiye edilmiş selüloz nanokristaller (SNK) varlığında hiyerarşik gözenekli yapıda karbon bazlı şablonlar hazırlanmıştır ve elde edilen gözenekli şablonlar FDM olarak n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM'lerin üretilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen gözenekli destek malzemelerinin morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri sırasıyla Taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA) ve basma modülü ölçümleriyle belirlenmiştir. Üretilen kompozit malzemelerden en yüksek ısı kararlılığı, en yüksek yüzey alanına, en iyi morfolojik özelliğe ve en yüksek basma modülüne sahip malzeme belirlenerek n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM üretiminde destek matrisi olarak kullanılmıştır. Kompozit malzemelerdeki nanodolgu katkısının gözenek morfolojisini iyileştirdiği ve kompozit malzemelerin ısı kararlılığına ve mekanik dayanımına pozitif katkı sağladığı görülmüştür. Tek adımda impregnasyon yöntemiyle elde edilen şekilce kararlı FDMnin kapsülasyon oranı hesaplanmış, enerji depolama kapasitesi belirlenmiştir. Impregnasyon işleminin başarısı FT-IR analizi ve polarize optik mikroskop (POM) görüntüleriyle doğrulanmıştır.

Bu tez çalışmasında üretilen selüloz temelli şekilce kararlı kompozit FDMlerin sahip oldukları faz değişim sıcaklık aralığı, ısı enerji depolama kapasiteleri, ısı kararlılıkları ve sızdırmazlık özellikleriyle yeşil mühendislik ürünü akıllı binalarda

ısı konfor sıcaklığının sürdürülmesi amacıyla gerçekleştirilebilecek enerji depolama uygulamalarında kullanılabilecekleri öngörülmektedir.





2. GENEL BİLGİLER

2.1 Termal Enerji Depolama

Günümüzde dünyanın enerji ihtiyacının büyük bölümü fosil yakıtlar tarafından sağlanmaktadır. 2016 yılında karşılanan enerji ihtiyacının %85,5'i fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğalgaz) tarafından karşılanmıştır. Dolayısıyla artan enerji ihtiyacının fosil kaynaklar dışında başka kaynaklardan karşılanması noktasında yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına ek olarak atık ısı kullanımının iyileştirilmesi önem taşımaktadır [18,19].

Avrupa Sosyal Gözlemevi (European Social Observatory – OSE) araştırmacılarından Sebastiano Sabato ve Boris Fronteddu'nun ortak yayımladığı çalışmada Avrupa birliğinin (AB) büyüme stratejisi olarak seragazi emüsyonlarını sıfıra indirmek için ekonomik model geliştirmeyi hedefleyerek binaları ve ulaşımı enerji verimli hale getirmenin önemi vurgulanmıştır. Güneş pillerinin yüksek maliyeti ve güneş ışığının alan ve zaman açısından birtakım kısıtlamaları nedeniyle güneş enerjisinin yaygın ve verimli bir şekilde kullanımı sınırlanmaktadır. Isıl enerjinin depolanması ve taşınması, güneş enerjisinin düşük maliyetle verimli bir şekilde kullanılabilmesi için umut verici bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır [20]. Enerji depolama malzemeleri geleneksel radyasyon, iletim ve taşınım ısı transfer mekanizmaları yoluyla ısıyı emen malzemelerdir [2]. Etkin enerji depolama yöntemlerinden biri olan ısı enerjisi depolama, binalar, sanayi, enerji sistemleri vb. gibi çeşitli alanlarda uygulanmaktadır. Bu amaçla son yıllarda yapılan araştırmalar yeni enerji depolama malzemelerinin bulunmasının yanısıra, yüksek enerji dönüşümü ve depolama verimliliğine sahip, düşük maliyetli aynı zamanda çevresel açıdan uyumlu sistemlerin geliştirilmesi konularına yoğunlaşmıştır [21,22].

Termal olarak enerji depolanması (TED), güneşin batışı sırasında ya da yoğun olmayan zamanlarda gerektiğinde karşılık gelen ısıyı toplayarak, depolayarak ve ardından serbest bırakarak güneş sistemlerinin performansını ve güvenilirliğini arttırmada kritik rol oynayan depolama yöntemidir [23]. Faz geçişi sırasında sabit sıcaklıkta büyük miktardaki gizli füzyon ısını emebilen veya salabilen maddeler olan faz değıştiren maddelerin (FDMlerin) termal enerji depolama (TED) ve termal yönetim (TY) gibi uygulamaları mevcuttur [24].

Termal enerji depolama sisteminde uygulama alanına bağı olarak çeşitli faz değişim maddelerini (FDM'lerini) etkin bir şekilde kullanmak için çeşitli ısıtma / soğutma stratejileri ve performans geliştirme teknikleri uygulanmaktadır. Alkanlar, yağ asitleri, tuz hidratlar gibi birçok madde faz değişim maddesi olarak enerji depolama amacıyla ısıtma-soğutma uygulamalarında kullanılmaktadır. Faz değişim maddeleri kimyasal bileşimlerine göre organik, inorganik veya ötektik karışımlar olmak üzere üç şekilde sınıflandırılmaktadır [8,25]. Isıl iletkenlik ve ısı enerji depolama özellikleri, FDM'lerin kullanımını etkileyen başlıca unsurlardır [26].

Termal enerji depolama yöntemleri duyulur ve gizli ısı depolama olarak ikiye ayrılmaktadır. Termal enerjinin gizli ısı olarak depolanması için faz değiştiren malzemelerin (FDM'lerin) kullanılması, 1973–1974 enerji krizini takiben enerjinin etkin olarak yönetimi için önemli bir unsur haline gelmiştir. Günümüzde fosil yakıtların sınırlı rezervleri ve sera gazı emisyonlarındaki artışlar enerjinin etkin kullanımını gerektirmektedir [27]. Termal enerji depolama (TED) için FDM'lerin kullanılması, birçok yerli ve endüstriyel sektörde enerji kullanımının verimliliğini artırmak için gerçekçi bir çözüm sunmaktadır. Şekil 2.1'de termal enerji depolamaya ait sınıflandırma yer almaktadır [1].

Termal enerji depolama, termal ve kimyasal depolama olmak üzere iki farklı yöntemle mümkündür. Bu enerji depolama uygulamalarında ise duyulur ısı depolama, gizli ısı depolama ve termokimyasal reaksiyon ısı depolama şeklinde enerji depolama uygulamaları mevcuttur (Şekil 2.1). Faz geçiş mekanizmasına göre sıvı faz-gaz fazı, katı faz-gaz fazı, katı-katı faz ve katı-sıvı faz olarak sınıflandırılan birçok faz değişim maddesi mevcuttur [28,29].



Şekil 2.1 : Farklı termal enerji depolama türleri [1].

2.1.1 Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolama, bir katı veya sıvının sıcaklık değişimi esnasında termal enerjinin depolanması olarak tanımlanır. Bu depolama yöntemi, malzemenin yükleme ve boşaltma işlemi sırasındaki ısı kapasitesi ve sıcaklık değişimini temel alır. Depolanan ısı miktarı, ortamın özgül ısısının, sıcaklık değişiminin ve depolama ortamının kütlesinin bir fonksiyonudur ve aşağıda verilen Denklem (1) ile hesaplanır [30]:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p dT = mC_{ap}(T_f - T_i) \quad (1)$$

Q: Depolanan ısı miktarı (J)

T_i : İlk sıcaklık (°C)

T_f : Son sıcaklık (°C)

m: Ortalama ısı depolama kütlesi (kg)

C_p : Spesifik ısı (J/kg K)

C_{ap} : T_i ve T_f arasındaki ortalama özgül ısı (J/kg.K)

2.1.2 Gizli Isı Depolama

Gizli ısı depolama (GID), termal enerjiyi depolamanın en etkili yollarından biridir. Gizli ısı depolaması, malzemelerin faz geçişi yoluyla gerçekleştirilir. Duyulur ısı depolama yönteminin aksine, gizli ısı depolama yöntemi, ısı depolamak ve salıvermek arasında daha küçük bir sıcaklık farkı olan, çok daha yüksek depolama yoğunluğu sağlayan depolama yöntemidir [31].

Araştırmacılar, yüksek gizli ısı, sıcaklık değişimi veya kimyasal reaksiyon olmaması avantajlarından dolayı gizli ısı depolamasına daha fazla önem vermişlerdir. Gizli ısı depolanmasında ısı depolama ortamı olarak, faz geçişi sırasında belli miktarda ısı enerjiyi emen FDM'ler kullanılır [26,32].

Bir GID sisteminin bir FDM ile depolama kapasitesi aşağıdaki şekilde verilmektedir [22]:

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + ma\Delta H_m + \int_{T_m}^{T_f} mC_p dT \quad (2)$$

Q: Toplam ısı kapasitesi (J)

m: Kütle (kg)

C_p: Sabit basınçta özgül ısı (J/kg K)

ΔT: Sıcaklık farkı

T_i: Başlangıç sıcaklığı (°C)

T_f: Son sıcaklık (°C)

T_m: Erime Sıcaklığı (°C)

a: Erime fraksiyonu

ΔH_m: Erime ısısı (J/g)

Faz değişim malzemelerine dayalı gizli ısı depolama sistemi, termal enerjiyi endüstriyel atık sıcaklığından depolayabilir ve genel enerji kullanım verimliliğini artırarak, endüstriyel işleme salıverebilir. Bunun yanı sıra, FDM'ler güneş enerjisi sistemlerinde, binaların ısı konforunun sağlanmasında, elektronik cihazlarda ısı yönetim gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [33].

2.2 Faz Değişim Maddeleri

Son yıllarda birçok alanda ısı enerjisinin depolanması amacıyla FDM kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir. Elektronik aletlerin soğutulması, cep telefonları, bina yalıtımları, termal enerji depolama sistemleri ve güneş enerjisi depolama sistemleri gibi alanlarda FDM kullanımı yoluyla ısı yönetiminin sağlandığı görülmektedir [34].

Birçok endüstriyel proseste termal enerji bir yan ürün olarak ortaya çıkar. Atık ısının geri kazanılması, enerji kullanım verimliliğini önemli ölçüde artırabilir ve enerji arzı ve talebi arasındaki alan ve zaman açısından uyumsuzluğu çözebilir [20].

Günümüzde endüstriyel enerjinin korunması ve depolanmasında faz değişim maddeleri yüksek depolama kapasiteleri ve enerji depolama sırasında termostatik etkileri nedeniyle dikkat çekmiştir. Gizli ısı depolama, ısı enerjisi depolama yöntemlerinden biridir. Faz değişim maddeleri önemli miktardaki ısıyı emerek ya da geri salarak ısı konfor sağlayan maddelerdir. Madde fiziksel durumunu değiştirebilir (örn. katıdan sıvıya ve tersi) ve uygun sıcaklıkta faz değişiklikleriyle gizli ısı sağlayabilir. Aynı zamanda, faz değişim maddeleri fiziksel durum değişikliklerine maruz kaldıkça, malzemenin sıcaklığı neredeyse değişmeden kalmaktadır [35,36].

Enerji depolama uygulamalarında faz değişim maddesi seçimini en uygun şekilde yapabilmek için uygulama alanına bağlı olarak dikkate alınması gereken bazı kriterler vardır. Faz değişim maddelerinin ideal olabilmesi için yüksek gizli ısıya, yüksek termal iletkenliğe, yüksek özgül ısı kapasitesine ve küçük hacim değişikliğine sahip olmaları gerekmektedir. Ayrıca aşırı derecede soğumamalı, aşındırıcı ve zehirli olmamalıdır [31,32,37].

Bu özellikleri sayesinde ısı enerjisi depolama kapasiteleri ve faz değişim sıcaklık aralıklarına bağlı olarak, güneş enerjili sistemler, binalarda enerjinin korunumu, ısı yalıtım, ısı ayarlamalı tekstil malzemeleri gibi geniş bir yelpazede yer alan ısı enerjisi depolama uygulamalarında kullanılabilmektedirler [38].

Faz Değiştiren Maddeler (FDM) elektronik aletlerden otomobil endüstrisine, binalardan ısı depolama sistemlerine kadar farklı birçok alanda enerji depolamak ve sıcaklık değişimlerini dengelemek için kullanılmaktadır [39].

FDMler mikro kapsülleme, makro kapsülleme, veya çeşitli şekil stabilizasyonu teknikleriyle uygulama alanına uygun bir yapıya dönüştürülmektedir. FDMlerin kullanıldığı birçok termal enerji depolama uygulamalar olmakla birlikte en çok aşağıdaki alanlarda tercih edilmektedirler [40]:

- Yapı malzemelerinde kullanılarak binaların ısı yükünün azaltılması,
- Fotovoltaik hücrelerin soğutulması,
- Isıl konforun sağlandığı tekstil ürünleri,
- Evlerin ısıtılması ve sıcak su temini,
- Gıda ürünleri-organ taşımacılığı,
- Medikal alanlarda ısı yönetim (örn. kan ünitelerinin istenen sıcaklıkta tutulması),
- Motorlu taşıtlarda depolama sisteminin ısı yönetimi,
- Sıcaklığa karşı hassasiyet gösteren alet/ekipmanların soğutulması,
- Seracılık faaliyetleri

Faz Değişim Maddeleri (FDM), ısı enerjisinin gizli ısı olarak depolanabilmesine olanak tanıyarak, sahip oldukları yüksek gizli ısı depolama kapasiteleriyle birçok farklı ısı enerjisi depolama uygulamalarında kullanılabilen fonksiyonel malzemelerdir. Faz değişim maddeleri genel olarak *organik*, *inorganik* ve *ötektik* olmak üzere üç başlık altında sınıflandırılır. Çizelge 2.1’de faz değişim özelliği gösteren çeşitli malzemelerin erime sıcaklıkları ve sahip oldukları gizli ısı değerleri aralıklar şeklinde sunulurken [39], Çizelge 2.2’de FDM seçiminde göz önüne alınması gereken kriterler verilmiştir [27].

Çizelge 2.1 : Faz değişim özelliği gösteren çeşitli malzemelerin erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri aralıkları [39].

Malzeme	Erime sıcaklığı (°C)	Gizli ısı (kJ/kg)
Parafin	6-76	170-269
Parafin Olmayan	8-127	86-259
Yağ Asitleri	17-102	146-242
Tuz Hidratlar	14-117	68-296
Ötektikler	15-82	95-218
Su	0	333

Çizelge 2.2 : FDM seçiminde dikkate alınacak kriterler [27].

Termal-Fiziksel Özellikler	İstenilen sıcaklık aralığında faz değiştirme sıcaklığına sahip olmalı
	Birim hacim ya da kütle başına yüksek faz değişim gizli ısısına sahip olmalı
	Isıl iletkenliği yüksek olmalı
	Düşük buhar basıncına sahip olmalı ve faz değişimi esnasında küçük hacim değişimi göstermeli
	Az hacim kaplaması için öz kütlesi yüksek olmalı
Kinetik Özellikler	Çekirdeklenme hızı büyük olmalı (sıvı fazın aşırı soğumasını önlemek için)
	Kristal büyüme hızı yüksek olmalı (ısının geri kazanımının hızlı ve verimli olması için)

Kimyasal Özellikler	Çok sayıda faz değişim döngüsünden sonra dahi kimyasal kararlılık göstermeli ve bozunmamalı
	Yapı malzemelerine karşı korozyif olmamalı
	Yanıcı, patlayıcı ve toksik olmamalı
Ekonomik Özellikler	Kolay temin edilebilir olmalı
	Düşük maliyetli olmalı

2.2.1 Faz Değişim Maddelerinin Sınıflandırılması

2.2.1.1 Organik faz değişim maddesi

Organik FDM'ler çoğunlukla düşük ve orta sıcaklıktaki enerji depolama uygulamaları için kullanılır. Üstün ısı depolama ve ısı transfer özellikleri nedeniyle yaygın olarak tavsiye edilmektedir [41]. Faz değişim sıcaklığı ve gizli ısı depolama kapasitesi teknik uygulamalar için en önemli özelliklerdir. Organik faz değişim maddeleri yüksek gizli ısı depolama kapasitelerine sahip olmaları, mükemmel faz değişim performansı göstermeleri ve ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla birçok uygulamada tercih sebebidir. Organik FDM sınıfında yer alan *parafinler (n-alkanlar)* (C_nH_{2n+2}), kapalı formülündeki doymuş alifatik hidrokarbonlardır. Bu maddeler kimyasal reaksiyon vermeyen, korozyif ve zehirli olmayan, uygun erime sıcaklıklarına sahip ve düşük maliyetli enerji depolama malzemeleri olup, bu avantajlarından ötürü birçok enerji depolama uygulamalarında kullanılmaktadır [24,42,43].

Diğer yandan, bu malzemelerin faz değişimi periyodu süresince büyük hacim değişimi gözlenmesi, düşük ısı iletkenlik sergilemeleri, tutuşabilirlik özelliğine sahip olmaları ve faz değişim prosesi boyunca görülebilecek olası sızdırma sorunu gibi uygulamada bazı sınırlamaları söz konusudur. Bu ve benzeri dezavantajların önüne geçebilmek için araştırmacılar çeşitli çalışmalar yürütmektedir [44,45].

Organik faz değişim maddelerinin faz değişimi esnasında oluşabilecek sızdırma probleminin önüne geçebilmek için mikro, nano, makro boyutta kapsüllenmesi yöntemleri kullanılmaktadır. Birçok organik FDM, yerinde (in-situ) polimerizasyon, koaservasyon, arayüzey polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve sol-jel gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak kapsüllenebilmektedir [46].

