

**T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MEZOGÖZENEKLİ YENİ TİP FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RUKEN ÖZBEK

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ZUHAL KARAGÖZ GENÇ**

ADİYAMAN, 2023

ÖZET

MEZOGÖZENEKLİ YENİ TİP FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ruken ÖZBEK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Adıyaman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Haziran/2023
Danışman: Doç. Dr. Zuhul KARAGÖZ GENÇ

Termal enerji duyulur ısı veya gizli ısı olarak depolanabilir. Faz değiştiren malzemeler (FDM), gizli ısı depolayabilen ve depoladığı bu enerjiyi ihtiyaç duyulduğunda kullanabilmemizi sağlayan malzemelerdir. Parafinler, yağ asitleri, polimerler ve bunların ötektikleri yüksek katı-sıvı entalpilerinden dolayı FDM olarak kullanılabilirler. İnorganik tuzlar ve tuz hidratları, çoğu uyumsuz kristalleşmeden muzdarip olsa da FDM olarak işlev görebilirler. Saf FDM'ler faz geçişi üzerine molar hacimdeki büyük değişimlerinden kaynaklanan, kullanım sırasında sızıntı, düşük termal transfer gibi dezavantaj sergiler. Bu dezavantajlar yüksek gözenekli matrislerde doyurularak hafifletilebilir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için ayrıca umut vadeden gözenekli matris sınıfı olan mezogözenekli silika nano malzemelerden (MSN) faydalanılabilir. MSN'ler yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi, yüksek kimyasal ve termal kararlılığı kolay kullanım alanı sunar. Kimyasal sentez yoluyla MSN'lerin dokusal, morfolojik ve yüzey özellikleri farklılaştırılabilir.

Yapılan bu tez çalışmasında mezogözenekli silika matrisleri olan nanokompozit faz değişim malzemeleri sentezlenmiştir. Tek aşamada gerçekleştirilen bu çalışmada Setil alkol ve Dokosan kullanılarak mezogözenekli FDM sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen FDM'lerin yapısal ve termal özellikleri DSC, FT-IR ve SEM teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Faz değiştiren malzemeler (FDM); Mezogözenekli silika nanomalzemeler; Sol-jel.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS NEW TYPE PHASE CHANGE MATERIALS

Ruken ÖZBEK

Department of Philosophy Metallurgy and Materials Engineering

Adıyaman University, Graduate Education Institute, June/2023

Supervisor: Assoc. Prof. Zuhall KARAGÖZ GENÇ

The thermal energy can be stored as sensible heat or latent heat. Phase change materials (PCMs) are materials that can store latent heat and allow us to this stored energy when is needed. Parafins, fatty acids, polymers and their eutectics can be used as PCMs due to their high solid-liquid enthalpies. Inorganic salts and salt hydrates, despite suffering from most incompatible crystallization can also function as PCMs. Pure PCMs exhibit disadvantages such as leakage, low thermal conductivity and storage capacity due to the large change in molar volume during phase transition. These disadvantages can be alleviated by saturating them in high-porosity matrices. Additionally, promising porous matrix class called mesoporous silica nanomaterials (MSN) can be utilized to eliminate these drawbacks. MSNs offer high surface area, pore volume, chemical and thermal stability and easy applicability. The structural, morphological and surface properties of MSNs can be tailored through chemical synthesis.

In this thesis study, nanocomposite phase change materials with mesoporous silica matrices were synthesized. Mesoporous FDM synthesis was carried out using Cetyl alcohol and Dokosan which was carried out in one step at this study. Structural and thermal properties of synthesized FDMs were elucidated using DSC, FT-IR and SEM techniques.

Keywords: Phase change material (PCM); Mesoporous silica nanomaterials; Sol-gel.

....../....../2023

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Adıyaman Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Ruken ÖZBEK

TEŞEKKÜR

Eğitim hayatım boyunca almış olduğum doğru yanlış her türlü kararında daima yanımda dimdik yanımda duranengin bilgi ve tecrübeleriyle hayatıma ışık tutmuş canım anneme ve sevgili aile bireylerime teşekkürlerimi sunarım. Lisans ve yüksek lisans eğitimim sırasında yardımlarını esirgemeyen her konuda yol gösteren danışman hocam sayın Doç. Dr. Zuhale KARAGÖZ GENÇ' e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında her daim destek ve yardımlarıyla yanımda olan Doç. Dr. Murat GENÇ hocama, çalışma arkadaşlarım Şilan GÜRHAN ZENBİLCİ' ye, Ayşe Mine KÜÇÜKKAYA' ya ve mühendislik fakültesinin dostluğunu esirgemeyen tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Yapmış olduğum bu çalışmayı depremde hayatını kaybetmiş canlarımıza ve annem Türkan ÖZBEK' e ithaf ediyorum.

Ruken ÖZBEK
ADİYAMAN-2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Termal Enerji Depolama.....	3
1.2. Duyulur Isı Depolama	5
1.3. Gizli Isı Depolama.....	7
2. FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELER.....	9
2.1. Faz Değıştiren Malzemelerin Sınıflandırılması.....	10
2.1.1. Organik faz değıştiren malzemeler	10
2.1.2. İnorganik faz değıştiren malzemeler	11
2.1.3. Ötektik faz değıştiren malzemeler	12
2.2. Faz Değıştiren Malzemelerin Kullanım Alanları.....	12
2.3. Faz Değıştiren Malzemelerin Mikrokapsüllenmesi	13
2.3.1. Mikro kapsüllemenin amaçları	14
2.4. Gözenekli Faz Değıştiren Malzemeler	14
2.4.1. Silika iskeleler	15
2.4.2. Mezogözenekli silika nanomalzemeler	15
2.4.3. Faz değıştiren malzemeler ve nanokompozitler.....	15
2.4.4. Mezogözenekli silika sentezinin özellikleri.....	16
2.4.5. FDM-mezogözenekli silika kompozitler: Sentez, yapı ve özellikleri..	17
2.4.6. Mezogözenekli silika sentezinde kullanılan sol-jel yöntemine genel bir bakış	18
3. LİTERATÜR ÖZETİ.....	19
4. MATERYAL VE YÖNTEM	23

4.1. Materyal.....	23
4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	23
4.1.2. Faz değıştirici malzemelerin analizi için kullanılan cihazlar	23
4.2. Yöntem.....	25
4.2.1. Mezogözenekli nanopartiküllerin genel sentez yöntemi	25
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
5.1. Mezogözenekli Faz Değıştiren Malzemelerin Analizi.....	27
5.1.1. Mezogözenekli Dokosanın FT-IR analizi.....	27
5.1.2. Mezogözenekli dokosanın DSC analizi	28
5.1.3. Mezogözenekli dokosanın SEM analizi.....	29
5.1.7. Mezogözenekli setil alkolün FT-IR analizi	30
5.1.8. Mezogözenekli setil alkolün DSC analizi	31
5.1.9. Mezogözenekli setil alkolün SEM analizi	33
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	34
6.1. Sonuçlar	34
6.2. Öneriler	34
KAYNAKÇA.....	35
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. FDM' lerin karşılaştırılması	3
Tablo 1.2. Isı depolama yöntemlerinin kıyaslanması	5
Tablo 1.3. Duyulur ısı malzemelerinin sahip olması gereken özellikler	6
Tablo 2.1. Bazı parafin olmayan FDM'lerin gizli füzyon ısısı ve erime noktaları	11
Tablo 4.1. Sentez aşamasında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	25
Tablo 4.2. Setil alkol ve dokosanın termal özellikleri	26
Tablo 5.1. Saf dokosan ve mezogözenekli dokosanın FT-IR spektrumları	27
Tablo 5.2. Saf Dokosan' ın (Do) ve mezogözenekli Dokosan' ın (Do-M) DSC eğrileri	29
Tablo 5.3. Saf setil alkol ve mezogözenekli setil alkolün FT-IR spektrumu	31
Tablo 5.4. Saf setil alkolün ve mezogözenekli setil alkolün DSC eğrileri	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