2.2.1.2 İnorganik faz değişim maddesi

İnorganik FDM'lerin çoğu yüksek sıcaklıktaki enerji depolama uygulamaları için kullanılır. İnorganik FDM'ler genelde metalde korozyona neden olurlar, süper soğuma ve düşük tersinirlik gösterirler [7]. İnorganik FDM'ler organik FDM'lere kıyasla nispeten daha düşük maliyetli olduklarından büyük ölçekli termal enerji depolama uygulamaları için oldukça avantajlıdır. Ayrıca yanıcı değildirler, daha yüksek termal enerji depolama kapasitesi ve daha büyük erime entalpisine sahiptirler. Bununla birlikte aşırı soğuma ve faz ayrımı göstermeleri bu malzemelerin dezavantajlarıdır. Bundan başka, inorganik FDM'lerin organik FDM'lere kıyasla nispeten daha iyi ısı iletkenlik sergilemelerine rağmen yine de zayıf termal iletkenliğine sahip olmaları düşük şarj-deşarj oranlarına neden olur ve genel enerji depolama verimliliğini sınırlar. Bu nedenle, inorganik FDM'lerin aşırı soğuma, faz ayrımı ve termal iletkenlik gibi başlıca sorunlarının çözülmesi gerekmektedir [47].

Tuz hidratlar ve gaz hidratlar; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kalsiyumklorür heksahidrat), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sodyumsülfat dekahidrat), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sodyumkarbonat dekahidrat) inorganik yapıdaki FDMlerdir [48].

2.2.1.3 Ötektik faz değişim maddesi

Termal enerji depolama uygulamalarında önemli olan konu kullanılan faz değişim malzemesinin termofiziksel özellikleridir. Ötektik faz değişim maddeleri olarak adlandırılan ve istenilen özellikleri birlikte içeren faz değişim maddeleri tasarlanabilmektedir. Malzemenin faz değişim diyagramından faydalanılarak ötektik noktadaki bileşenlerin bir karışımı (mol fraksiyonu) oluşturulmaktadır. Ötektik faz değişim maddeleri organik bileşenlerin, inorganik bileşenlerin veya her ikisinin bir karışımının yanı sıra organik ötektikler, inorganik ötektikler ve organik-inorganik ötektikler olarak sınıflandırılan çok sayıda materyalin ötektik karışımından oluşabilir. Bu bağlamda, iki veya daha fazla FDM'yi karıştırarak maddenin erime sıcaklığını ve

entalpisini hedeflenen TED uygulamalarına uygun hale getirmek, ötektik faz değişim maddeleri ile mümkündür. Ötektik faz değişim maddeleri, iki maddenin kristalleşmesi esnasında birbiri ile uyumlu olması halinde tek bir bileşen olarak hareket ederler ve iyi bir termal stabiliteye sahip faz değişim maddesi olarak kullanılırlar [49,50].

2.2.2 Kompozit Faz Değişim Maddeleri

Faz değişim maddelerinin termal performansını arttırmak için çeşitli kompozit malzemeler hazırlanabilmektedir. Kompozit malzemeleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan katkı maddelerine metal, metal oksitler, bazı polimerler, kil mineraller, grafit/grafenler, karbon bazlı kompozit malzemeler ve selülozlar örnek olarak verilebilir.

Kaolin kil mineralleri arasında en yaygın endüstriyel kullanımı olan $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ kimyasal bileşimine ait bir mineraldir [51]. Oktahedral kısma oksijen atomları yoluyla bağlanmış tetrahedral katmana sahip katmanlı bir silikat yapı olarak bilinmektedir. Genellikle seramik, ampul, kozmetik, diş macunu, su ve atık su arıtımında kullanılmaktadır. Özellikle metakaolin bir puzolan görevi gören ek bir çimentolu malzemedir. Buna ek olarak, bu killerin düşük maliyetli, geniş yüzey alanı, porozite, doğrudan kullanılabilirlik, kolay kullanım ve iyi uyumluluk gibi bazı avantajlı özellikleri sayesinde organik FDMler için harç, beton ve yapısal kompozitlerin üretiminde potansiyel matris oluşturmaktadır. Enerji depolama uygulamalarında kullanılan kaolin içerikli kompozit FDMler mikrokapsülleme yöntemiyle uygulanmaktadır [52].

Ling ve ark. yaptıkları bir çalışmada Stearik asit/kömür serisi kullanarak vakumda emdirme yöntemi ile kompozit FDM üretmişlerdir. Termal enerji depolama sistemleri için kullanılabilecek Stearik asit/kömür serisi kompozitinin erime ve donma sıcaklıklarını sırasıyla 53,28 °C; 52,70 °C ve gizli erime ve donma sıcaklıklarının 66,30 J/g ve 65,60 J/g olduğu bulunmuştur [53].

Diğer bir kil minerali olan perlit ise asidik bir volkanik camdır. Perlit ısı genleşme özelliği olan ve genleştiğinde çok hafif olan bir kayadır. Jieshing ve ark. stabil bir laurik asit/genleşmiş perlit kompoziti üreterek oluşan gözeneklere parafini emdirme metoduyla entegre etmişlerdir. Çalışmaları sonucunda üretilen kararlı kompozitin erime sıcaklığı ve gizli ısısını sırasıyla 43,2 °C ve 105,85 J/g olduğunu sunmuşlardır.

Yapılan dayanıklılık testi ve sızdırmazlık testi ile potansiyel enerji depolama malzemesi olduğu tespit edilmiştir [54].

Metal katkı maddeleri yüksek yoğunlukları nedeniyle FDMlerin yoğunluğunu arttırmaktadır. Termal enerji depolama sistemlerinde ısı transfer alanını arttırmak amacıyla metal parçacıklar kullanılmaktadır. Naplocha ve ark. kararlı ve kalıcı bir enerji depolama sistemi tasarlamak amacıyla ZnAl köpük esaslı poliüretanı modifiye etmişlerdir. Gözenekli yapıya parafin/ KNO_3 impregnasyonu ile ısı özelliklerini inceleyip ısıtma/soğutma işlemine tabi tutarak sistemin yüksek ısı transferini ve iyi stabilitesini doğrulamışlardır [55].

Nano gözenekli şekilce kararlı kompozit FDMler, sızıntı sorununu çözen, mükemmel kimyasal stabilite ve termal döngü stabilitesi gösteren malzemelerdir. Biyokütleden veya atık ürünlerden türetilen gözenekli karbonlu malzemeler ucuz, toksik olmayan ve oldukça emici özelliğe sahip olduğundan ideal destekleyici malzemeler olarak kullanılırlar. Mezogözenekli yapıya sahip gözenekli karbon malzemeler, makro gözenekli yapıya kıyasla daha fazla absorpsiyon kabiliyetine sahiptir. Bunun nedeni, mezogözenekli yapının mükemmel kılcallık ve organik FDMlerle güçlü etkileşim nedeniyle daha yüksek hapsedme etkisi sunmasıdır. Gözenekli karbon destekli FDM kompozitler, mükemmel şekil kararlılığı, yüksek termal ve foto absorpsiyon özellikleri sebebiyle termal enerji depolama uygulamaları için ortaya çıkan önemli malzemelerdir [9].

Gözenekli malzemeler FDMyi kapiler ve yüzey gerilim kuvvetleri nedeniyle sıvı faz sızıntısından korurlar. Soğutmaya dayalı olan faz değişim maddeleri uygulamalarında verimli ve güvenilir olan kompozit malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır ancak bu soğuk enerji depolama sisteminin performansını kısıtlayan bazı parametreler mevcuttur. Bunlardan en önemlisi zayıf termal iletkenliktir. Shannaq ve ark. grafit içeren ve yüksek termal iletkenlik gösteren kompozit FDMlerin endüstrinin ihtiyacını karşılayabileceğini rapor etmişlerdir [56,57].

Wanga ve ark., 1-oktadekan (OD) ve grafenden oluşan kompozit faz değişim malzemeleri hazırlamıştır. Üç boyutlu ağ yapısına sahip 1-oktadekanol/grafen esaslı şekilce kararlı kompozit FDMlerin termal özelliklerinde artış görülmüştür. Araştırmacılar, gözenekli grafen ağı sayesinde kompozit FDMnin buharlaşmasını önleyerek, oktadekanın çalışma sıcaklığını verimli şekilde uzatıp düşük sıcaklıkta

organik faz değişim maddesi içeren kapsüllenmiş kompozit malzeme üretimini gerçekleştirmişlerdir [58].

2.3 Selüloz Temelli Kompozit Malzemeler

Selüloz bazlı ürünlerin düşük yoğunluklu, yüksek mukavemetli, ısı yalıtım gösteren, süper emicilik gibi avantajlı özelliklere sahip olan malzemeler olduğu bilinmektedir [59]. Selüloz nanokristal (SNK) ve selüloz nanofibril (SNF) formundaki nanoselüloz yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve biyobozunur özelliği ile son yıllarda araştırmacıların dikkatini çeken bir malzemedir. SNK'nin geometrik boyutları selülozik kaynağa göre (pamuk, rami, tunikat, bakteriyel selüloz, odun hamuru, mikrokristalin selüloz vb.) değişir. Selüloz nanofibriller, selüloz hamurunun fibrilasyon işlemi ile elde edilen amfilik özellik gösteren, gözenekli köpükler, termal yalıtım sistemleri, biyoyakıt saflaştırma, sulu çözeltilerden etanol ekstraksiyonu, gaz adsorpsiyonu ve enerji depolanması gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılan dolayısıyla gün geçtikçe önemi artan potansiyel bir malzemedir [60].

Selüloz ve SNK'ler, hidroksil gruplarının yüksek yoğunluğu nedeniyle genellikle hidrofilik özellik gösterirken, doğadaki polimer zincirlerinin kristalin organizasyonu ile kristal yapıda bir hidrofobik uca sahiptir ve dolayısıyla bütün olarak amfilik özellik göstermesini sağlar. Selüloz nanokristalleri, ısı olarak daha kararlı hale getirmek ve hidrofilikliğini azaltmak amacıyla STAB ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır [61].

SNKler biyoyumludur ve hafif ağırlık, düşük toksisite özelliklerine sahiptir. Tüm bu özellikleri sebebiyle farklı alanlarda ideal kullanımı söz konusudur. Pickering emülsiyonlarında stabilizatör olarak, kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur [13,62].

Selüloz bazlı malzemelerin termal iletkenliğinin $40-50 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ arasında olması bu malzemeleri ısı yalıtımı uygulamaları için kullanışlı kılmaktadır. Nanoselüloz filmler ve/veya kaplamalar mükemmel bariyer özelliği göstermeleri sebebi ile faz değişim maddesi uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca SNF yağ/su arayüzeyinde bir ağ yapısı oluşturmak suretiyle yağ damlacıklarının birleşmesini engellemesi sayesinde Pickering emülsiyonlarında yüzey aktif madde ve/veya stabilizatör olarak kullanılabilir [13,63]. Selüloz nanokristallerin

modifikasyonu bu malzemelerin üstün özelliklerinden farklı uygulamalarda yararlanmayı mümkün kılmaktadır. Kaboorani vd., selüloz nanokristalleri katyonik bir yüzey aktif madde olan hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür ile modifiye etmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen modifiye edilmiş selüloz nanokristallerin süspansiyon kararlılığına katkı sağladığı kimyasal ve yapısal karakterizasyonlar ile saptanmıştır. Selüloz nanokristaller hidrofilik yapıda olduğundan uygulama alanına bağlı olarak kullanıldığı diğer kimyasallarla uyumlaştırmak ve hidrofobik bir yapıya çevirmek için farklı modifikasyonlar denetlenmektedir [64].

Nanoselüloz bazlı gözenekli malzemeleri tanımlamak için "Köpük" ve "aerojel" terimleri birbirlerinin yerine kullanılır. Nanoselüloz bazlı köpükler ve aerogeller iki ana adım ile elde edilmektedir. Şekil 2.2’de gösterilen ilk adım dispersiyon ile jel veya ıslak köpüğün hazırlanması, ikinci adım ise çözücünün buharlaştırma (fırında kurutma), dondurarak kurutma veya çözücü değişiminden önce süper kritik kurutma ile kurutulmasıyla eldesidir. Nanoselüloz bazlı gözenekli katıların üretiminde çözücü uzaklaştırma sırasında gözenekli yapıyı korumak oldukça önemli olduğu için gözenekli bir malzemeden suyun uzaklaştırılması esnasında, gözenekleri deforme edebilen bükülme, çökme veya çatlama ile kılcal basınç kaynaklı gerilmeler oluşabilmektedir. Gözenekli yapının deformasyonunu veya çökmesini önlemek için Şekil 2.2’ de gösterilen farklı kurutma teknikleri uygulanmaktadır.



Şekil 2.2 : Nanoselüloz bazlı aerogel ve köpüklerin farklı proseslerle elde edilme yöntemlerinin şematik gösterimi [13].

Tiffany A. ve diğ. (2014) sülfürik asit hidrolizi ile hazırlanan selüloz nanokristalleri (SNK'ler), setiltrimetilamonyum bromür (STAB) ile yüzey modifiye etmişlerdir. Modifiye edilmiş nanodolgunun saf SNK'lere kıyasla daha yüksek bir su temas açısına sahip olduğunu ve daha viskoz olduğunu tespit ederek adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır. Yüzey modifikasyon reaksiyonundan sonra SNK filmler üzerinde hidrofilikliğin azalarak termal olarak kararlılığa pozitif katkı sağladığını ispatlamışlardır [61].

2.4 Yüksek İç Fazlı Emülsiyonlardan Hazırlanan Gözenekli Polimerler

Yüksek gözenekli, açık hücreli, düşük yoğunluklu polimer köpükler birçok alanda kullanılmaktadır. Bu tür gözenekli malzemeleri elde etmenin yollarından biri emülsiyon ile şablonlama yöntemidir. Bu yöntem, şablon olarak yüksek iç faz emülsiyonu için “*HIPE*” kısaltması olarak bilinen yüksek konsantrasyonlu ters emülsiyonun kullanılmasını ve ardından sürekli fazın polimerizasyonunu temel alır [65].

Monomerler sulu damlacıkları çevreleyen sürekli fazları oluşturduklarında, ortaya çıkan gözenekli malzemeler “*poliHIPE*” olarak adlandırılır. Bu hücresel katılar, reaksiyon destekleri, ayırma ve filtreleme uygulamaları, doku mühendisliği uygulamaları, emici malzemeler, mikroelektronik, kontrollü ilaç salınımı ve kromatografi dahil olmak üzere yüksek yüzey alanı ve düşük yoğunluktan yararlanan birçok uygulamada kullanılmaktadır. Yoğunluğun düşük olması mekanik özelliklerde iyileştirme gerektirmektedir. Mekanik mukavemeti en üst düzeyde tutmak için sürekli araştırmalar yapılmaktadır. Emülsiyonun stabilitesi polimer yapısı üzerinde kalıcı bir etkiye sahiptir ve yüzey aktif madde tipi, konsantrasyonu, sıcaklığı, işlem koşulları ve fazların homojen karışabilirliği ile belirlenir [65].

Bu tez çalışmasında, literatürden farklı olarak, doğal bir madde olan selüloz esaslı n-hekzadekan temelli şekilce kararlı kompozit faz değiştiren maddeler hazırlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak selüloz esaslı iki ayrı nano malzeme olan Selüloz nanofibril (SNF) ve Selüloz nanokristal (SNK) katyonik bir yüzey modifikasyon ajanı olan setiltrimetil amonyum bromür (STAB) ile dondurarak şablonlama yöntemiyle modifiye edilmiştir. Elde edilen bu modifiye edilmiş nanodolgunlar farklı yöntemlerle kompozit FDM eldesinde kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde, dondurarak şablonlama yöntemiyle köpük formunda elde edilen gözenekli yapıdaki modifiye edilmiş Selüloz nanofibril (SNF) matris tek adımda emprenye (impregnasyon) yöntemiyle n-hekzadekan temelli kompozit FDM eldesinde destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, modifiye edilmiş Selüloz nanokristaller (SNKler) içeren hiyerarşik gözenekli yapıda karbon bazlı şablonlar (poliHIPE kompozitler) üretilmiştir. Elde edilen gözenekli kompozit yapıdaki şablonlar destek malzemesi görevi görmek suretiyle FDM olarak n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM'lerin üretilmesinde kullanılmıştır.

Kuaterner amonyum tipinde bir sürfaktan olan STAB kimyasalının modifikasyon ajanı olarak kullanılmasıyla selülozik nano malzemelerin hidrofilikliğinin azaltılarak FDM seçimliliğinin ve gözeneklere nüfuzunun kolaylaştırılması yanında, FDMnin gözenekli köpük matriste tutulumunun sağlanarak sızdırmazlık özelliği kazandırılması hedeflenmiştir. Ayrıca destek materyali olarak kullanılmak üzere tasarlanan farklı katkı oranlarında, modifiye edilmiş selüloz nanokristaller (SNKler) içeren hiyerarşik gözenekli yapıda karbon bazlı şablonların gözenek morfolojisindeki, ısıl kararlılığındaki ve mekanik özelliklerindeki değişim araştırılmıştır.



3. MATERYAL ve METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Stiren (St) (Merck, Darmstadt, Almanya), divinilbenzen (DVB) (%80, Aldrich Chemistry, Steinheim, Almanya), Setil trimetil amonyum bromür (STAB) (%98, Sigma), Span 80 (Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya), selüloz nano kristal (SNK) ve selüloz nano fibril (SNF) (Nanografi Nano Teknoloji, Ankara), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%98, Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) ve n-hekzadekan (HD) (Merck, Darmstadt, Almanya) alındığı gibi kullanılmıştır. Potasyum Persülfat (KPS) (başlatıcı, %98, Merck, Almanya) herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. Yapılan tüm deneylerde ultra saf su kullanılmıştır.

3.2 DeneySEL Yöntem

3.2.1 Selüloz Esaslı Nanodolguların Modifikasyonu

Bu tez çalışmasında, ısııl enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere farklı yapıda selüloz nanodolgular (selüloz nano kristaller ve selüloz nanofibriller) içeren parafin esaslı kompozit faz değişim maddeleri iki ayrı yöntemle hazırlanıp karakterize edilmiştir. İlk olarak selüloz esaslı nanodolgular; selüloz nanofibril (SNF) ve selüloz nanokristaller (SNK), FDM seçimliliğinin ve gözeneklere nüfuzunun kolaylaştırılması amacıyla katyonik bir sürfaktan olan STAB kullanılarak dondurarak şablonlama yöntemiyle modifiye edilmiştir. Bu işlem ile selülozik yapının hidrofilikliğı azaltılarak, parafin esaslı FDM impregnasyonunu kolaylaştıracak hidrofobik yüzey eldesi hedeflenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde modifiye edilmiş selüloz nanofibril (SNF) iskelete sahip parafin esaslı kompozit faz değiştiren maddeler tek adımda impregnasyon yöntemiyle üretilmiştir. Tez çalışmasının ikinci bölümünde ise modifiye edilmiş selüloz nanokristaller (SNK) varlığında hiyerarşik gözenekli yapıda karbon bazlı şablonlar hazırlanmıştır ve elde edilen gözenekli şablonlar FDM olarak n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM'lerin üretilmesinde kullanılmıştır.

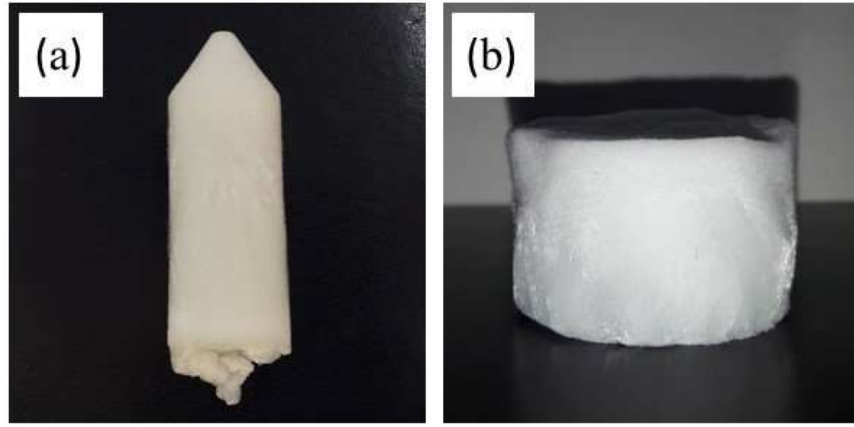
3.2.1.1 Selüloz Nanokristal (SNK) malzemesinin STAB ile dondurarak şablonlama prosesi kullanılarak modifikasyonu

2 gram SNK üzerine 100 ml ultra saf su eklenerek 55 °C sabit sıcaklıkta 1 saat süreyle karıştırma işlemi yapılmıştır. Homojen bir çözelti elde etmek amacıyla karışım buz banyosuna konarak, ultrasonikatör ile 1 sn on-1 sn off modunda (50 Watt) 10 dakika boyunca homojenize edilmiştir. Aynı bir yerde STAB ajanı (1 gr) üzerine 50 ml ultra saf su eklenerek karıştırma yapılmış ve elde edilen homojen STAB çözeltisi, selüloz nanokristaller içeren çözeltiye yavaşça eklenmiştir. Elde edilen çözelti 55 °C sabit sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırılmış ve bunu takiben önceden 55°C'e ayarlanmış ultrasonik su banyosuna yerleştirilerek homojenize edilmiştir. Elde edilen çözelti -40 °C'deki derin dondurucuya konarak burada 48 saat süreyle tutulmuştur. Dondurulmuş katı haldeki çözelti liyofilizatöre konarak -54 °C'de ve 0,024 mbar basınçta 120 saat süreyle kurutulmuştur. Elde edilen modifiye edilmiş selüloz nanokristal köpük “*STAB-SNK*” olarak isimlendirilmiştir.

3.2.1.2 Selüloz Nanofibril (SNF) malzemesinin STAB ile dondurarak şablonlama prosesi kullanılarak modifikasyonu

Selüloz nanofibrillerin STAB ajanıyla modifikasyonunda, yukarıda anlatılan selüloz nanokristallerin modifikasyon prosesi uygulanmıştır. 2 gram SNF üzerine 100 ml ultra saf su eklenerek 55 °C sabit sıcaklıkta 1 saat süreyle karıştırma işlemi yapılmıştır. Homojen bir çözelti elde etmek amacıyla karışım buz banyosuna oturtularak, ultrasonikatör ile 1 sn on-1 sn off modunda (50 Watt) 10 dakika boyunca homojenize edilmiştir. Aynı bir yerde STAB ajanı (1 gr) üzerine 50 ml ultra saf su eklenerek karıştırılmış ve elde edilen homojen STAB çözeltisi, selüloz nanofibriller içeren çözeltiye yavaşça eklenmiştir. Elde edilen çözelti 55 °C sabit sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırılmış ve bunu takiben önceden 55 °C'e ayarlanmış ultrasonik su banyosuna yerleştirilerek homojenize edilmiştir. Elde edilen çözelti -40 °C'deki derin dondurucuya konarak burada 48 saat süreyle tutulmuştur. Dondurulmuş katı haldeki çözelti liyofilizatöre konarak -54 °C'de ve 0,024 mbar basınçta 120 saat süreyle kurutulmuştur. Elde edilen modifiye edilmiş selüloz nanofibril köpük “*STAB-SNF*” olarak isimlendirilmiştir.

Dondurarak şablonlama prosesiyle modifiye edilmiş selüloz esaslı nanodolgulara ait görüntüler Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Dondurarak şablonlama prosesi hazırlanan dolgu görüntüleri: (a) STAB-SNK ve (b) STAB-SNF.

3.2.2 Modifiye Edilmiş Selüloz Nanokristal (SNK) ve Selüloz Nanofibril (SNF) Köpük Malzemelerinin Karakterizasyonu

Selüloz nanokristal (SNK) ve selüloz nanofibril (SNF) dolguların modifikasyon öncesi ve sonrası kimyasal yapıları FT-IR spektroskopisiyle aydınlatılmış, morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca malzemelerin spesifik yüzey alanı ölçümleri BET yüzey alanı (δ_{BET}) ve gözenek boyutu analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

SNK ve SNF dolguların STAB ajanıyla modifikasyonu öncesi ve sonrasına ait kimyasal karakterizasyonu Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FT-IR spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) ile morfolojik karakterizasyonu ise Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analizi (FEI, Quanta FEG 250 model) ile gerçekleştirilmiştir.

Dolguların spesifik yüzey alanı ölçümleri, Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünde bulunan (Micromeritics Gemini VII 2390t) Tam Otomatik BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, USA) ile Brunauer–Emmet–Teller (BET) adsorpsiyon modeline dayalı olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Modifiye Edilmiş Selüloz Nanofibril İskelete Sahip Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Üretilmesi

Modifiye edilmiş selüloz nanofibril iskelete sahip parafin esaslı kompozit FDMlerin üretiminde elde edilen selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) kompozit destek matrisi olarak, n-hekzadekan ise FDM olarak kullanılmıştır. Kompozit FDMlerin üretimi herhangi bir ek işlem gerektirmeyen *tek adımda impregnasyon yöntemiyle* gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit FDMlerin ürün bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmektedir. Belirlenen miktardaki n-hekzadekan erime sıcaklığının üstünde bir sıcaklığa (35 °C’ye) ısıtılmış ve üzerine etanol ilave edilerek sabit hızda 30 dk süreyle karıştırılmıştır. Belirli miktarda tartılmış selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) bir erlene konarak üzerine FDM çözeltisi eklenmiş ve 35 °C sabit sıcaklığa önceden ayarlanmış bir ultrasonik banyoda 30 dk boyunca homojenize edilmiştir. Elde edilen çözelti 35 °C sabit sıcaklığa ayarlanmış bir su banyosuna oturtularak mekanik karıştırıcı ile 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Süre sonunda kompozit FDMler 55 °C’e ayarlı vakum etüvünde kurutulmuştur.

Çizelge 3.1 : Üretilen Kompozit FDMlerin bileşimleri.

Adlandırma	Selüloz Nanofibril Köpük		Organik esaslı FDM	
	Destek Matrisi			
	STAB-SNF		N-hekzadekan (n-HD)	
	% Miktarı	g	% Miktarı	g
HD-SNF1	%90	0,9	%10	0,1
HD-SNF3	%70	0,7	%30	0,3
HD-SNF5	%50	0,5	%50	0,5

3.2.4. Modifiye Edilmiş Selüloz Nanofibril İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Karakterizasyonu

Elde edilen kompozit faz değişim maddelerinin kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisiyle belirlenmiş, ısı depolama özellikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) saptanmıştır. Ayrıca, polarize optik mikroskop (POM) (Leica

DM2700P polarize mikroskop) ile FDM impregnasyonu öncesi ve sonrası morfolojik değişim görüntülenmiştir.

Üretilen kompozit FDMlerin kimyasal karakterizasyonu Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FT-IR spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) ile 650-4000 cm^{-1} dalga boyunda oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümleri Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan DSC (Seiko, DSC 7020) cihazı ile 0-80 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık arasında 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{dk}^{-1}$ ısıtma/soğutma hızında ve inert azot (N_2) atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri ile malzemelerin kristallenme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme entalpisi (ΔH_c) ve erime entalpisi (ΔH_m) belirlenmiştir. Kompozit malzemelerdeki FDM içeriği (% ağır.) ise DSC analiziyle saptanan erime entalpisi değerlerinden aşağıdaki Denklem (3) yardımıyla hesaplanmıştır [66]:

$$\text{FDM İçeriği (\% ağır.)} = [\Delta H_{\text{Kompozit FDM}} / \Delta H_{\text{FDM}}] \times 100 \quad (3)$$

Burada $\Delta H_{\text{Kompozit FDM}}$ üretilen kompozit malzemenin erime entalpisi değerini gösterirken, ΔH_{FDM} faz değiştiren madde olarak kullanılan n-hekzadekanın erime entalpisine aittir.

Üretilen selüloz nanofibril köpüğün (STAB-SNK) FDM impregnasyonu öncesi ve sonrası görüntüleri Yıldız Teknik Üniversitesi Organik Kimya Arge Laboratuvarında bulunan polarize optik mikroskop (Leica DM2700P) ile kaydedilmiştir.

3.2.5 STAB-SNK Dolgu Katkılı PoliHIPE Kompozitlerinin Sentezi ve Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin Üretilmesi

3.2.5.1 Saf PoliHIPE ve STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozitlerinin hazırlanması

Parafin esaslı şekilce kararlı kompozit faz değişim maddelerinin üretiminde destek matrisi olarak kullanılacak olan PoliHIPE kompozitler modifiye edilmiş SNK dolgular (STAB-SNK) varlığında iç faz (su fazı) oranı hacimce %80 ve sürekli faz (organik faz) oranı ise hacimce %20 olacak şekilde hazırlanan HIPE'lerin (yüksek iç

fazlı emülsiyonların) polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Yapılan deneylerde organik faz hacimce %90 Stiren (St) ve %10 divinil benzenden (DVB) oluşurken, su fazı ultra saf su, KPS (0,1 g) ve %1 oranında $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içermektedir. St, DVB, Span 80 ve organik faza göre ağırlıkça değişen miktarlardaki (%0,50, %0,75, %1,00) STAB-SNK dolgular 30 dk süreyle mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Elde edilen karışım buz banyosuna oturtularak ultrasonik homojenizatör yardımıyla (50 Watt -1 sn on 1 sn off modunda) 30 dk süreyle homojenize edilmiştir. KPS ve $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun ultra saf suda çözünmesiyle hazırlanan iç faz bir peristaltik pompa yardımıyla mekaniksel olarak karıştırılan organik faza 50 rpm hızla damlalar halinde ilave edilmiştir. İç fazın eklenmesinin ardından emülsiyon damlalarının homojen şekilde oluşumu ve dağılımı için karıştırmaya 30 dk daha devam edilmiştir. Süre sonunda elde edilen HIPE'ler eşit hacimlerde cam kavanozlara aktarılmış ve önceden 60 °C'e ısıtılmış etüve koyularak 24 saat süreyle polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra alınan numuneler soxhlet ekstraktöründe etanol ile 24 saat ekstrakte edilmiş ve 40 °C'deki vakum etüvünde kurutulmuştur. Herhangi bir modifiye edilmiş dolgu içermeyen saf poliHIPE malzeme de yukarıda anlatılan prosedüre göre elde edilmiştir. Sentezlenen modifiye edilmiş selüloz nano kristaller içeren poliHIPE kompozitleri X sembolü STAB-SNK dolgu %'sini göstermek üzere "PHPCX" olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen poliHIPE kompozit temelli destek malzemeleri Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 : Sentezlenen PoliHIPE kompozitlere ait görüntüler.

3.2.5.2 Sentezlenen saf PoliHIPE ve PoliHIPE kompozitlerin karakterizasyonu

Elde edilen gözenekli polimerlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskop (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca üretilen destek malzemelerinin yüzey alanı ölçümleri Brunauer–Emmet–Teller (BET) yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz

cihazı ile gerçekleştirilmiş, ısı kararlılıkları ısı gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Malzemelerin mekanik dayanımı ise basma modülü ölçümleri ile saptanmıştır.

Morfolojik özelliklerin karakterizasyonu

Elde edilen saf poliHIPE ve poliHIPE kompozitlerinin morfolojisi Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) (FEI, Quanta FEG 250 model) ile belirlenmiştir.

Malzemelerin spesifik yüzey alanı ölçümleri, Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü BET Laboratuvarı'nda bulunan Micromeritics Gemini VII 2390t Tam Otomatik BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı (Micromeritics Instrument Corporation, USA) ile Brunauer–Emmet–Teller (BET) adsorpsiyon modeline dayalı olarak gerçekleştirilmiştir.

Isıl özelliklerin karakterizasyonu

Saf poliHIPE ve poliHIPE kompozitlerin termogravimetrik analizleri (TGA) Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan termal analiz cihazı (Seiko TG/DTA 6300 thermal analysis system instrument, Seiko Instruments, Tokyo, Japan) ile 0-800 °C sıcaklık aralığında, 10 °C.dk⁻¹ ısıtma hızında ve inert azot atmosferi altında yapılmıştır.

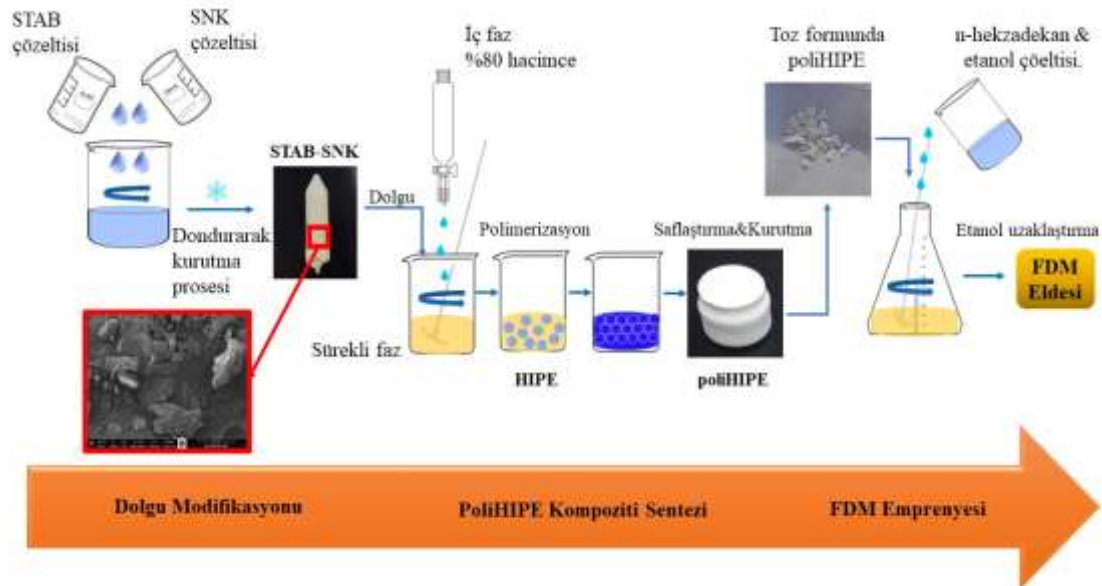
Mekanik özelliklerin incelenmesi

Basma modülü ölçümleri Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Çekme/Basma Deneyi Cihazı (Zwick/Roell, 1.000 ve 20.000 N, Almanya) ile ASTM D 1621-2004 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.3 STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozit iskelete sahip parafin esaslı kompozit faz değişim maddelerinin üretilmesi

Üretilen STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozitler içinde en iyi morfolojik özelliklere sahip, yüzey alanı ve ısıl kararlılığı yüksek, mekanik özellikleri iyi olan kompozit malzeme seçilmiş ve n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM üretiminde destek materyali olarak kullanılmıştır. Şekilce kararlı kompozit FDM üretimi tek adımda impregnasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 1 gr n-hekzadekan ve belirli miktarda etanol 35 °C’de manyetik karıştırıcı ile 300 rpm’de 30 dk karıştırılmıştır. Destek malzemesi olarak kullanılmak üzere seçilen poliHIPE kompozit seramik havanda toz haline getirilmiş ve bir erlene alınarak üzerine hazırlanan FDM çözeltisi eklenmiştir. Çözelti 30 dk süreyle 35 °C’e ayarlanmış bir ultrasonik banyoda homojenize edilmiştir. Süre sonunda elde edilen karışım 35 °C’deki bir su banyosuna oturtularak 24 saat süreyle sabit sıcaklıkta mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda elde edilen kompozit malzeme 55 °C’deki vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur.

STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozit iskelete sahip şekilce kararlı parafin esaslı kompozit FDM üretimi aşamaları Şekil 3.3’te sematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozit iskelete sahip şekilce kararlı parafin esaslı kompozit FDM’e ait üretim aşamaları.

3.2.5.4 STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozit iskelete sahip parafin esaslı kompozit faz değişim maddesinin karakterizasyonu

Elde edilen kompozit faz değişim maddesinin kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisiyle, ısııl enerji depolama özellikleri ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile belirlenmiştir. Destek materyali olarak seçilen poliHIPE kompozit malzemesinin FDM impregnasyonu öncesi ve sonrası görüntüleri ise polarize optik mikroskop (POM) (Leica DM2700P polarize mikroskop) ile görüntülenmiştir.

Üretilen kompozit FDM'nin kimyasal karakterizasyonu Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan FT-IR spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) ile 650-4000 cm^{-1} dalga boyunda oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kompozit FDM'in faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan DSC (Seiko, DSC 7020) cihazı ile azot atmosferi altında ve 5 $^{\circ}\text{C. dk}^{-1}$ ısıtma hızında ölçülmüştür. DSC ölçümleri ile malzemelerin kristallenme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme entalpisi (ΔH_c) ve erime entalpisi (ΔH_m) belirlenmiştir. % FDM içeriği daha önce verilen denklem (3) ile hesaplanmıştır.

Üretilen şekilce kararlı kompozit FDM'nin morfolojisi Yıldız Teknik Üniversitesi Organik kimya (Arge Laboratuvarı'nda bulunan Leica DM2700P marka polarize optik mikroskop ile incelenmiştir.

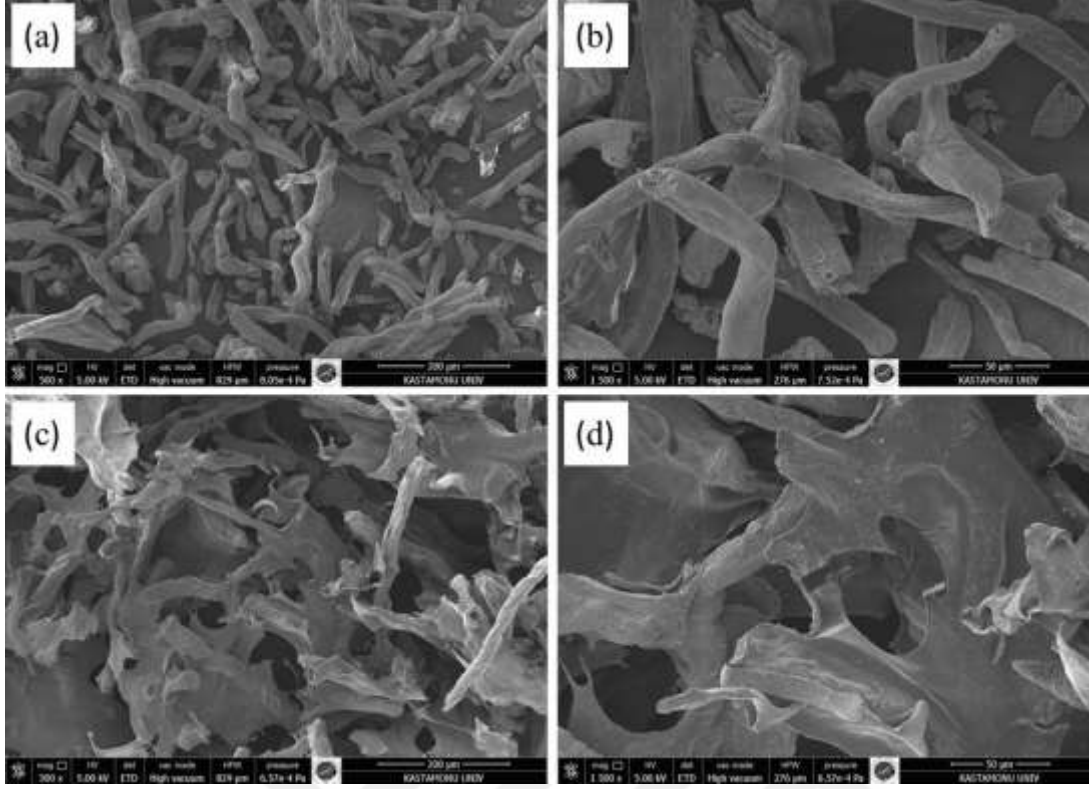


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 STAB ile Modifiye Edilmiş Selüloz Nanofibril (STAB-SNF) İskelete Sahip Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Üretilmesi

4.1.1 STAB ile Modifiye Edilmiş SNF Köpük Destek Malzemesinin Karakterizasyonu

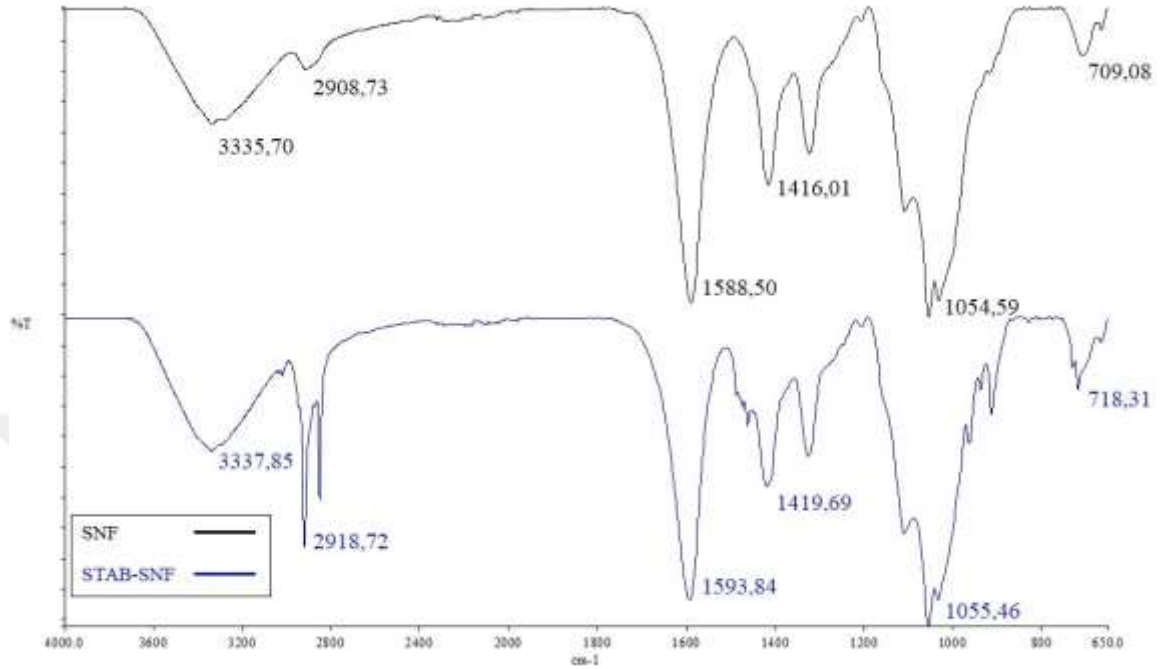
Tez çalışmasının ilk bölümünde selüloz nanofibril iskelete sahip, n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDMler üretilmiştir. Selüloz nanofibriller doğası gereği hidrofilik karakterdedir. Bu malzemeden yapılacak bir destek matrisine apolar özellikteki FDM impregnasyonunu kolaylaştırmak, bu malzemeyi FDM ile uyumlu hale getirmek, FDM'in matris içinde dağılımını sağlamak ve sızdırmayı engellemek amacıyla, selüloz nanofibriller bir kuaterner amonyum tuzu olan STAB ile dondurarak şablonlama prosesi yoluyla modifiye edilmiştir. Böylece selüloz nanofibrillerin hidrofilikliğin azaltılması sağlanmış ve FDM impregnasyonuna izin verecek köpük formunda bir iskelet elde edilmiştir. Şekil 4.1'de selüloz nanofibrillerin (SNF) ve modifikasyon işlemi sonrası elde edilen selüloz nanofibril köpüğün (STAB-SNF) düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.1 a ve b'de görüldüğü gibi ticari olarak satın alınan selüloz nanofibriller modifikasyon işlemi öncesi iplikçikler şeklinde serbest halde bulunmaktadır. Buna karşın Şekil 4.1 c ve d'de görüldüğü gibi katyonik yapıdaki bir modifikasyon ajanı olan STAB ile gerçekleştirilen modifikasyon işlemi sonrasında ise mikrofibrillerin birleşmesiyle oluşan ağ biçiminde gözenekli bir yapıya dönüşmüştür. Meydana gelen bu gözenekli yapı dondurarak şablonlama işlemi sırasında yapıdaki donmuş su moleküllerinin süblimasyonundan kaynaklanmaktadır. Meydana gelen bu gözenekli yapı n-hekzadekan impregnasyonu için yeterli penetrasyon alanı yaratmakla birlikte modifikasyon işlemi sayesinde selülozik yapının hidrofilikliğin azaltılması ve n-hekzadekan seçiciliğini artırma imkanı sağlamaktadır.



Şekil 4.1 : Selüloz esaslı nanofibrillerin SEM görüntüleri: (a)-(b) modifikasyon öncesi selüloz nanofibriller (SNF), (c)-(d) STAB ajanı ile modifiye edilmiş selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF).

Gerçekleştirilen modifikasyon işleminin başarısı, SEM görüntüleri dışında FT-IR spektroskopisiyle belirlenen kimyasal yapı analiziyle de doğrulanmıştır. Hiçbir işlem görmemiş SNF nanodolgu ve modifikasyon sonrası elde edilen STAB-SNF destek matrisine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.2’de yer almaktadır. Selülozun O-H ve C-O gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimleri sırasıyla 3337 cm^{-1} ve $1100\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ de yer almaktadır. Diğer yandan, STAB-SNF ait spektrumda bu piklere ek olarak STAB molekülünün metil ve metilen gruplarından kaynaklanan C-H gerilme titreşimlerinin 2918 ve 2850 cm^{-1} ’de ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca bu moleküle ait C-H bükülme titreşimleri $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ bandında yer almaktadır. Bundan başka 3337 cm^{-1} ’de görülen daha geniş pikin, SNF yüzeyinde var olan OH grupları ile STAB molekülündeki amonyum bileşeni arasındaki elektrostatik etkileşimden ($\text{OH}\cdots\text{N}^+$) kaynaklandığı söylenebilir. Tüm bu sonuçlar STAB molekülü ile selüloz nanofibrillerin modifikasyonunun başarıyla gerçekleştiğini teyit etmektedir. Selülozik yapıya STAB molekülünün dahil edilmesi selüloz

nanofibrillerin hidrofilik yüzeyinin n-hekzadekan impregnasyonuna imkan verecek bir hidrofobik yüzey eldesini sağlamıştır.



Şekil 4.2 : Selüloz nanofibrillerin (SNF) ve üretilen selüloz nanofibril köpüğün (STAB-SNF) FT-IR spektrumları.

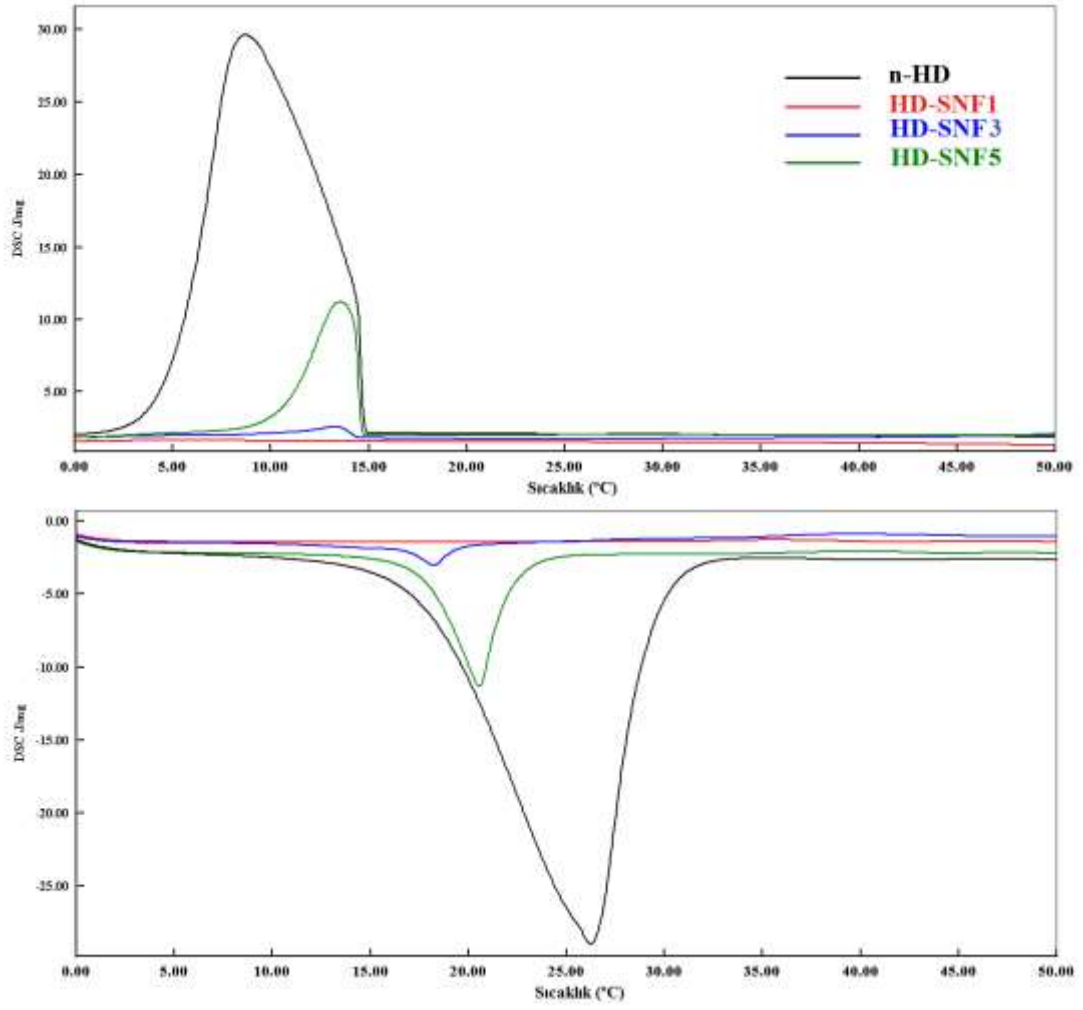
Modifikasyon işlemi öncesi ve sonrası selüloz nanofibrillerin spesifik yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’den de görüldüğü üzere modifikasyon işlemi sonrasında yüzey alanlarında kayda değer bir değişiklik meydana gelmemiştir.

Çizelge 4.1: SNF ve STAB-SNF destek malzemesine ait BET yüzey alanı ölçümleri.

Bet Yüzey Alanı Ölçümleri	(m ² /g)
SNF	0,8415
STAB-SNF	0,799

4.1.2 (STAB-SNF) İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi

Tez çalışmasının bu bölümünde hazırlanan selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) kompozit matrisi olarak kullanılmış ve n-hekzadekanın bu destek materyaline impregnasyonu yoluyla şekilce kararlı kompozit FDMler üretilmiştir. FDM olarak kullanılan n-hekzadekanın ve üretilen şekilce kararlı kompozit FDMlerin DSC analizi sonucunda elde edilen soğutma ve ısıtma eğrileri Şekil 4.3’de, bu eğrilerden belirlenen ısı verileri ise Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Çizelge 4.2’de de görüldüğü üzere n-HD’nın pik erime ve kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 26,22 °C ve 8,67 °C olarak belirlenmiş, erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 210 J.g⁻¹ ve -210 J.g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, şekilce kararlı kompozit FDMlerin n-HD’a kıyasla pik erime sıcaklıklarının düştüğü, pik kristallenme sıcaklıklarının ise göreceli olarak arttığı görülmüştür. Hazırlanan kompozit FDMlerin n-hekzadekan içerikleri denklem (3)’e göre hesaplanmış ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Buna göre, üretilen kompozit FDMler arasında HD-SNF5 kompozitinin en yüksek n-HD içeriğine sahip olduğu görülmüştür. HD-SNF5 kompoziti teorik olarak %50 n-HD içeriyorken, gerçekleştirilen DSC ölçümlerine göre hesaplanan n-HD içeriği %26,05 olarak bulunmuştur. Bu farklılığın impregnasyon işlemi sürecindeki karıştırma ve aktarma işlemlerinin yol açtığı malzeme kayıplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Üretilen kompozit FDMler arasında en yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahip HD-SNF-5 kompozitinin pik erime ve pik kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 20,54 °C ve 13,55 °C olarak ölçülmüş erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 54,7 J/g ve -52,9 J/g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 : n-HD ve şekilce kararlı kompozit FDMlerin DSC soğutma ve ısıtma eğrileri.

Çizelge 4.2 : n-HD ve hazırlanan şekilce kararlı kompozit FDMlerin DSC ölçümlerinden elde edilen ısıl verileri.