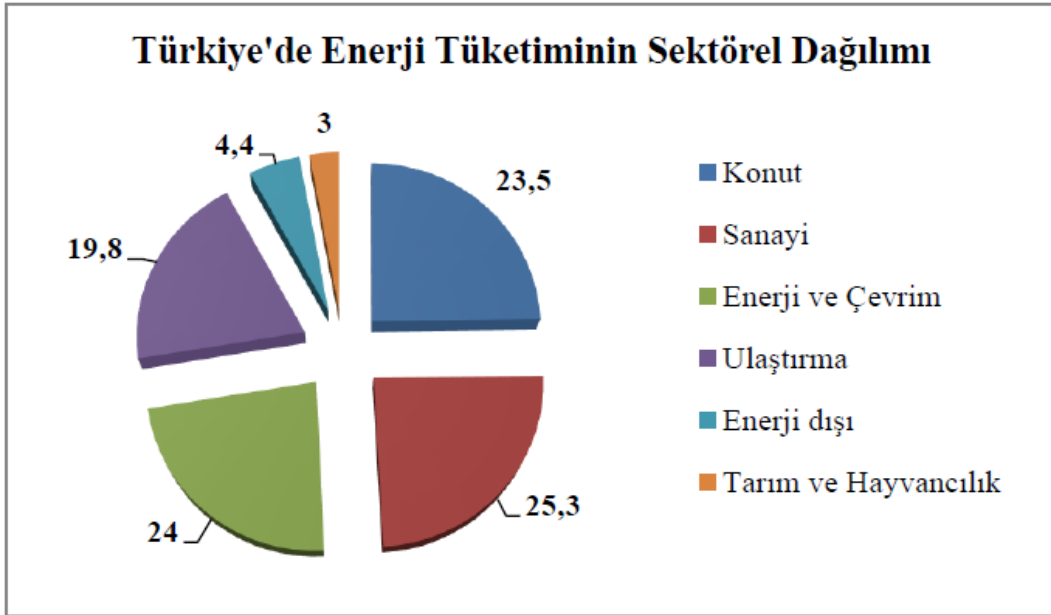
	Sayfa
Şekil 1.1. Türkiye’ deki enerji tüketiminin sektörel dağılımı	1
Şekil 1.2. TED sistemlerinin genel süreçleri	2
Şekil 1.3. Termal enerji depolama yöntemleri	4
Şekil 1.4. Duyulur ve gizli ısıнын ısııl enerji-sıcaklık grafiğı	6
Şekil 1.5. Isınan malzemenin sıcaklık-enerji diyagramı	8
Şekil 2.1. Faz değıştiren malzemenin erime sıcaklığıındaki davranış	9
Şekil 2.2. Faz değıştiren malzemenin katılaşma sıcaklığıındaki davranış	9
Şekil 2.3. FDM’lerin sınıflandırılması	10
Şekil 2.4. Ötektik noktaya sahip karışımların faz diyagramları	12
Şekil 2.5. FDM içeren mikrokapsüllerin çalışma grafiğı	13
Şekil 2.6. Kapsüllenmiş FDM’ lerin çalışma prensibi	14
Şekil 2.7. MSN tabanlı nanokompozitler için istenen FDM özellikleri	16
Şekil 2.8. MSN sentezi ve işlevselleştirme şeması (üstte) ve farklı mezogözenek düzlemlerinin temsili görüntüleri (altta)	17
Şekil 2.9. Mezogözenekli silika bazlı FDM’ lerin sınıflandırılması	18
Şekil 3.1. (I) RMS’ nin şematik oluşum süreçleri, (II) Faz değışimli kompozitlerin hazırlanması için vakum emdirmeye işlemi, (III) PEG/RMS kompoziti şematik oluşum mekanizması	22
Şekil 5.1. Saf Dokosan ve Mezogözenekli Dokosanın FT-IR Spektrumu	27
Şekil 5.2. Saf Dokosan’ ın erime donma hal değışimlerine ait DSC eğrileri	28
Şekil 5.3. Mezogözenekli Dokosan’ ın (Do) erime donma hal değışimlerine ait DSC eğrileri	28
Şekil 5.4. Mezogözenekli Dokosan’ın SEM analizi	30
Şekil 5.5. Saf setil alkolün ve Mezogözenekli setil alkolün FT-IR spektrumu	31
Şekil 5.6. Saf setil alkolün DSC eğrisi	32
Şekil 5.7. Mezogözenekli setil alkolün DSC eğrisi	32
Şekil 5.8. Mezogözenekli setil alkolün SEM analizi	33

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Do-K	: Mezogözenek kapsüllü dokosan
Se-K	: Mezogözenek kapsüllü setil alkol
Cpk	: Katı fazın sabit sıcaklıktaki özgül ısısı (kJ/kg.°C)
Cps	: Sıvı fazın sabit basınçtaki özgül ısısı (kJ/kg.°C)
L	: Erime gizli ısısı (kJ/kg)
m	: Depolanan maddenin kütlesi
To	: Başlangıç sıcaklığı (°C)
Te	: Erime sıcaklığı (°C)
Ts	: Son sıcaklık (°C)
<i>Q</i>	: Depolanan enerji miktarı (kW)
ΔT	: Sıcaklık farkı (K)
Do-M	: Mezogözenekli Dokosan
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EtOH	: Etil Alkol
FDM	: Faz değiştiren malzemeler
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
LA	: Laurik Asit
MLS	: Karbon Tabakası ile Geliştirilmiş Mezogözenekli Silika
MP	: Metil Palmitat
MS	: Mezogözenekli Silika
MSN	: Mezogözenekli Silikanano Malzemeler
PEG	: Polietilen glikol
PEG/CLMS	: Gelişmiş Termal Özelliklere Sahip Kararlı Faz Değişim Malzemesi
RMS	: Radyal Mezogözenekli Silika
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
Si	: Silisyum
ŞKFDM	: Şekil Kararlı Faz Değiştiren Malzeme
TED	: Termal Enerji Depolama
TEOS	: Tetraetilortasilikat