Malzeme	^a T _{ie} (°C)	^b T _{pe} (°C)	^c T _{se} (°C)	^d ΔH _e (J.g ⁻¹)	^e T _{ik} (°C)	^f T _{pk} (°C)	^g T _{sk} (°C)	^h ΔH _k (J.g ⁻¹)	n-hekzadekan içeriği (%ağır.)
n-HD	18,16	26,22	29,18	210	14,71	8,67	4,58	-210	100,0
HD-SNF1*	15,18	17,04	18,21	0,25	-	-	-	-	0,11
HD-SNF3	16,39	18,23	19,50	16,0	14,28	13,30	10,27	-9,06	7,61
HD-SNF5	17,73	20,54	22,41	54,7	14,57	13,55	10,18	-52,9	26,05

*FDM içeriği düşük olduğundan soğutma eğrisinde pik gözlenmemiştir.

^aDSC ısıtma eğrisinde ilk erime sıcaklığı

^bDSC ısıtma eğrisinde pik erime sıcaklığı

^cDSC ısıtma eğrisinde son erime sıcaklığı

^dDSC ısıtma eğrisinde erime entalpisi

^eDSC soğutma eğrisinde ilk kristallenme sıcaklığı

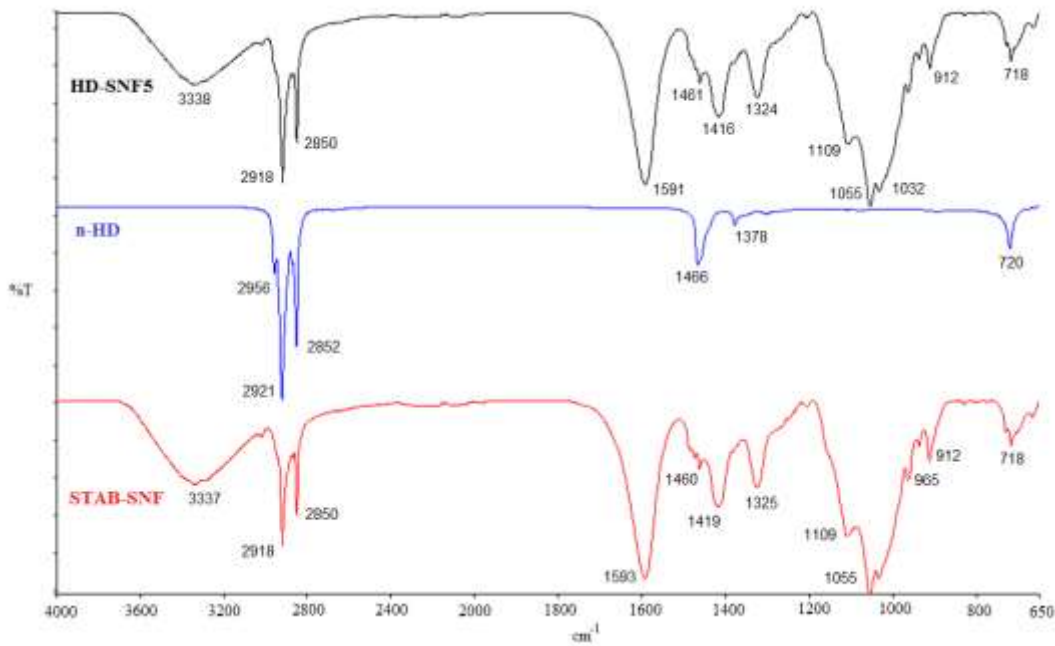
^fDSC soğutma eğrisinde pik kristallenme sıcaklığı

^gDSC soğutma eğrisinde son kristallenme sıcaklığı

^hDSC soğutma eğrisinde kristallenme entalpisi

4.1.3 (STAB-SNF) İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Kimyasal Yapısının ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

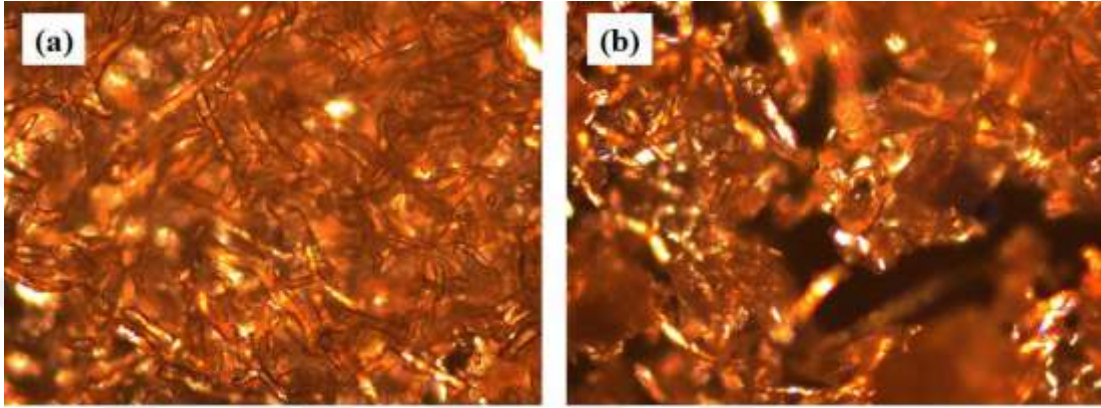
Şekilce kararlı kompozit FDM üretiminin başarıyla gerçekleştirildiğini doğrulamak için selüloz nanofibril köpük destek matrisinin (STAB-SNF), n-hekzadekanın (n-HD) ve üretilen şekilce kararlı kompozit FDM'nin (HD-SNF5) kimyasal yapı analizi FT-IR spektroskopisiyle gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.4'te verilmiştir. Buna göre FDM olarak kullanılan bir parafin olan n-hekzadekanın C-H grubuna ait gerilme titreşimleri 2956, 2921 ve 2852 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1466 cm^{-1} 'de gözlenen pik C-H bükülme titreşimine aittir. Ayrıca metil bükülme titreşimi kaynaklı pikler 1378 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} 'de görülmektedir. Diğer yandan, HD-SNF5 kompozitine ait spektrumun n-HD'nin ve STAB-SNF destek materyalinin tüm karakteristik piklerini bulundurduğu görülmüştür. Tüm bu sonuçlar, şekilce kararlı n-hekzadekan içerikli kompozit faz değişim malzemesinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.4 : n-HD, STAB-SNF ve HD-SNF5 kompozitinin FT-IR spektrumları.

Selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) ve elde edilen kompozit FDM HD-SNF5'in polarize optik mikroskop (POM) altında oda sıcaklığında elde edilen görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5 a'da destek materyali olarak üretilen STAB-SNF

kompozit matrisine ait POM görüntüsü, Şekil 4.5 b’de ise n-hekzadekan içeren HD-SNF5 kompozitine ait POM görüntüsü görülmektedir. Şekil 4.5 a ve b’den görüldüğü gibi n-HD’nın STAB-SNF matrisindeki gözeneklere nüfuzunun ardından n-HD içermeyen boş iskelete kıyasla daha koyu ve opak bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Bu görüntü FDM impregnasyonunu açıkça göstermektedir.

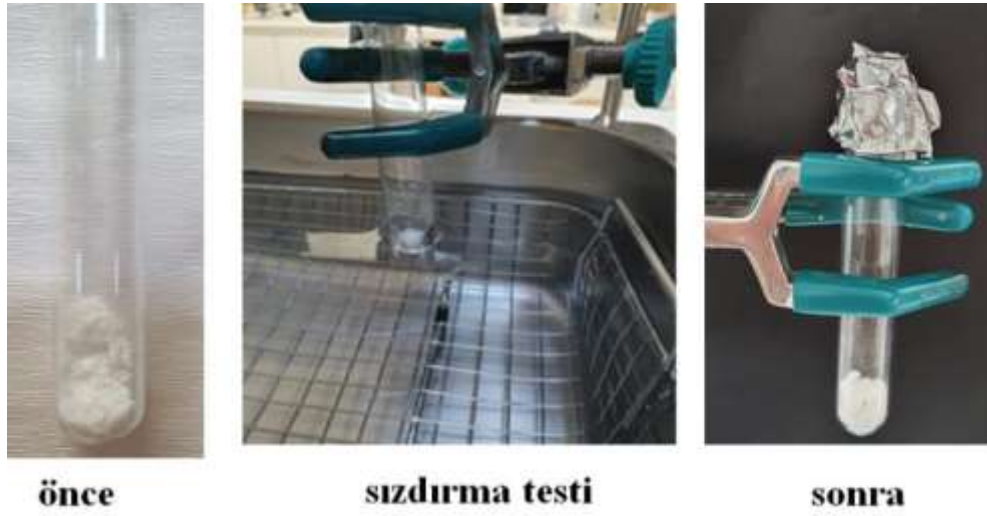


Şekil 4.5 : (a) Selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) destek materyali ve (b) HD-SNF5 kompozit FDM’e ait POM görüntüleri.

4.1.4 (STAB-SNF) İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin (FDMlerin) Sızdırma Testi

Enerji depolama malzemesi olarak tercih edilen faz değişim malzemelerinin kullanıldığı ekipmanda herhangi bir soruna ya da bozulmaya yol açmaması için şekilce kararlılığını süzdürmesi ve herhangi bir akma, sızdırma ya da bulaşma problemi göstermemesi uygulama açısından oldukça önemlidir. Bu anlamda, şekilce kararlı kompozit FDM olarak üretilen ve yüksek gizli ısı depolama özelliği sergileyen STAB-SNF5 kompoziti erime sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda sızıntı gösterip göstermediğinin incelenmesi amacıyla test edilmiştir. Bu amaçla üretilen kompozit malzeme bir cam tüpe yerleştirilmiş ve erime sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklık olan 45 ± 5 °C sabit sıcaklığa ayarlanmış bir ultrasonik su banyosunda bir saat süreyle bekletilmiştir (Şekil 4.6). Süre sonunda cam tüp banyodan çıkarılmış, ve cam tüp yüzeyinde FDM sızıntısını işaret eden herhangi bir yağ damlacığının oluşup oluşmadığı gözlenmiştir. Yapılan gözlem sonucunda cam tüp çeperinde n-HD sızıntısına atfedilebilecek bir yağlı spota rastlanmamıştır. Buna göre üretilen bu kompozit malzemenin faz değişim sıcaklığı üstündeki sıcaklıklarda da kararlı

yapısını koruduğu, sahip olduğu modifiye edilmiş matris yapısı sayesinde FDM'in gözeneklerde tutulduğu ve herhangi bir FDM sızıntısı göstermediği sonucuna varılmıştır.



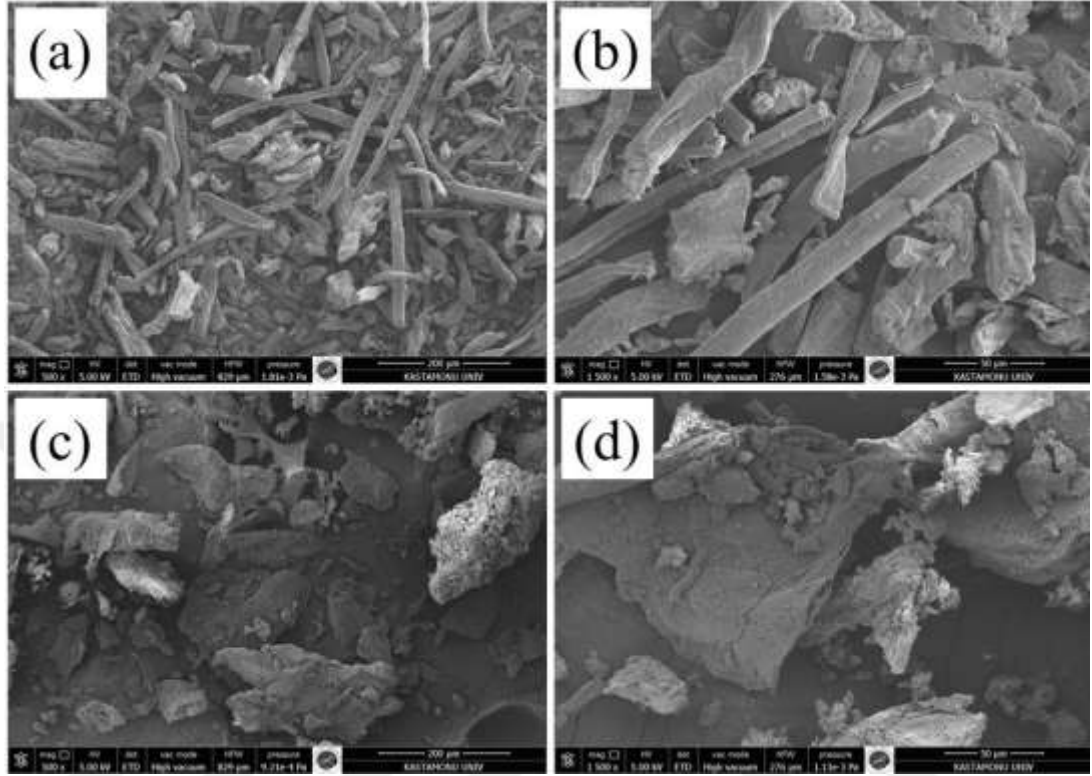
Şekil 4.6 : HD-SNF5 kompozit FDM'in sızdırma testi görüntüleri.

4.2 STAB-SNK Dolgu Katkılı PoliHIPE Kompozit İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin Üretilmesi

4.2.1 STAB ile Modifiye Edilmiş SNK Dolgu Malzemesinin Karakterizasyonu

Tez çalışmasının ikinci bölümünde farklı miktarlarda modifiye edilmiş selüloz nanokristaller (SNK) içeren hiyerarşik gözenekli yapıda karbon bazlı şablonlar (poliHIPE kompozitler) sentezlenmiştir. Yüksek iç fazlı emülsiyonların polimerizasyonu ile sentezlenen bu gözenekli kompozit malzemeler, n-hekzadekan içeren kompozit FDMlerin üretiminde destek matrisi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak satın alınan selüloz nanokristallerin (SNKlerin) hidrofilikliğinin azaltılarak yüksek iç fazlı emülsiyon sistemiyle uyumlaştırılması amacıyla STAB ajanı varlığında dondurarak şablonlama prosesi yoluyla modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Selüloz nanokristallerin (SNK) modifikasyon öncesi ve sonrası çekilen düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri Şekil 4.7'de yer almaktadır. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi saf selüloz kristaller modifikasyon öncesi birbirinden bağımsız çubuksu yapıdadır. Satın alınan firmanın belirttiği teknik özelliklere göre bu çubuksu yapılar ortalama 10-20 nm çapa ve 300-900 nm uzunluğuna sahiptir. Selüloz nanokristallerin gerçekleştirilen modifikasyon işlemi

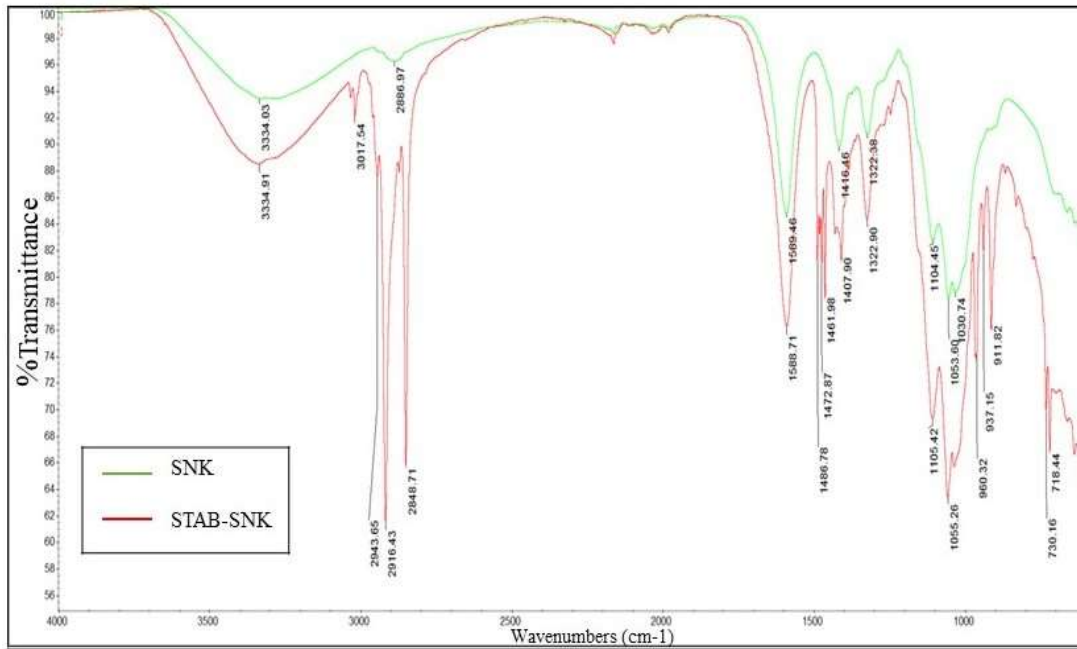
sonucunda çubuksu yapısının kaybolduğu ve STAB ajanı varlığından ötürü pürüzlü ve heterojen yapıların oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.7 : Düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri: (a)-(b) Modifikasyon öncesi selüloz nanokristaller (SNK), (c)-(d) STAB ajanı ile modifiye edilmiş selüloz nanokristaller (STAB-SNK).

Selüloz nanokristallerin (SNK) ve modifikasyon işlemi sonrası elde edilen selüloz nanokristal köpüğün (STAB-SNK) kimyasal yapı analizi FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.8’de yer almaktadır. 1322 cm^{-1} civarında yer alan pik selülozun OH gerilmelerinden ileri gelirken, $1104\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ band aralığında görülen pikler selüloza ait C-O gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Selülozun C-H gruplarına ait gerilme titreşimi ise 2886 cm^{-1} ’de görülmektedir. Diğer yandan STAB-SNK’a ait spektrum incelendiğinde selüloza ait karakteristik piklere ek olarak $2944\text{--}2848\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında STAB molekülüne ait metil ve metilen grupları kaynaklı C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. STAB’ın C-H bükülme titreşiminden kaynaklı pikler ise $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ bandında yer

almaktadır. Bundan başka 3335 cm^{-1} civarındaki yayvan pik SNK yüzeyinde mevcut OH grupları ile STAB molekülünde var olan amonyum bileşeni (NH_4^+) arasındaki elektrostatik etkileşime ($\text{OH}\cdots\text{N}^+$) atfedilebilir. Tüm bu sonuçlar selüloz nanokristallerin STAB ajanıyla başarılı bir şekilde modifiye edildiğini doğrulamaktadır. Yapıya surfaktan özelliğine sahip STAB ajanının katılması ile hidrofilik yapıdaki selüloz nanokristaller, destek malzemesi olarak sentezlenencek poliHIPE kompozitlerin üretimi için hazırlanacak yüksek iç fazlı emülsiyonlarla uyumlu hale getirilmiştir. Modifiye edilmiş SNK dolguların emülsiyon kararlılığına katkı sağlaması dışında, hazırlanacak gözenekli polimer kompozit destek malzemelerinin morfolojik, ısıl ve mekanik özelliklerini de iyileştirmesi hedeflenmiştir.



Şekil 4.8 : Selüloz nanokristallerin (SNK) ve modifikasyon işlemi sonrası elde edilen selüloz nanokristallerin (STAB-SNK) FT-IR spektrumları.

SNKlerin modifikasyon işlemi öncesi ve sonrası spesifik yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelge 4.3'ten görüldüğü üzere modifikasyon sonrası yüzey alanı artış göstermiştir.

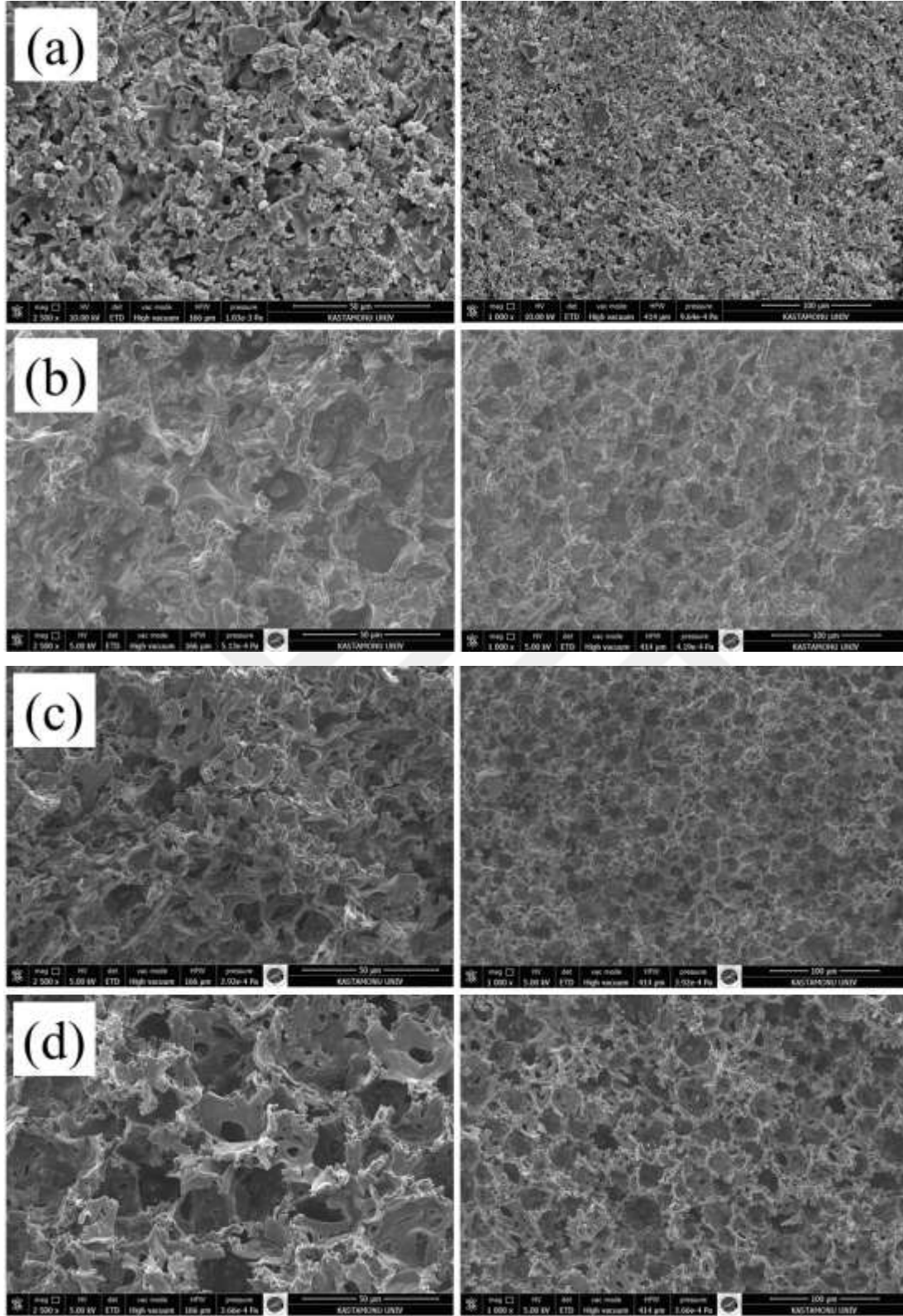
Çizelge 4.3 : SNK dolguların modifikasyon öncesi ve sonrası BET yüzey alanı ölçüm değerleri.

Bet Yüzey Alanı Ölçümleri	δ_{BET} (m ² /g)
SNK	0,7161
STAB-SNK	1,2883

4.2.2 Üretilen Saf PoliHIPE ve STAB-SNK Dolgu Katkılı Polihipe Kompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.2.1 Morfolojik özelliklerin karakterizasyonu

Şekilce kararlı kompozit FDM'lerin üretimi için destek malzemesi olarak kullanılmak üzere farklı oranlarda modifiye edilmiş selüloz nanokristal (SNK) dolgu içeren hiyerarşik gözenekli yapıda karbon bazlı şablonlar yüksek iç fazlı emülsiyonların polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezlenen dolgu içermeyen poliHIPE ve farklı katkı oranlarında (%0,5, %0,75, %1,00) STAB-SNK dolgu içeren poliHIPE kompozitlerin morfolojisi SEM analizi ile aydınlatılmıştır. Şekil 4.9 a-d'e görüldüğü üzere sentezlenen tüm poliHIPE malzemelerde, geleneksel poliHIPE morfolojisinde görülen açık hücrelerin ve bu hücreleri birbirine bağlayan gözenek geçitlerinin oluştuğu görülmüştür. Diğer yandan, STAB-SNK dolgu artışının gözenek morfolojisinde iyileşme sağladığı, en iyi morfolojiye sahip kompozitin PHPC1.0 destek malzemesinin olduğu görülmüştür. Bu durum STAB-SNK dolgusunun emülsiyon kararlılığına olumlu katkıda bulunarak yardımcı surfaktan benzeri bir görev üstlenmesine atfedilebilir.



Şekil 4.9 : (a) PHPC0 (b) PHPC0,5 (c) PHPC0,75 (d) PHPC1.0 dolgusu içeren gözenekli polimerlerin SEM görüntüsü.

Sentezlenen poliHIPE destek materyallerinin spesifik yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.4'te sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü üzere dolgu miktarı arttıkça morfolojisinde düzelmesine bağlı olarak yüzey alanının arttığı ve en yüksek yüzey alanına PHPC1.00 kompozitinin sahip olduğu görülmüştür. Bu özellik, gözeneklere n-hekzadekan nüfuzu için yeterli alanın sağlanması açısından destek materyallerinde istenen bir özelliktir.

Çizelge 4.4 : Saf poliHIPE ve STAB-SNK dolgu katkılı PoliHIPE kompozitlerin spesifik yüzey alanı değerleri.

Bet Yüzey Alanı Ölçümleri δ_{BET} (m ² /g)	
PHPC0	1,8911
PHPC0.50	1,1447
PHPC0.75	1,3946
PHPC1.00	2,6027

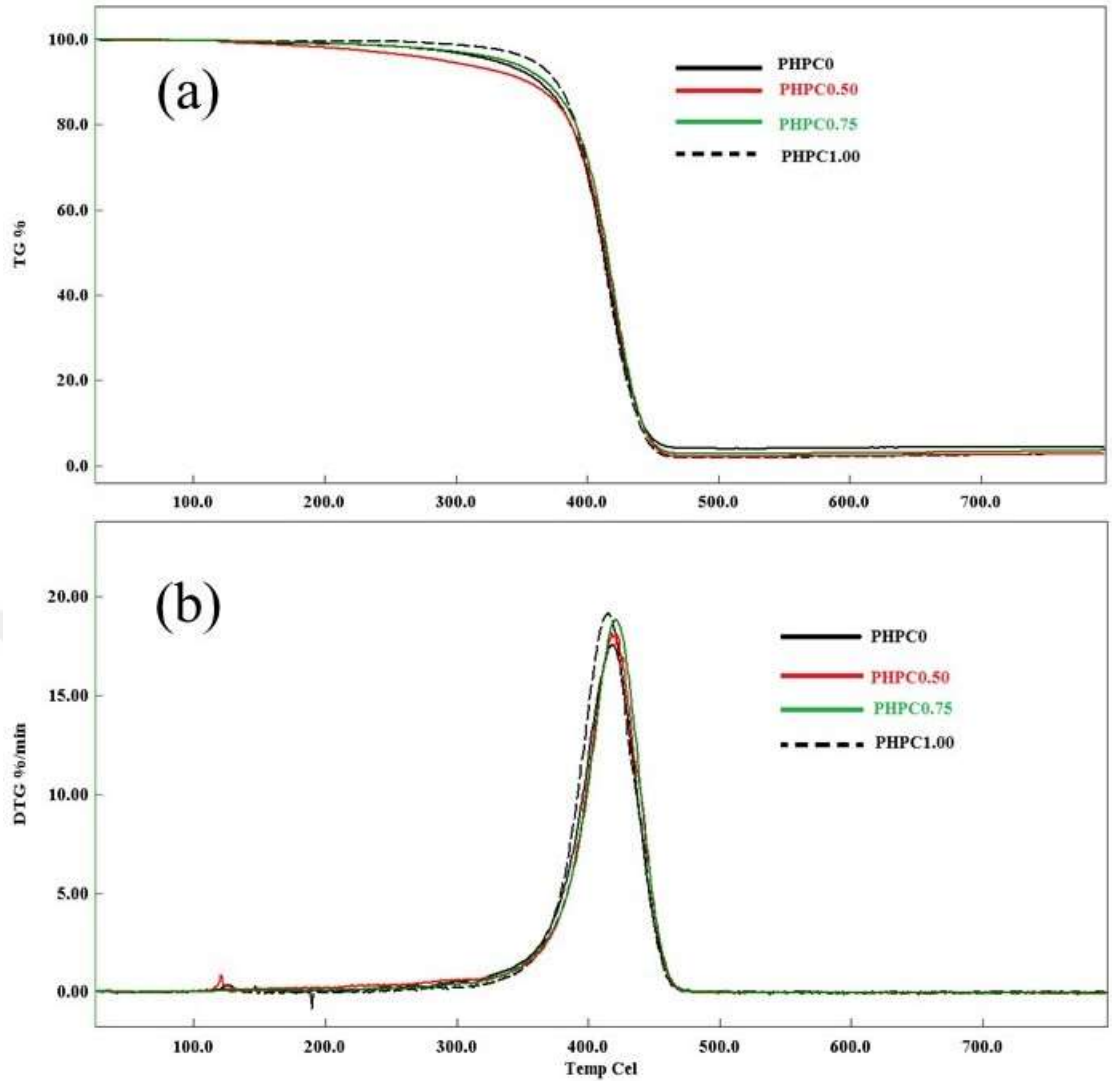
4.2.2.2 Isıl özelliklerin karakterizasyonu

Saf poliHIPE ve farklı katkı oranlarında STAB-SNK dolgu içeren poliHIPE kompozitlerinin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) ile araştırılmış ve bu malzemelere ait termogramlar Şekil 4.10'da sunulmuştur. Ayrıca polimerlerin ağırlığının %5'ini, %10'unu kaybettiği sıcaklıklar (sırasıyla Td₅, ve Td₁₀) yanında, %50 ağırlık kaybının gerçekleştiği (Td₅₀) sıcaklık değerleri bozunma hızları ile birlikte Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Şekilde yer alan saf poliHIPE ile STAB-SNK dolgularını farklı yüzdelerde içeren poliHIPE kompozitlerin ait termogramları incelendiğinde PHPC0.5 kompoziti haricindeki sentezlenen tüm kompozitlerin ağırlığının %5'ini kaybettiği sıcaklık Td₅ değerleri ile ağırlığının %10'unu kaybettiği sıcaklık değeri Td₁₀'a karşılık gelen bozunma başlangıç sıcaklıkları saf poliHIPE'ye göre dolgu miktarıyla artış göstermiştir. Bozunma başlangıç sıcaklıkları Td₅ ve Td₁₀'da görülen en yüksek artış (sırasıyla 29 °C ve ~13 °C), en yüksek dolgulamanın olduğu PHPC1.0 kompozitine

aittir. Bu durum dolgu artışıyla düzelen morfolojiye bağlı olarak ısı kararlılığın da artmasına bağlanabilir. Diğer bir deyişle dolgu ve polimer matris arasındaki güçlü etkileşimler, polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayarak, bozunma ürünlerinin difüzyonunu geciktirmiştir denilebilir. Diğer yandan PHPC0.5 kompozitinin bozunma başlangıç sıcaklıkları (T_{d5} , ve T_{d10}) saf poliHIPE'ye göre daha düşük olmasına rağmen, bu kompozitin ağırlığının %50'sini kaybettiği sıcaklık olan T_{d50} değeri daha yüksektir. Bu kompozitin başlangıç sıcaklıklarında (100-350°C civarında) daha hızlı bozunmasının yapıdaki nanoselüloz yüzeyinde ve/veya gözenekler arasında kalan su/nemin uzaklaşmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca T_{d50} sıcaklıkları (malzemenin ağırlığının % 50'sini kaybettiği sıcaklık) incelendiğinde çok büyük farklar olmasa da genel olarak dolgu artışıyla bir artış eğilimi olduğu, PHPC0.5 ve PHPC0.75 kompozit malzemelerinin, saf poliHIPE'ye kıyasla daha yüksek T_{d50} sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, STAB-SNK nano dolgusu ile polimer matris arasındaki etkileşimlerin, bu kompozitlerdeki homojen dağılıma bağlı olarak daha güçlü olmasına dayandırılabilir. Kütle kaybının en fazla olduğu pik maksimum sıcaklık değerleri incelendiğinde belirgin farklılıklar olmamasına rağmen en yüksek sıcaklık değerine (420.8 °C) PHPC0.75 kompozitinin sahip olduğu görülmüştür. Bozunma hızları incelendiğinde ise dolgu miktarı ile göreceli hafif bir artış görülse de saf poliHIPE'e göre çok büyük bir değişim olmadığı söylenebilir. Tüm bu sonuçlara göre, dolgu artışıyla gözlenen morfolojideki düzelmeyi ek olarak daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklıklarının elde edilmesi, polimer matris ve STAB-SNK dolgu arasındaki etkileşimlerle zincir hareketliliğinin kısıtlanması ve bunun sonucunda bozunma ürünlerinin ayrılmasının engellenmesine bağlanabilir.

Dolgu içermeyen saf gözenekli şablona (PHPC0) kıyasla %1.0 oranında STAB-SNK dolgu içeren PHPC1.0 kompozitinin daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklıklarına sahip olması nedeniyle ısı kararlılığı yüksek bir destek materyali olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 4.10 : (a) Saf poliHIPE ve STAB-SNK dolgusunu içeren kompozitlerin TGA termogramları, (b) Saf poliHIPE ve STAB-SNK dolgusunu içeren kompozitlerin türevsel TGA termogramları.

Çizelge 4.5 : Saf haldeki poliHIPE matris ve STAB-SNK dolgusunu içeren gözenekli kompozitlerinin TGA sonuçları.

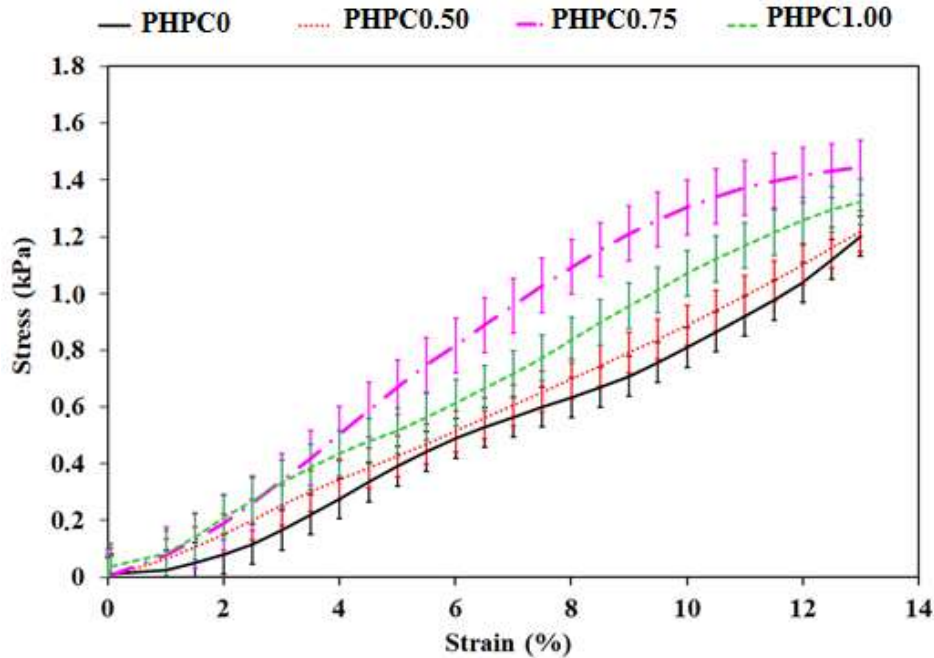
Malzeme	Td ₅ (°C) ^a	Td ₁₀ (°C) ^a	Td ₅₀ (°C) ^a	Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı ^b (% .dk ⁻¹ , °C)
PHPC0	329,5	363,8	412,7	17,56 (418,6 °C)
PHPC0.5	290,2	355	414,1	18,22 (418,3 °C)
PHPC0.75	337,6	368,6	415,3	18,84 (420,8 °C)
PHPC1.0	358,5	376,7	412,1	19,14 (415,2 °C)

^a TGA eğrilerinden belirlenmiştir.