1. GİRİŞ

Yaşlı gezegenimizdeki endüstrileşme, sanayinin gelişmesi ve nüfusun artması duyulan enerji ihtiyacının da artmasına sebep olmuştur. Fosil kaynaklı yakıtlar (doğal gaz, petrol ve kömür) bu enerji ihtiyacını büyük oranda karşılamaktadır. Ancak fosil yakıtlar geniş kullanım alanı oluşturup hayatımızı kolaylaştırma konusundaki avantajlarının yanı sıra hızla tükenmesi ve araştırmalar neticesinde, tüketilirken ekosisteme verdiği büyük zararlar bu kaynakların dezavantajlı tarafını oluşturmaktadır. Bilim insanları hem tükenen kaynakların verdiği endişeyi hem de ekosisteme verilen zararı göz önünde bulundurup farklı kaynak sağlama arayışlarına girmiştir. Türkiye’ deki son yıllardaki enerji tüketiminin sektörel dağılımı incelendiğinde, en yüksek tüketimin %25,3 ile sanayi sektöründe olduğu görülmektedir. Diğer dağılımı ise enerji ve çevrim sektörü, konut sektörü, ulaştırma, enerji dışı, hayvancılık ve tarım şeklinde izlemektedir [1]. Şekil 1.1.’ de [1] 2018 yılı verilerine göre Türkiye’ deki enerji tüketiminin sektörel dağılımı görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere binalarda tüketilen enerji, toplam enerji tüketiminde büyük bir paya sahiptir.

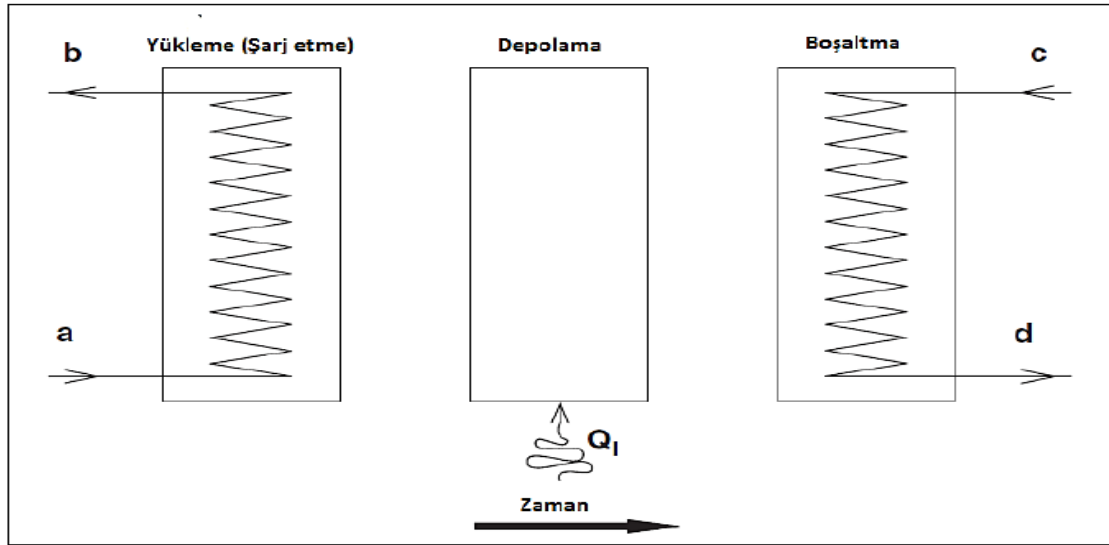


Şekil 1.1. Türkiye’ deki enerji tüketiminin sektörel dağılımı [1]

Fosil yakıtların tükenmesiyle birlikte başta güneş enerjisi olmak üzere yenilenebilir enerji kaynakları gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Ancak en önemli sorun bu kaynakların depo edilmedikleri müddetçe faydalı bir şekilde kullanılamamasıdır.

Yapılan çalışmalar neticesinde güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının depo edilebilirse oldukça faydalı bir şekilde kullanılabileceğini ve birçok alanda insan hayatını kolaylaştıracak teknolojilerin gelişeceğini ortaya koymuştur. Depo edilme işleminde ise çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

Termal enerji depolama (TED), enerjiyi ısı olarak depolamak, verimli enerji kullanımı ve tasarrufu için oldukça faydalı bir teknoloji olduğundan, uzun yıllardır aktif bir araştırma alanı olmuştur [2]. Termal enerji depolama iki farklı yöntemle yapılabilir. Bu yöntemlerden biri faz değişim yoluyla yani gizli ısı şeklinde depolama yöntemiyle, diğeri ise maddenin kinetik enerjisi artırılarak ısının duyulur biçimde depolanmasıdır. Faz değişimiyle depolamada, faz değişimi için bu sıcaklığın üzerindeki ısı soğutulurken sıcaklık düştüğünde ortama geri verilerek depo edilip salınır. Bu işlemin çevreye herhangi bir zararı yoktur ve işlem tersinir bir şekilde gerçekleşir [3,4]. Bu süreç Şekil 1.2’ de şematik olarak özetlenmiştir.



Şekil 1.2. TED sistemlerinin genel süreçleri [5,6]

Termal enerji, fiziksel olarak depolanabildiği gibi ısı depolama malzemesinin sıcaklığını yükseltip düşürerek duyulur ısı şeklinde de depolanabilir. Ayrıca faz geçişleri sırasında ısı alışverişi yapılırken gizli ısı olarak da depolanabilir [2]. Depolama işleminin en yaygın yöntemi olarak duyulur ısı depolama bilinmektedir. Ancak son zamanlardaki çalışmalar neticesinde, istenilen sıcaklık aralığında eriyip katılaştıran yani faz değiştiren malzemeler (FDM) yardımıyla duyulur ısı depolamaya alternatif olan yöntem, gizli ısı depolama yöntemidir. Duyulur ısı depolama yönteminin sistemde yüksek basınç, korozyona uğrama, yalıtım gereksinimi ve yüksek ısı depolama boyutlarına gereksinim duyulması

maliyeti arttırdığı için bu depolama yöntemi, gizli ısı depolama yönteminin yanında oldukça dezavantajlı bir yöntem haline gelmektedir. Gizli ısı depolama da küçük hacimlerde ve farklı çalışma sıcaklıklarında ısı depolama kapasitesi daha fazladır. Bu yüzden uygulama alanlarında yüksek oranda fayda sağladığı için en çok tercih edilen yöntemdir [3]. Gizli ısı depolayabilen malzemeler, faz değişim malzemeleri (FDM'ler) olarak adlandırılır [2]. Gizli ısı depolamada kullanılan FDM'lerin sınıflandırılması inorganik, organik ve ötektik şeklindedir [3]. Tablo 1.1' de bu FDM'lerin dezavantaj ve avantajları gösterilmiştir. Organik FDM'ler diğerlerine oranla daha avantajlı olduklarından en çok tercih edilen FDM'lerdir.

Tablo 1.1. FDM'lerin karşılaştırılması [3]

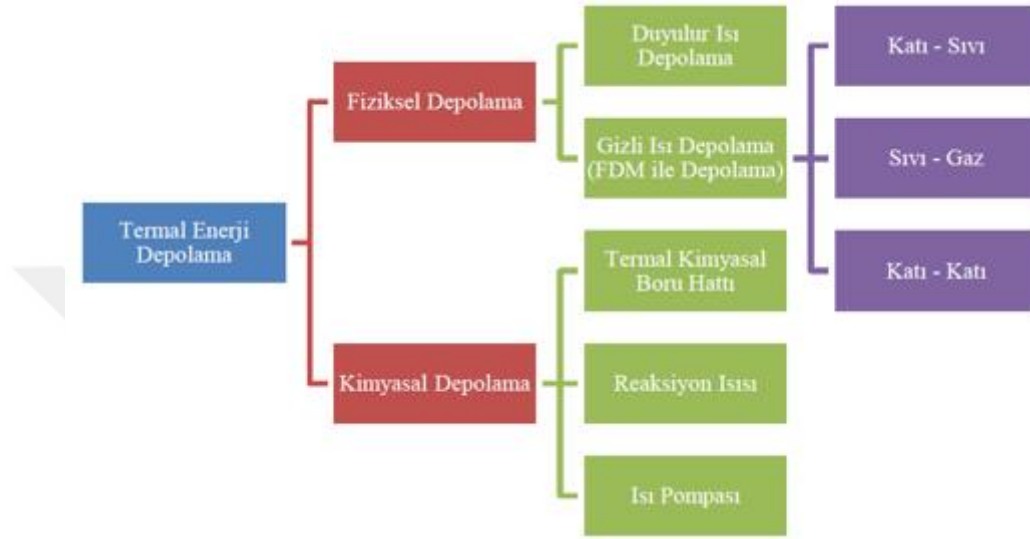
FDM'ler	Avantajları	Dezavantajları
Organik FDM	İyi ısı kararlılık Aşırı soğuma olmadan donma Düşük buhar basıncı Özgün çekirdekleşme özelliği Reaktif ve zehirli değil Uyumlu eriyebilme Düşük hacim değişiklikleri Geleneksel yapı malzemeleri ile uyumluluk Geniş çalışma sıcaklık aralığı Yüksek hacimli gizli ısı depolama kapasitesi	Sıvı FDM'nin sızması Düşük termal iletkenliği (yaklaşık 0.2 W/mK) Yanıcı
İnorganik FDM	Yanıcı değil Düzenli faz değişimi Yüksek termal ısı iletkenlik	Aşırı soğumaya eğilimli Ayrışma Uyumlu eriyememe Yüksek hacim değişiklikleri Metalle korozif olma Tekrarlanan faz döngüleri üzerinde faz ayrılma
Ötektik FDM	Keskin erime noktaları Özellikleri özel isteklere göre yapılabilir	Yüksek maliyetli Termal fiziksel özelliklerinin sınırlı verileri

1.1. Termal Enerji Depolama

Bir sistemin iş yapabilme yeteneğine enerji denir. İş yapan sistemin enerjisi azalırken, iş alan bir sistemin enerjisi artar.

Sistem ile ortam arasındaki sıcaklık farkından ortaya çıkan enerji akışına ısı denir. Bir maddeyi meydana getiren molekül veya atomların potansiyel ve kinetik enerjilerinin bütününe termal (ısı) enerji denir. Moleküler veya atomik titreşim sonucunda ortaya çıkan bu enerjinin iletimi sıcaklık farkından doğan ısı akışıyla gerçekleşir [7].

Isı depolama yöntemleri kimyasal yöntem ve ısı yöntem şeklinde ikiye ayrılır. Kimyasal yöntem kimyasal ısı pompası, tepkime ısısı ve termokimyasal ısı pompasından oluşurken; ısı yöntem duyulur ısı ve gizli ısıdan oluşur. Isı depolama yöntemleri birim hacimde depolayabildikleri enerji bakımından ayrılırlar [7,8]. Şekil 1.3. de termal enerji depolama yöntemleri gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Termal enerji depolama yöntemleri [9,10]

Termal enerji depolama, enerji kaynaklarının daha verimli ve etkin kullanılmasını sağlayan, enerjinin sağlanması, depolanması ve depolanan enerjinin gerekli zamanda kullanılması prensibine dayanmaktadır. Özetle enerjinin yüklenmesi, depolanması ve geri kazanılması şeklinde ifade edilebilir [11],[7], [12].

Bu sistemlerin faydalarını aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz[7], [13].

- Yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanarak, sürekli kullanılmasını sağlar.
- Çevrenin daha az kirletilmesini sağlarken enerji santrallerine duyulan ihtiyacı ve fosil yakıt tüketimini azaltır.
- Doğrudan soğutma ve ısıtma yapılabilir.
- Enerji üretim kapasitesini artırır.
- Enerji verimliliğini artırıp şebekeye destek olur.
- Sistemin güvenilirliğini artırıp kojenerasyon santrallerinin daha etkin çalışmasını sağlar.
- İşletme maliyetleri, yatırım ve çevrenin kirlenmesi azalır [7], [11], [13,14]. Enerji, gizli ısı depolamada maddenin faz değiştirmesi prensibine dayanarak

depolanırken, duyulur ısı depolamada ise enerji maddenin sıcaklığının değişmesiyle depolanır. Termokimyasal depolamada ise farklı olarak enerji, kimyasal bağlarda depo edilmektedir [11]. Her üç yöntemin de avantajları ve dezavantajları vardır.

Bunlar Tablo 1.2. deki gibi özetlenebilir.

Tablo 1.2. *Isı depolama yöntemlerinin kıyaslanması [9,15]*

Avantajları		Dezavantajları
Duyulur ısı ile depolama	Yüksek sıcaklıklarda bile termal olarak stabil olma Sıvı metaller ve termal yağlar harici genellikle düşük maliyet gerektirme	Deşarj işlemi sırasında sıcaklıklarının kararsız olması Malzemelerinin özgül ısısının gizli ısıya kıyasla oldukça küçük olması Zayıf termal iletkenlik
Gizli ısı ile depolama	Enerji depolama yoğunluğunun büyük olması Deşarj işlemi sırasında sıcaklığının kararlı olması	Organik olan malzemelerin yanıcı özelliğe sahip olabilmesi İnorganik malzemelerin korozyon olabilmeleri Deşarj sırasında bozunma gerçekleşmesi
Kimyasal depolama	Yüksek enerji depolama yoğunluğu	Dehidrasyon reaksiyonunun hızının yavaş olması

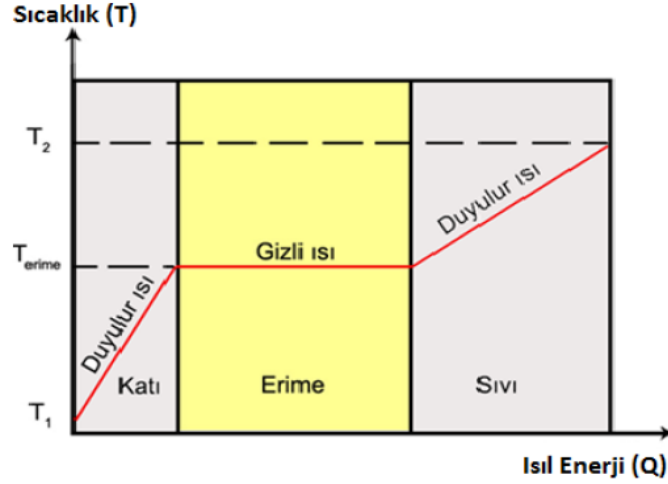
1.2. Duyulur Isı Depolama

Duyulur ısı depolama enerjinin, sıcaklıktaki değişim sonucunda katı ya da sıvı maddenin ısı depolama kapasitesinden yararlanılarak depolanmasıdır. Duyulur ısı depolamada depolama malzemesi olarak, sıcaklık arttırıldığında duyulur ısı şeklinde ısı depolayabilen sıvı ve katı malzemeler kullanılır[11].