^b DTG eğrilerinden belirlenmiştir.

4.2.2.3 Mekanik özellikler

STAB-SNK dolgu içermeyen ve içeren tüm poliHIPE destek materyallerinin basma modülü ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 4.11’de ve bunlara ait ölçüm değerleri Çizelge 4.6’de sunulmuştur.



Şekil 4.11 : Seri halde üretilen poliHIPE gözenekli kompozitlerinin basma modülü ölçümleri.

Şekil 4.11 ve Çizelge 4.6’den görüldüğü üzere üretilen tüm kompozitler, STAB-SNK dolgu içermeyen gözenekli şablona kıyasla daha yüksek basma modülü değerlerine

sahip olmuştur. Genel olarak STAB-SNK dolgu katkısı arttıkça basma modülü değerlerinde artış olduğu ve en yüksek basma modülü değerlerine sırasıyla PHPC0.75 (10700 kPa) ve PHPC1.0 (9730 kPa) malzemelerinin sahip olduğu söylenebilir.

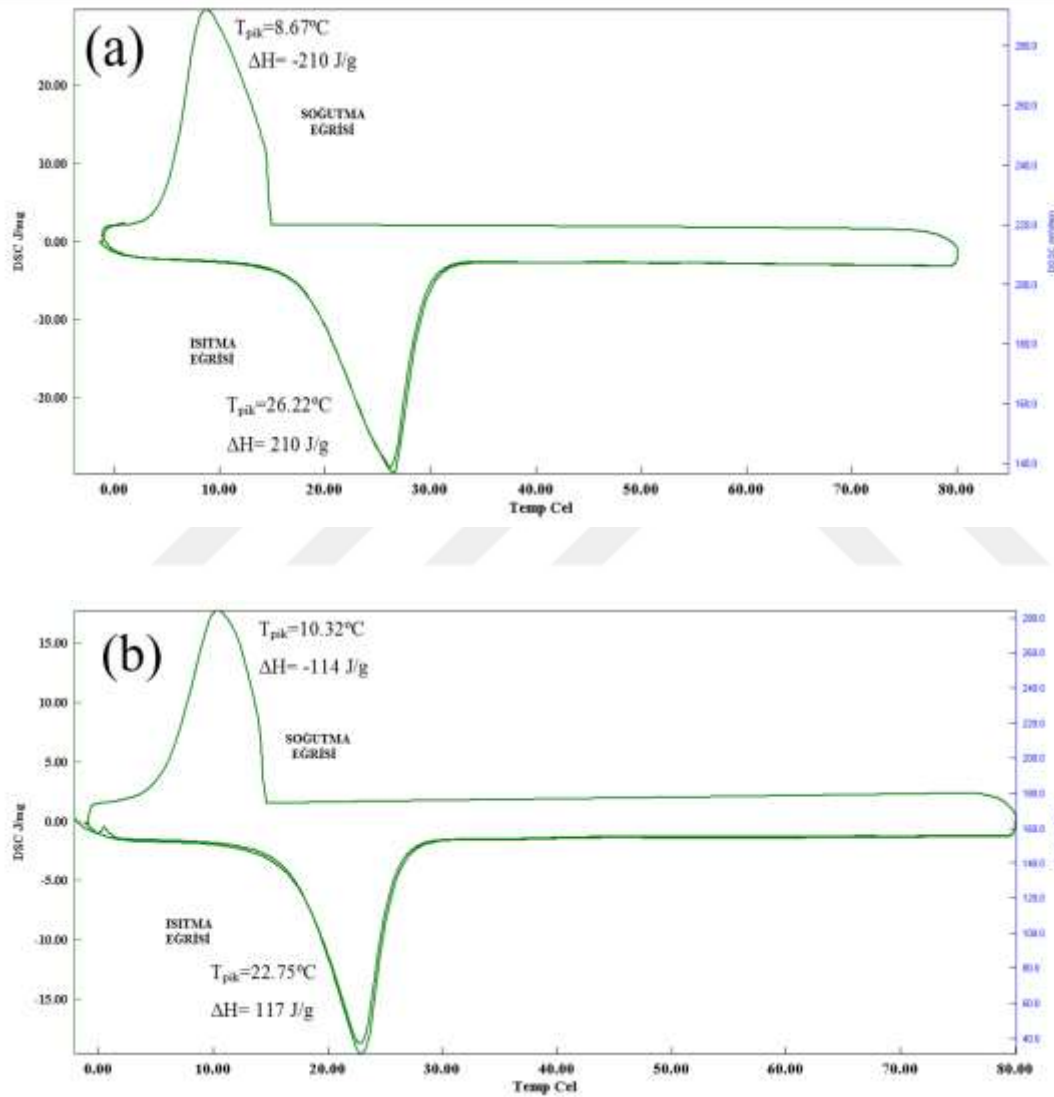
Çizelge 4.6 : Seri halde üretilen poliHIPE destek materyallerinin basma modülü sonuçları.

PoliHIPE	Basma Modülü
PHPC 0	6650 kPa
PHPC 0.50	7500 kPa
PHPC 0.75	10700 kPa
PHPC 1.0	9730 kPa

4.2.3 STAB-SNK Dolgu Katkılı PoliHIPE Kompozit İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi

Üretilen poliHIPE kompozitler içinde en iyi morfolojiye ve en yüksek yüzey alanına sahip olan PHPC1.0 kompoziti, n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM üretiminde destek materyali olarak kullanılmak amacıyla seçilmiştir. Bu kompozit aynı zamanda yüksek ısıl kararlılığa ve iyi mekanik dayanıma da sahiptir. Tek adımda FDM impregnasyonu metoduyla üretilen şekilce kararlı kompozit FDM; *PHPC1.0-HD* ve *n-HD*'in DSC analiziyle elde edilen ısıtma ve soğuma eğrileri Şekil 4.12'de ve bunlara ait ısı verileri ise Çizelge 4.7'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 4.7'de verilen DSC sonuçları incelendiğinde n-HD'nin pik erime ve kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 26,22 °C ve 8,67 °C bulunmuş, erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 210 J.g⁻¹ ve -210 J.g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Buna karşın üretilen kompozitlerin n-HD'a kıyasla pik erime sıcaklıkları daha düşük, pik kristallenme sıcaklıkları ise göreceli olarak daha yüksek bulunmuştur. Üretilen şekilce kararlı kompozit FDM'in n-hekzadekan içeriği (%) denklem (3)'e göre hesaplanmış ve PHPC1.0HD adlı kompozitin %55,71 oranında n-HD içerdiği bulunmuştur. Üretilen PHPC1.0-HD kompozit malzemesinin pik erime ve pik kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 22,75 °C ve 10,32 °C bulunurken, erime entalpisi 117 J/g, kristallenme entalpisi ise -114 J/g olarak belirlenmiştir. Şekilce

kararlı kompozitin, herhangi bir koruyucu kapsül içermeyen serbest n-HD'e göre daha düşük gizli ısı depolama değerine sahip olması beklenen bir durumdur. Diğer yandan üretilen şekilce kararlı kompozit FDM, *PHPC1.0-HD*'nın , gösterdiği faz geçiş sıcaklığı ($T_{pik-erime}=22,7^{\circ}C$) ve sahip olduğu yüksek ısı enerji depolama kapasitesi ($\Delta H_{erime}=117 \text{ J/g}$) sayesinde düşük sıcaklıktaki ısı enerji depolama uygulamaları için önemli bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.12 : (a) n-HD ve (b) PHPC1.0-HD kompozit FDM'e ait DSC soğutma ve ısıtma eğrileri.

Çizelge 4.7 : n-HD ve PHPC1.0-HD kompozit FDM'nin DSC analizi sonucu elde edilen ısı özellikleri.

Malzeme	^a T _{ie} (°C)	^b T _{pe} (°C)	^c T _{se} (°C)	^d ΔH _e (J.g ⁻¹)	^e T _{ik} (°C)	^f T _{pk} (°C)	^g T _{sk} (°C)	^h ΔH _k (J.g ⁻¹)	n- hekzadekan içeriği (%ağır.)
n-HD	18,16	26,22	29,18	210	14,71	8,67	4,58	-210	-
PHPC1.0-HD	16,73	22,75	25,91	117	14,49	10,32	5,31	-114	55,71

^aDSC ısıtma eğrisinde ilk erime sıcaklığı

^bDSC ısıtma eğrisinde pik erime sıcaklığı

^cDSC ısıtma eğrisinde son erime sıcaklığı

^dDSC ısıtma eğrisinde erime entalpisi

^eDSC soğutma eğrisinde ilk kristallenme sıcaklığı

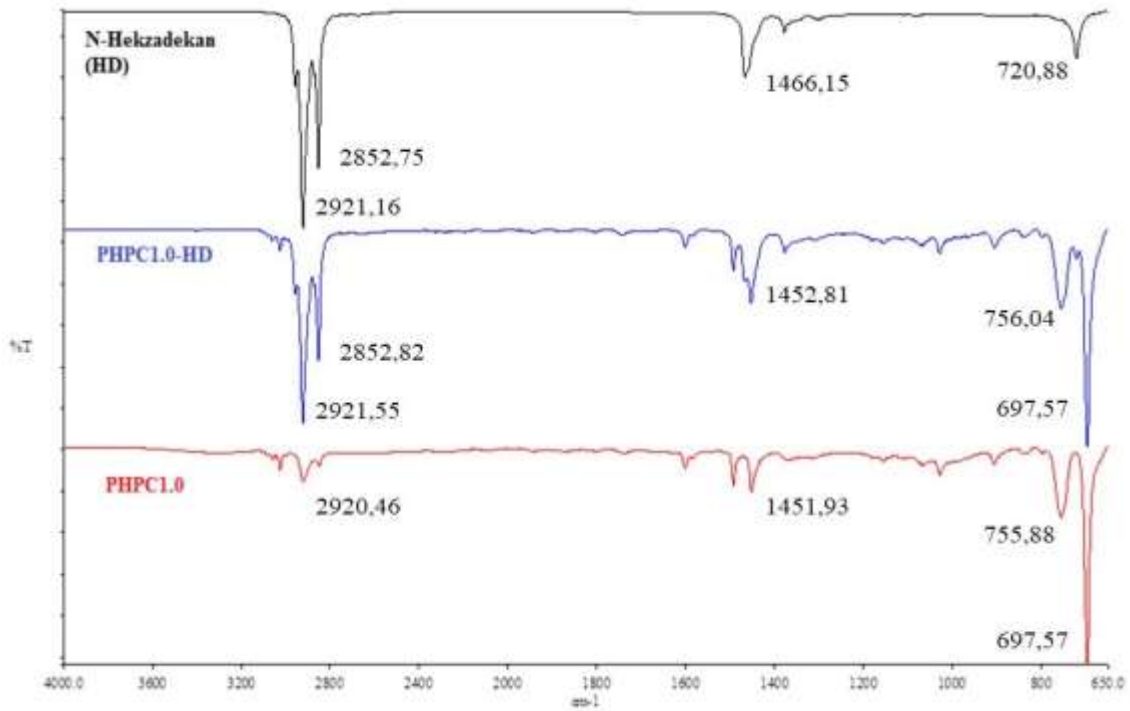
^fDSC soğutma eğrisinde pik kristallenme sıcaklığı

^gDSC soğutma eğrisinde son kristallenme sıcaklığı

^hDSC soğutma eğrisinde kristallenme entalpisi

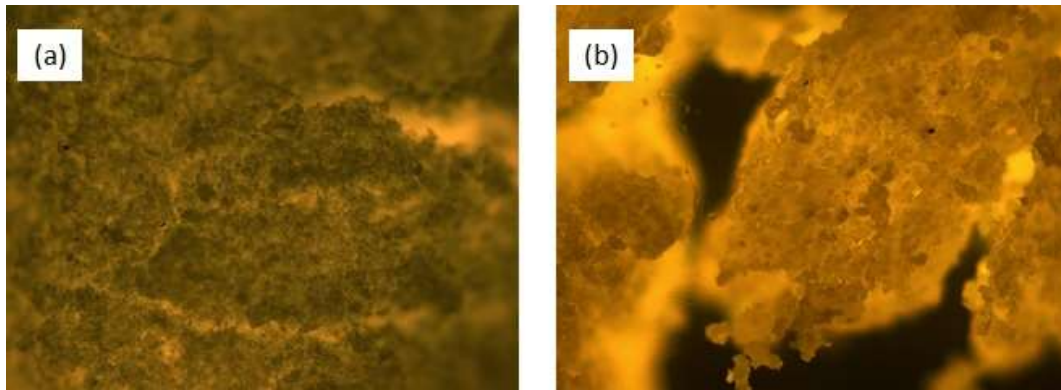
4.2.4 STAB-SNK Dolgu Katkılı PoliHIPE Kompozit İskelete Sahip Parafin Esaslı Kompozit Faz Değişim Maddelerinin Morfolojik ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

İmpregnasyon işleminin başarısını doğrulamak ve üretilen kompozit FDM'in kimyasal yapısını belirlemek için sentezlenen destek materyalinin (PHPC1.0), n-hekzadekanın (n-HD) ve kompozit FDM'nin (PHPC1.0-HD) FT-IR analizi ile spektrumları elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.13 'de sunulmuştur. N-hekzadekana ait spektrum incelendiğinde 2956, 2921 ve 2852 cm⁻¹'de görülen gerilme titreşimleri alifatik zincirde yer alan C-H gruplarından kaynaklanmaktadır. 1466 cm⁻¹, 1378 ve 720 cm⁻¹'de görülen pikler sırasıyla pik C-H bükülme titreşimi, metil ve uzun zincirli metil bükülme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Diğer yandan polistiren-divinil benzen esaslı PHPC1.0 destek materyaline ait spektrumunda 755 ve 697 cm⁻¹ de görülen pikler aromatik C-H gruplarından kaynaklı bükülme titreşimlerini ifade ederken, 1600-1451 cm⁻¹ band aralığında ortaya çıkan pik grubu aromatik C=C gruplarının yolaştığı bükülme titreşimleridir. Üretilen PHPC1.0-HD kompozit FDM' e ait spektrum incelendiğinde ise bu spektrumun hem n-HD'a, hem de poliHIPE kompozit matrisdeki (PHPC1.0) tüm karakteristik pikleri içerdiği görülmüştür. Ayrıca poliHIPE kompozit destek materyali ile n-HD arasında herhangi bir kimyasal reaksiyonu işaret edebilecek yeni bir pik ortaya çıkmamıştır. Bu veriler parafin esaslı şekilde kararlı kompozit malzemenin başarılı bir şekilde üretildiğini teyit etmektedir.



Şekil 4.13 : n-HD, PHPC1.0 ve PHPC1.0-HD kompozitinin FT-IR spektrumları.

PHPC1.0 destek materyali ve elde edilen PHPC1.0-HD kompozitinin polarize optik mikroskop (POM) altında oda sıcaklığında elde edilen görüntüleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14 a'da destek materyali olarak üretilen PHPC1.0 destek matrisine ait POM görüntüsü, Şekil 4.14 b'de ise n-hekzadekan içeren PHPC1.0-HD kompozitine ait POM görüntüsü görülmektedir. Şekil 4.14 b'den görüldüğü gibi n-HD'nin gözeneklere impregnasyonu sonucunda n-HD'nin varlığını doğrulayan yoğun mat bölgelerin oluştuğu görülmüştür. Bu görüntü FDM impregnasyonunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.14 : (a) PHPC1.0 destek materyali ve (b) PHPC1.0-HD kompozit FDM'e ait POM görüntüleri.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında parafin esaslı FDM olarak n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM'ler hazırlanmıştır. Şekilce kararlı kompozit FDM eldesinde destek materyali olarak kullanılacak matris selüloz nano kristal (SNK) ve selüloz nanofiber (SNF) dolguları içerecek şekilde iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak kuaterner amonyum tipinde bir sürfaktan olan STAB kullanılarak dondurarak şablonlama yöntemiyle selüloz nanofibril (SNF) ve selüloz nanokristaller (SNK) modifiye edilmiştir.