Duyulur ısı ile depolanan ısı miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

$$Q = m_{cp} \Delta T = mc_p (T_{son} - T_{ilk}) \quad (1.1)$$

Burada ; Q , depolanan ısı (kJ), m , depolanan maddenin kütlesi (kg), C_p , depolanan maddenin özgül ısısı (kJ/kg. $^{\circ}C$), ΔT , ilk ve son sıcaklık ($^{\circ}C$) arasındaki değişimdir [11], [16,17].



Şekil 1.4. *Duyulur ve gizli ısıнын ısıl enerji-sıcaklık grafiği [11]*

Şekil 1.4. de gizli ısı ve duyulur ısıнын sıcaklık ve ısıl enerji grafiği gösterilmiştir. Grafiğe göre enerji; duyulur ısı olarak sıvı ve katılarda belirli bir sıcaklık değişimi arasında depolanırken gizli ısı olarak, maddenin erime sıcaklığına bağlı katı-sıvı şeklinde sabit sıcaklıkta depolanmaktadır.

Duyulur ısı depolama yönteminde katı ve sıvı fazda olan çeşitli malzemeler kullanılabilir. Kullanılacak malzemelerin etkili bir biçimde depolama yapabilmesi için barındırması gereken bazı özellikler vardır. Bu özellikler Tablo 1.3. deki gibi sıralanır.

Tablo 1.3. *Duyulur ısı malzemelerinin sahip olması gereken özellikler [9], [18]*

Özellik	İstenilen Karakteristik Özellik
Termo-fiziksel	Yüksek enerji yoğunluğu (Birim kütle-hacim başına) Yüksek termal konduktivite Yüksek ısı kapasitesi Yüksek yoğunluk
Kimyasal	Uzun süreli ısıl döngü stabilitesi Uzun süreli kimyasal stabilite Toksik olmama Patlayıcı olmama
Ekonomik	Düşük korozyon potansiyeli Depolamanın yapılacağı konteynır malzemesi ile uyumluluk Ucuz fiyat Bolca bulunabilme
Mekanik	Uygun şekillere dönüşümünün rahat yapılabilmesi Düşük termal genleşme katsayısı Mekanik stabilite Yüksek kırılma tokluğu Yüksek basınç gücü
Çevresel	Düşük enerji gereksinimi Düşük CO ₂ salınımı

1.3. Gizli Isı Depolama

Gizli ısı depolama, maddenin bir fazdan diğer bir faza geçişi sırasında sıcaklığın sabit kaldığı esnada enerjinin depo edilmesidir. Bir maddenin faz değişimi katı-sıvı, katı-katı, katı-gaz, sıvı-gaz şeklinde olmaktadır [5]. Gizli ısı depolama yöntemi diğer ısı depolama yöntemlerine göre avantajlıdır çünkü gizli ısı depolamada, ısı depolama kapasitesi yüksek, faz değişim sıcaklığı sabit, daha düşük sıcaklık aralıklarında ve daha küçük hacimlerde daha fazla ısı depolama gibi özelliklere sahiptir [11], [16].

Gizli ısı ile depolanan ısı miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

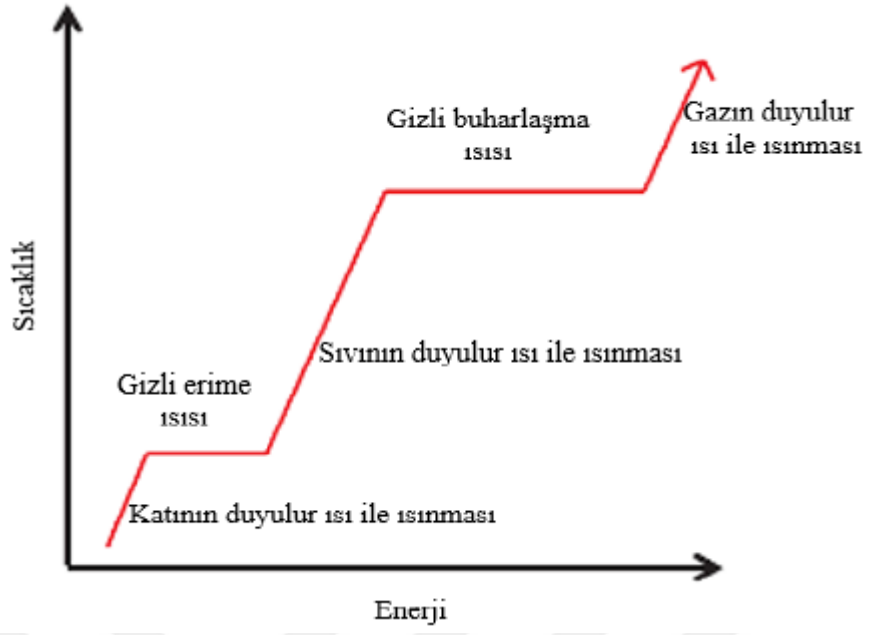
$$Q = \int_{T_0}^{T_e} mc_P \delta T + mL + \int_{T_e}^{T_s} mc_P \delta T = m[L + c_{Pk}(T_e - T_0) + c_{Ps}(T_s - T_e)] \quad (1.2)$$

Burada; L , erime gizli ısı (kJ/kg), C_{Pk} , katı fazın sabit sıcaklıktaki özgül ısı (kJ/kg. °C), C_{Ps} , sıvı fazın sabit basınçtaki özgül ısı (kJ/kg. °C), T_0 , başlangıç, T_e , erime ve T_s , son sıcaklıktır [11], [16].

Gizli ısı depolama sistemlerinde kullanılacak olan faz değiştiren malzemelerin, düşük hacim değişimi, yüksek gizli ısı kapasitesi, enerjinin depolandığı ve serbest kaldığı anda özelliklerinin stabil kalması, toksik ve yanıcı olmaması, maliyeti ucuz, teminin kolay, çevre açısından güvenli ve erime sıcaklığını sistemin ortalama sıcaklık aralığında bulundurması gibi birçok özelliği barındırması gerekmektedir [19].

Gizli ısı depolama yöntemi ısıyı alan nesne ile ısı kaynağı arasındaki sıcaklık farklılık farkının çok az olduğu durumda dahi duyulur ısı yöntemine göre daha yüksek oranda enerjiyi depolama kapasitesine sahiptir. Bu sebeple özellikle güneş enerji sistemlerinde kullanımının daha fazla tercih edilmesi uygundur [9], [20].

Gizli ısı depolama yönteminde kullanılan malzemelere faz değiştiren malzemeler (FDM) denir. Isıl enerji transferi gerçekleştiğinde FDM hal değişimine uğrar ve bu transfer sırasında duyulur ısı transferinden farklı olarak sıcaklık neredeyse sabit kalır [9].



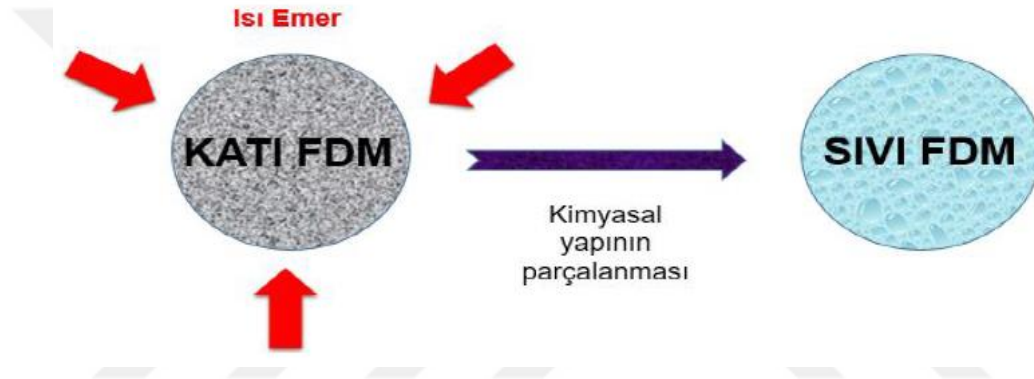
Şekil 1.5. Isınan malzemenin sıcaklık-enerji diyagramı [9][21]

Şekil 1.5.'te görülebileceği gibi katıdan sıvı faza geçiş gerçekleştiğinde gereken ısı enerjisi, sıvıdan gaz faza geçerken kullanılan ısının enerjisinden azdır [9].

2. FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELER

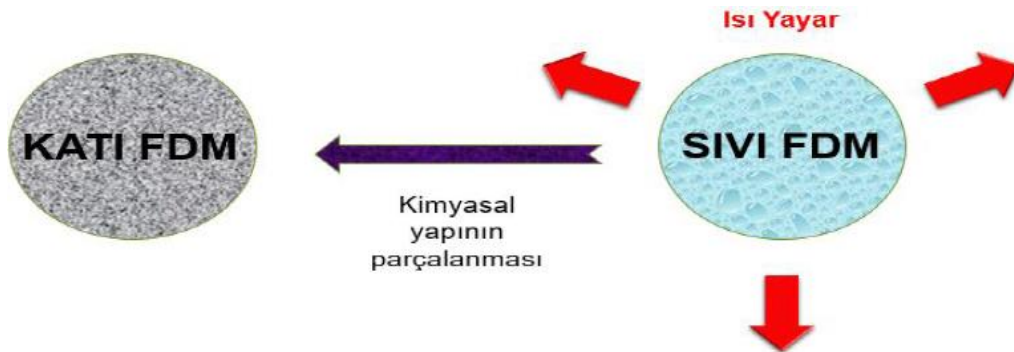
Faz değıştiren malzemeler (FDM), dış faktörlerin etkisiyle hal değıştiren ve bu hal değışimi sayesinde yüksek erime ısısı sunan ve büyük miktarda enerji depolayabilen, depoladığı enerjiyi ortama yayabilen maddelerdir. FDM'ler faz değışimi sırasında meydana gelen gizli ısıdan faydalanarak termal enerji depolamada kullanılır. Bu malzemeler sabit sıcaklıkta enerji depolama imkanı sunarlar. FDM katı fazdan sıvı faza geçerken ısı enerjisini absorbe eden veya tersi durumda sıvıdan katı faza geçerken absorbe ettiği ısıyı serbest bırakabilen malzemelerdir. Bu davranış gizli ısı depolama olarak isimlendirilir [22].

FDM' nin erime sıcaklığında gösterdiği davranış Şekil 2.1. de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Faz değıştiren malzemenin erime sıcaklığındaki davranış [22]

FDM erime sıcaklığına ulaştığında katı fazdan sıvı faza geçerken ısıyı absorbe eder. FDM' nin sıvıdan katıya geçişteki absorbe ettiği ısıyı yayma davranış Şekil 2.2. de verilmiştir.

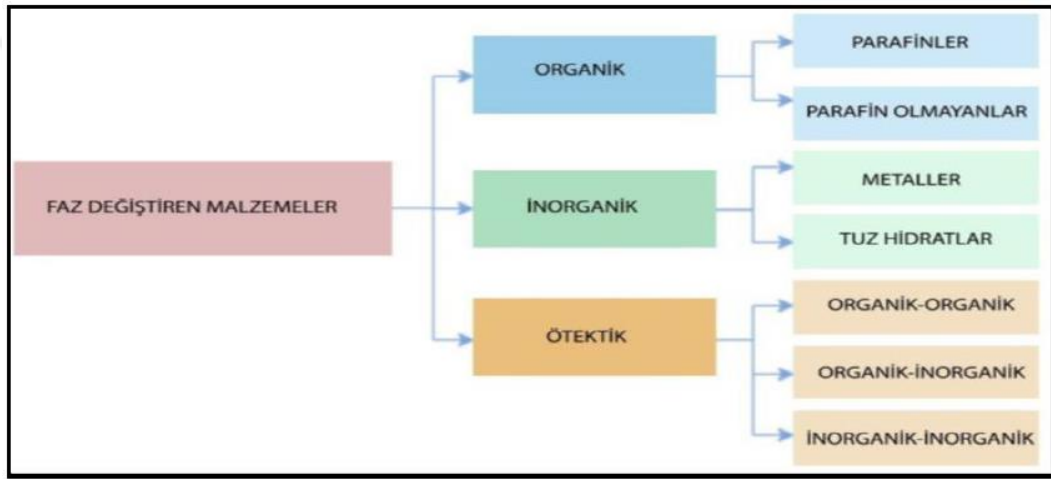


Şekil 2.2. Faz değıştiren malzemenin katılaşma sıcaklığındaki davranış [22]

FDM katılaşma sıcaklığına geldiğinde sıvı fazdan katı faza geçerken bünyesine absorbe ettiği ısıyı yaymaktadır.

2.1. Faz Değiştiren Malzemelerin Sınıflandırılması

FDM seçimi yapılırken istenilen çalışma sıcaklığı aralığında olmasına özen gösterilmesi gerekmektedir. FDM olarak kullanılabilen madde sıcaklık aralığı, 0-120° C aralığındadır. Bu maddeler kendi aralarında farklı gruplara ayrılırlar [23,24]. Bunlar inorganik malzemeler, organik malzemeler ve ötektiklerdir. İnorganik FDM' ler; metalikler ve tuz hidratlarından oluşurken, organik FDM' ler parafin olmayan ve parafin bileşikleri şeklindedir. Ötektik FDM' ler ise kendi içinde; organik-inorganik, organik-organik ve inorganik- inorganik olarak üç gruba ayrılır [25,26]. Bu ilişki Şekil 2.3. de özetlenmiştir [27,28].