Tez çalışmasının ilk bölümünde, modifiye edilmiş selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) iskelete, n-hekzadekan tek adımda impregnasyon yöntemiyle entegre edilmiş ve elde edilen kompozit malzemelerin kimyasal, morfolojik ve ısı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen şekilce kararlı kompozit FDM'nin sızdırmazlık özelliği test edilmiştir. Bu bölümde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- %50 STAB-SNF -%50 n-HD bileşimine sahip FDM kompoziti, en yüksek FDM içeriğine (%26,05) sahip olmuştur,
- Bu kompozitin gizli ısı değeri ve pik erime sıcaklığı sırasıyla 54,7 J/g ve 20,54 °C olarak ölçülmüştür,
- Gerçekleştirilen FT-IR analizi ve çekilen polarize optik mikroskop görüntüleriyle de kompozit yapısındaki faz değişim maddesinin varlığı kanıtlanmıştır,
- Üretilen kompozit malzeme yüksek sıcaklıkta herhangi bir sızıntı göstermemiş ve şekilce kararlılığını korumuştur.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, farklı miktarlarda modifiye edilmiş selüloz nanokristaller (STAB-SNK) içeren hiyerarşik gözenekli yapıda karbon bazlı şablonlar sentezlenmiş ve elde edilen gözenekli şablonlar içinden seçilen PHPC1.0 kompoziti, n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM'lerin üretilmesinde matris olarak kullanılmıştır. Bu bölümde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Gözenek yapıları ve gözenek geçitlerinin varlığı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile doğrulanmıştır.

- STAB-SNK dolgu artışının gözenek morfolojisinde düzelme sağladığı, en iyi morfolojiye ve BET yüzey alanı ölçümlerine göre en yüksek yüzey alanına sahip kompozitin; PHPC1.0 destek malzemesinin olduğu görülmüştür.
- STAB-SNK dolgu içermeyen gözenekli şablona kıyasla %1.0 oranında dolgu içeren PHPC1.0 kompozitinin en yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu bulunmuştur.
- Üretilen tüm kompozitler, STAB-SNK dolgu içermeyen gözenekli şablona kıyasla daha yüksek basma modülüne sahip olmuştur. En yüksek basma modülü değerleri sırasıyla PHPC0.75 ve PHPC1.0 destek malzemelerine aittir.
- PHPC1.0 tek adımda impregnasyon yöntemiyle n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit FDM üretilmesinde kompozit matrisi olarak kullanılmıştır. Üretilen PHPC1.0 kompozit FDM'nin faz geçiş sıcaklığı $T_{\text{pik-erime}}=22,7^{\circ}\text{C}$, ısı depolama kapasitesi $\Delta H_{\text{erime}}=117 \text{ J/g}$ olarak belirlenmiş ve n-hekzadekan içeriği %55,71 olarak hesaplanmıştır.

Tüm bu sonuçlara göre, üretilen şekilce kararlı kompozit FDM'lerin bina ısıtma/soğutma uygulamalarında ihtiyaç duyulan ısı konfor sıcaklığının karşılayabilecek faz değişim sıcaklık aralığına (18-30 °C) sahip olduğu ve selüloz temelli yeşil mühendislik ürünü bu kompozit malzemelerin kayda değer yüksek ısı depolama kapasiteleriyle akıllı binalarda iç konfor sıcaklığının sağlanmasına yönelik enerji depolama uygulamalarında literatüre önemli katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Destekleyen Kişi ve Kurum Bilgisi

Bu alışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 2020/YL/0005).





KAYNAKLAR

- [1] M.S. Mert, M. Sert, H.H. Mert, Isıl enerji depolama sistemleri için organik faz değıştiren maddelerin mevcut durumu üzerine bir inceleme, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 6(1) (2018) 161-174.
- [2] A. Jamekhorshid, S.M. Sadrameli, M. Farid, A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium, Renewable and Sustainable Energy Reviews 31 (2014) 531–542.
- [3] M.S. Mert, H.H. Mert, M. Sert, Investigation of thermal energy storage properties of a microencapsulated phase change material using response surface experimental design methodology, Applied Thermal Engineering 149 (2019) 401-413.
- [4] H. Badenhorst, A review of the application of carbon materials in solar thermal energy storage, Solar Energy 192 (2019) 35–68.
- [5] D. Wu, W. Wen, S. Chen, H. Zhang, Preparation and properties of a novel form-stable phase change material based on a gelator, Journal of Materials Chemistry 3 (2015) 2589-2600.
- [6] H. H Mert, PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage. International Journal of Energy Research 44 (2020) 6583-6594.
- [7] B. Li, T. Liu, L. Hu, Y. Wang, S. Nie, Facile preparation and adjustable thermal property of stearic acid–graphene oxide composite as shape-stabilized phase change material, Chemical Engineering Journal 215-216 (2013) 819–826.
- [8] J. Chen, J. Li, H. Wang, W. Huang, W. Sun, T. Xu, Preparation and effectiveness of composite phase change material for performance improvement of open graded friction course, Journal of Cleaner Production 214 (2019) 259-269.
- [9] M. M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, B. Tang, Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage: A review, Applied Energy 235 (2019) 846–873.
- [10] H.H. Mert, M.S. Mert, Preparation and characterization of encapsulated phase change materials in presence of gamma alumina for thermal energy storage applications, Thermochimica Acta 681 (2019) 178382.

- [11] M.S. Mert, H.H. Mert, C. Yılmaz Gümüş, Preparation and characterization of paraffin microcapsules for energy saving applications, *Journal of Applied Polymer Science* 136 (2019) 47874.
- [12] Y. Li, S. Yu, P. Chen, R. Rojas, A. Hajian, L. Berglund, Cellulose nanofibers enable paraffin encapsulation and the formation of stable thermal regulation nanocomposites, *Nano Energy* 34 (2017) 541-548.
- [13] N. Lavoine, L. Lennart Bergström, Nanocellulosebased foams and aerogels: processing, properties, and applications *Mater. Chem.: A Review, Journal of Materials Chemistry A* 5 (2017) 16105-16117.
- [14] S. Gupta, F. Martoia, L. Orgéas, P.J.J. Dumont, Ictemplated porous nanocellulose-based materials: current progress and opportunities for materials engineering, *Applied Sciences* 8 (2018) 2463.
- [15] A. Zaman, F. Huang, M. Jiang, W. Wei, Z. Zhou, Preparation, properties, and applications of natural cellulosic aerogels: A review. *Energy and Built Environment* 1(1) (2020) 60-76.
- [16] A. Kaboorani, B. Riedl, Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant. *Industrial Crops and Products*, 65 (2015) 45-55.
- [17] M. Salajkova, L.A. Berglund, Q. Zhou, Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium Salts, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 19798-19805.
- [18] B. Young, G. Falzone, Z. She, A.M. Thiele, Z. Wei, N. Neithalath, G. Sant, L. Pilon, Early-age temperature evolutions in concrete pavements containing microencapsulated phase change materials, *Construction and Building Materials* 147 (2017) 466-477.
- [19] Y. Xiaohu, G. Zengxu, L. Yanhua, J. Liwen, H. Ya-Ling, Effect of inclination on the thermal response of composite phase change materials for thermal energy storage, *Applied Energy* 238 (2019) 22-33.
- [20] B. Zhang, Z. Zhang, Microencapsulation of phase change materials with polystyrene/ cellulose nanocrystal hybrid shell via pickering emulsion polymerization, *Sustainable Chem. Eng.* 7 (2019) 17756–17767.
- [21] H. Feng, L. Tang, G. Zeng, Y. Zhou, Y. Deng, X. Ren, B. Song, C. Liang, M. Wei, J. Yu, Core-Shell nanomaterials: applications in energy storage and conversion, *Advances in Colloid and Interface Science* 267 (2019) 20-46.

- [22] M. A. Sharif, A. A. Al-Abidi, S. Mat, K. Sopian, M. H. Ruslan, M. Y. Sulaiman, et al., Review of the application of phase change material for heating and domestic hot water systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015) 557–568.
- [23] X. Jin, M.A. Medina, X. Zhang, On the importance of the location of PCMs in building walls for enhanced thermal performance, *Applied Energy* 106 (2013) 72–78.
- [24] W. Weixiong, W. Wei, W. Shuangfeng, Form-Stable and thermally induced flexible composite phase change material for thermal energy storage and thermal management applications, *Applied Energy* 236 (2019) 10-21.
- [25] M.S. Mert, M. Sert, H.H. Mert, Isıl enerji depolama sistemleri için organik faz değiştiren maddelerin mevcut durumu üzerine bir inceleme, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 6(1) (2018) 161-174.
- [26] M. Li, B. Mu, Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A Review, *Applied Energy* 242 (2019) 695-715.
- [27] A. Sarı, Faz değişimi yoluyla ısı enerjisinin depolanması ve bu alanda yapılan çalışmalar, *Kimya Lisans Öğrencileri Araştırma Projesi Eğitim Çalıştayı*, 20-28 (2011) Temmuz, Çanakkale, Türkiye.
- [28] S. Zhang, D. Feng, L. Shi, L. Wang, Y. Jin, L. Tian, Y. Yan, A review of phase change heat transfer in shape-stabilized phase change materials (ss-PCMs) based on porous supports for thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135 (2021) 110127.
- [29] B. Nie, A. Palacios, B. Zou, J. Liu, T. Zhang, Y. Li, Review on phase change materials for cold thermal energy storage applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 134 (2020) 110340.
- [30] J. Jeon, J. H. Park, P. Wi, P. W. Yang, Y. P. Ok, P. Kim, Latent heat storage biocomposites of phase change material-biochar as feasible eco-friendly building materials, *Environmental Research* 172 (2019) 637-648.
- [31] M. Farid, A. Auckaili, S.A.K. Razack, A. Said, A review on phase change energy storage: Materials and Applications, Vol. 45 (2004) 1597-1615.
- [32] G. Adel, P.A. Klein, J.A. Duffie, Analysis of collector-storage building walls using phase-change materials, *Solar Energy* 47(1991) 237-242.

- [33] Y. Xiaohu, G. Zengxu, L. Yanhua, J. Liwen, H. Ya-Ling, Effect of inclination on the thermal response of composite phase change materials for thermal energy Storage, *Applied Energy* 238 (2019) 22-33.
- [34] M. Fırat, M. Okcu, Y. Varol, Bir enerji depolama tankının farklı konumlarının erime ve katılaşma sürecine etkisinin sayısal olarak incelenmesi, *Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi* 28 (2016) 275-281.
- [35] B. Kamkari, H. Shokouhmand, F. Bruno, experimental investigation of the effect of inclination angle on convection-driven melting of phase change material in a rectangular enclosure, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 72 (2014) 186-200.
- [36] D. Ng, Y. Tseng, Y. Shih, H. Lian, Y. Yu, Synthesis of novel phase change material microcapsule and its application, *Polymer*, 133 (2017) 250-262.
- [37] F. Wanhan, L. Xianghui, X. Hongzhou, W. Shuangfeng, G. Xuenong, Z. Zhang, Y. Fang, Thermophysical properties of n-tetradecane@polystyrene-silica composite nanoencapsulated phase change material slurry for cold energy storage, *Energy and Buildings*, 136 (2017) 26-32.
- [38] C. Alkan, A. Sarı, A. Karaipekli, Preparation, thermal properties and thermal reliability of microencapsulated n-eicosane as novel phase change material for thermal energy storage, *Energy Conversion and Management*, 52 (2011) 687-692.
- [39] M. Casini, Phase Change Material. *Smart Building*, (2016) 179-218.
- [40] Y. Konuklu, O. Ersoy, H. Paksoy, Ö. Y. Toraman, S. Evcimen, S. Çelik, termal enerji depolama materyali olarak diyatomit/faz değiştiren madde kompozitlerinin üretilmesi, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6 (2017) 238-243.
- [41] H. Nazir, M. O. Batool, F. Bolivar, J. Marllory, I. Xinhai, K. Vignarooban, P. Patrick, I. Kannan, M. Arunachal, Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 129 (2019) 491-523.
- [42] Y. Konuklu, H.O. Paksoy, M. Ünal, Nanoencapsulation of n-alkanes with poly(styrene-co-ethylacrylate) shells for thermal energy storage, *Applied Energy*, 150 (2015) 335-340.

- [43] A. Sarı, C. Alkan, D.K. Doğuşcu, A. Biçer, Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene Shell for latent heat thermal energy storage, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 126 (2014) 42-50.
- [44] C.Y. Zhao, Z.G. Wu, Heat transfer enhancement of high temperature thermal energy storage using metal foams and expanded graphite, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011) 636-643.
- [45] C.Y. Zhao, G.H. Zhang, Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMS): fabrication, characterization and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 3813-3832.
- [46] A. Sarı, C. Alkan, A. Altıntaş, Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties of micro-nanoencapsulated fatty acids by polystyrene shell, *Applied Thermal Engineering* 73 (2014) 1160-1168.
- [47] X. Bao, H. Yang, X. Xu, T. Xu, H. Cui, W. Tang, G. Sang, W.H. Fung, Development of a stable inorganic phase change material for thermal energy storage in buildings, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 208 (2020) 110420.
- [48] M.Z. Yılmazoğlu, Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri ve Binalarda Uygulanması *Politeknik Dergisi* 13 (2010) 33-42.
- [49] P. Singh, R.K. Sharma, A.K. Ansu, R. Goyal, A. Sarı, V.V. Tyagi, A comprehensive review on development of eutectic organic phase change materials and their composites for low and medium range thermal energy storage applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 223 (2021) 110955.
- [50] E. J. Basingh, A. A. Valan, Characterisation and stability analysis of eutectic fatty acid as a low cost cold energy storage phase change material, *Journal of Energy Storage* 31 (2020) 101708.
- [51] G. Lu, Y. Li, F. Hassani, X. Zhang, The influence of microwave irradiation on thermal properties of main rock-forming minerals, *Applied Thermal Engineering* 112 (2017) 1523– 1532.
- [52] A. Sarı, Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings, *Energy and Buildings* 96 (2015) 193– 200.
- [53] S. Liu, H. Yang, Stearic acid hybridizing coal-series kaolin composite phase change material for thermal energy storage, *Applied Clay Science* 101 (2014) 277–281.

- [54] L. Jiesheng, Y. Yuanyuan, H. Xiang, Research on the preparation and properties of lauric acid/expanded perlite phase change materials, *Energy and Buildings* 110 (2016) 108–111.
- [55] K. Naplocha, A. Dmitruk, J. Kaczmar, J. Lichota, D. Smykowski, Effects of cellular metals on the performances and durability of composite heat storage systems, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 114 (2017) 1214–1219.
- [56] Y.L. Li, J.H. Li, W.W. Feng, X. Wang, H.G. Nian, Design and preparation of the phase change materials paraffin/porous Al₂O₃@graphite foams with enhanced heat storage capacity and thermal conductivity, *ACS Sustain. Chem. Eng.* Vol. 5 (2017) 7594–7603.
- [57] R. Al-Shannaq, M. M. Farid, A Novel Graphite-PCM Composite Sphere With Enhanced Thermo-Physical Properties: *Applied Thermal Engineering* 142 (2018) 401-409.
- [58] X. Wang, X. Cheng, Y. Lia, G. Lia, J. Xu, Self-assembly of three-dimensional 1-octadecanol/graphene thermal storage materials, *Solar Energy* 179 (2019) 128–134.
- [59] M. Kaya, Synthesis and characterization of cellulose-based bio-polymer aerogel isolated from waste of blueberry tree (*Vaccinium myrtillus*), *JOTCSA* 4 (2016) 299-310.
- [60] C. Antonini, T. Wu, T. Zimmermann, A. Kherbeche, M. Thoraval, G. Nyström, T. Geiger, Ultra-Porous Nanocellulose Foams A Facile and Scalable Fabrication Approach. *Nanomaterials* 9 (2019) 1142.
- [61] T. Abitbol, H. M. and E. D. Cranston, Surface modification of cellulose nanocrystals with cetyltrimethylammonium bromide, *Special Issue: NANOCELLULOSE Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29 (2014) 46-57.
- [62] J. Baek, F. Wahid-Pedro, K. Kim, K.C. Tam, Phosphorylated-SNK/Modified-chitosan nanocomplexes for the stabilization of pickering emulsions, *Carbohydrate Polymers* 206 (2018) 520-527.
- [63] Y. Li, S. Yu, P. Chen, R. Rojas, A. Hajian, L. Berglund, Cellulose nanofibers enable paraffin encapsulation and the formation of stable thermal regulation nanocomposites, *ACS Nano* 11 (2017) 541-548.
- [64] A. Kaboorani, B. Riedl, Surface modification of cellulose nanocrystals (SNK) by a cationic surfactant, *Industrial Crops and Products* 65 (2015) 45–55.

- [65] K. Rohm, I. Manas-Zloczower, D. Feke, Poly(HIPE) morphology, crosslink density, and mechanical properties influenced by surfactant concentration and composition, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 583 (2019) 123913.
- [66] H. H. Mert, PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage, *International Journal of Energy Research* 44 (2020) 6583-6594.





ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Zehra TÜRKOĞLU

Lisans: Yalova Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği / 2014-2018

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- ATAMAN KİMYA, İhracat Satış Mühendisi, Mart 2021 - Halen
- AK-KİM KİMYA, Stajyer Üretim Mühendisi, Kasım 2019 - Temmuz 2020
- AZOLAB LABORATUVAR, Satış Uzmanı, Şubat 2019 - Haziran 2019
- EXPER LABORATUVAR, Kalite Sorumlusu ve Deney Personeli, Ekim 2018 - Ocak 2019

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- [1] Z. Kanlı, M.S. Mert, H.H. Mert, Isıl enerji depolama uygulamaları için selüloz nanofibril temelli parafin içeren kompozit faz değiştiren maddelerin üretilmesi ve karakterizasyonu. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi 22 (2021) 273-281.
- [2] Z. Kanlı, H.H. Mert, Isıl enerji depolama sistemleri için modifiye edilmiş selüloz nanokristal katkılı kompozit faz değiştiren maddelerin eldesi ve karakterizasyonu, 6. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, 17-18 Aralık 2020, İstanbul, Türkiye.

TEZ DIŞI TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- [1] H.H. Mert, M.S. Mert, B. Öztürk, N. Uykun, Z. Kanlı, Dimetil eter üretim prosesinin simülasyonu ve analizi: örnek bir çalışma, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 24 (2019) 13-18.