Şekil 2.3. FDM'lerin sınıflandırılması [27,28]

2.1.1. Organik faz değiştiren malzemeler

Yapısında karbon ve hidrojen bulunduran, genel olarak kimyasal kararlılığa sahip olan FDM'lerdir. Bu FDM'ler korozif ve zehirleyici değildirler, yüksek erime gizli ısılarına sahiptirler ve aşırı soğumadan zarar görmezler. Ancak organik FDM'ler bu avantajlarının yanında düşük termal iletkenlik gibi bir dezavantaja sahiptirler. Faz ayırımına tabi olmayan parafinler, eriyik halde düşük bir buhar basıncına sahip ve kimyasal olarak etkisiz olan organik FDM'lerdir.

2.1.1.1. Parafinler

Parafinler 20° C' den 70° C' ye kadar geniş bir erime sıcaklık aralığında bulunan, 120 kJ/kg ile 210 kJ/kg arasında uygun bir ısı depolama kapasitesine sahip, alkan grubu, düz zincir yapılı hidrokarbonlardır [29-32].

Faz ayrımına tabi olmayan parafinler, eriyik halde düşük bir buhar basıncına sahip ve kimyasal olarak etkisiz olan organik FDM'lerdir [31,32].

2.1.1.2. Yağ asitleri

Parafin olmayan organik FDM'ler ise yağ asitlerini ve bunların alkollerini, glikollerini, yağ asidi esterlerini içeren geniş bir seçeneğe sahiptirler [33,34].

Parafin olmayan organik FDM'ler mükemmel bir erime ve donma özelliğine sahiptirler fakat parafinlerden 3 kat daha pahalıdır [31,32]. Bazı parafin olmayan FDM'lerin gizli füzyon ısısı ve erime noktaları Tablo 2.1. de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı parafin olmayan FDM'lerin gizli füzyon ısısı ve erime noktaları [35]

Madde	Erime noktası (°C)	Gizli ısısı (kJ/kg)
Formik asit	7.8	247
Gliserin	17.9	198,7
Metil palmitat	29	205
Penol	41	120
Kloroasetik asit	56	147
Akrilik asit	68	115
Alfa naptol	96	163

2.1.2. İnorganik faz değiştiren malzemeler

İnorganik FDM'ler metalikler ve tuz hidratları şeklinde ikiye ayrılırlar. İnorganik FDM'ler düşük maliyete, yüksek füzyon ısısına ve iyi ısı iletkenliğe sahiptirler. Düşük buhar basıncına sahip oldukları için yanıcı değildirler. En yaygın inorganik FDM'ler tuz hidratlarıdır [31].

2.1.2.1. Tuz hidratlar

İnorganik tuzların alaşımları olan tuz hidratları, gizli ısı depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan FDM'lerin önemli bir grubunu oluşturur. Faz değiştirme aralıkları 0-150°C dir. Tuz hidratlarının önemli özellikleri şu şekilde sıralanabilir [35,36].

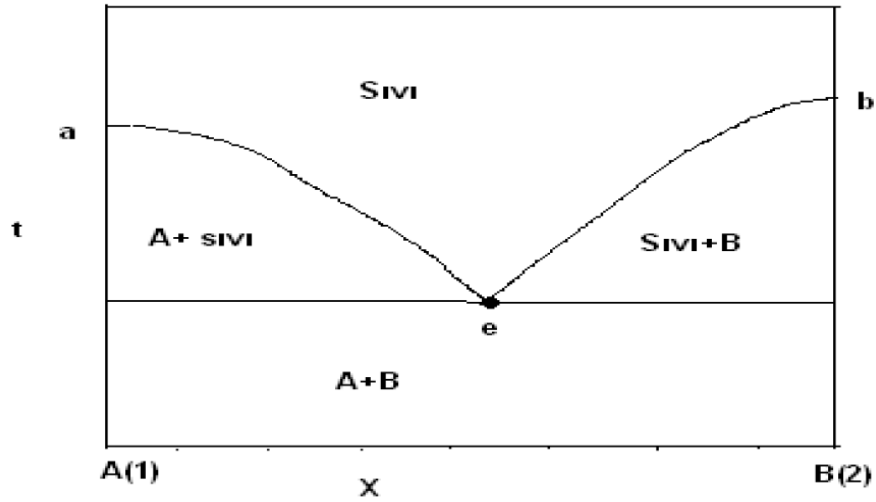
- Korozif değildir.
- Yaklaşık olarak parafinlerin iki katı miktarında ısı iletkenliğe sahiptirler.
- Düşük miktarda zehirlidirler.
- Faz değişimi sırasında küçük hacim değişimine uğrarlar.
- Yüksek gizli füzyon ısısına sahiptirler.

2.1.2.2. Metalikler

Metalikler, metal ötektikleri ve düşük sıcaklıkta eriyen metallerden oluşur. Ancak bu malzemeler ağırlık sorunlarından dolayı FDM teknolojisi için elverişli malzemeler değildir [35].

2.1.3. Ötektik faz değiştiren malzemeler

Ötektikler organik-organik, organik-inorganik, inorganik-inorganik şeklinde olan ve temel amacı faz değiştiren malzemenin (FDM) dezavantajlarının giderilmesini hedefleyen karışımlardır [19]. Ötektiklerde birden fazla bileşen olduğu için dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Karışımda faz ayrımı olmaksızın hal değişiminin gerçekleşmesi için her bileşenin aynı anda ve aynı sıcaklık noktasında hal değiştirmesi gerekir. Bu durumda ötektik karışımların termal özellikleri de değişmez [37]. Saf madde gibi davranan ötektik karışımlar, sabit sıcaklıkta hal değiştirirler. Şekil 2.4'te de görülen **e** noktası ötektik noktadır [14], [37],[40].



Şekil 2.4. Ötektik noktaya sahip karışımların faz diyagramları [14], [37],[40]

2.2. Faz Değiştiren Malzemelerin Kullanım Alanları

Birçok uygulama alanı bulunan FDM'ler hem çevre dostu hem de ekonomik uygulamalar sağlar.

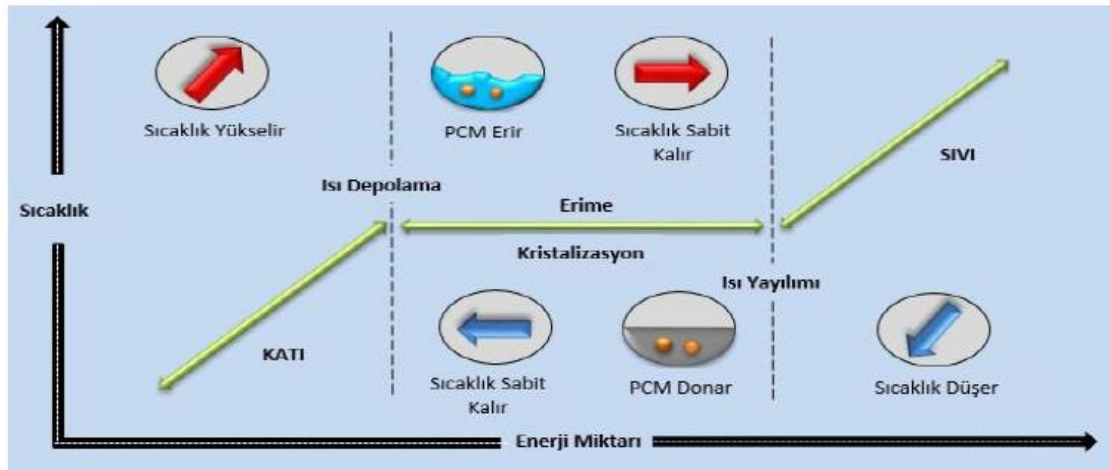
FDM'lerin kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir;

- Tıbbi uygulamalarda
- Tekstil sektöründe

- Binalarda pasif ısı depolamada
- Uzay mekiği termal uygulamalarında
- Isıtmada
- Soğutmada
- Elektrikli aletlerin termal işlerinde
- Termal güneş enerjisinin depolanmasında
- Spor alanında
- Ayakkabı sektöründe
- Tarım sektöründe

2.3. Faz Değiştiren Malzemelerin Mikroapsüllenmesi

Mikroapsüllenmiş FDM'ler içerisindeki maddeyi bulunduğu ortama bırakmayan, mekanik etkiyle kırılmayan maddelerdir. Bu maddeler sentez aşamasında belirlenen sıcaklık değerine göre bir ısı düzenleyici gibi davranıp, çevre sıcaklığı düştüğünde bünyesinde depoladıkları ısıyı açığa çıkaran ya da çevrenin sıcaklığı arttığında fazla ısıyı absorbe eden maddelerdir [22]. Şekil 2.5. de FDM'li mikroapsüllerin çalışma grafiği gösterilmiştir.



Şekil 2.5. FDM içeren mikroapsüllerin çalışma grafiği [22]

Kısaca mikroapsüllenmiş FDM'ler, bulundukları kapsül içerisinde kullanılan FDM'nin erime-donma sıcaklık aralığında katı fazdan sıvı faza geçerken enerjiyi absorbe edip sıvı fazdan katı faza geçişinde enerjiyi serbest bırakan maddelerdir. Bu maddelerin çalışma prensibi Şekil 2.6. da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Kapsüllemiş FDM'lerin çalışma prensibi [22]

2.3.1. Mikro kapsüllemenin amaçları

- FDM'lerin ani soğumalarını ortadan kaldırmak,
- Atmosfer etkilerinden korumak,
- Farklı uygulama alanları için kullanılabilir hale getirmek,
- Uçabilecek olan maddelerin buharlaşma kaybını minimize etmek,
- Kararlılığı arttırmak,
- Etki süresini uzatmak,
- Kontrollü salım yapan sistemler için uygun yöntem sağlamak[41,42].

2.4. Gözenekli Faz Değiştiren Malzemeler

Nano gözenekli kapsülleme, FDM'leri destekleyici matrisin nanogözenekler içinde sınırlandırmaya izin verir. Kompozit, erime sırasında sızıntıyı etkili bir şekilde önler ve formda kalır. FDM'lerin kapsülleme verimliliği gözenek boyutu ile belirlenir. Gözenek çapına göre, gözenekli matrisler üç sınıfa ayrılabilir

- Mikro gözenekli (yani, < 2 nm)
- Mezogözenekli (yani, 2-50 nm)
- Makro gözenekli (yani, > 50 nm)

Mikro gözenekli FDM'de, küçük gözeneklerin içindeki moleküler zincirler FDM'nin kısıtlı hareketi nedeniyle kristalleşmeye direnir.

Makro gözenekli matrisin gözenekleri çok büyük olduğundan sızıntıyı önlemek için ek kapsülleme çabalarına ihtiyaç duyulur. Mikro ve makro gözenekli matrislerle karşılaştırıldığında, mezogözenekli yapı iskelesi, FDM'leri absorbe etmek için uygun gözenek boyutu ve yapısına sahiptir [43]. Gözenekli taşıyıcı seçimi tamamen kompozit sistemin istenen özelliklerine dayanmaktadır.

2.4.1. Silika iskeleler

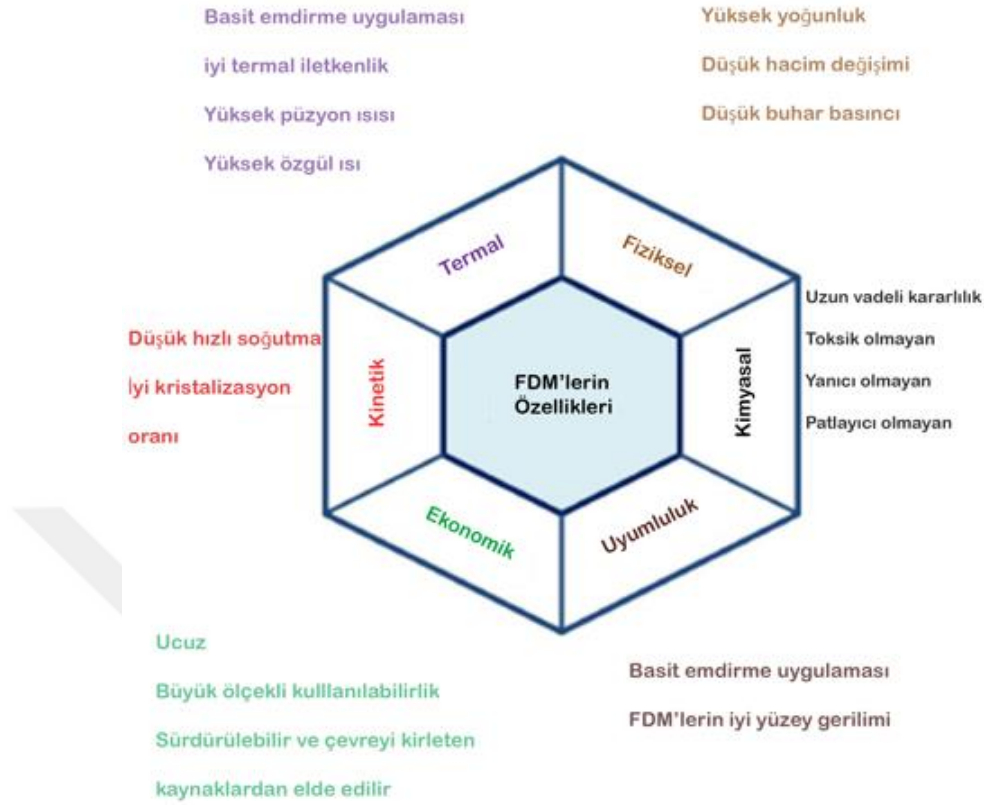
Gözenekli silikalar inorganik amorf malzemelerdir. Geniş yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapıları, yüksek absorpsiyon kapasitesi, düşük yoğunluk, birbirine bağlı inorganik ağ, çevre ve doğa dostu olması, düşük maliyet gibi olağanüstü özellikleri sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.2. Mezogözenekli silika nanomalzemeler

Mezogözenekli silika nanomalzemeler (MSN), tipik spesifik yüzey alanları $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ve gözenek hacimleri $1\text{-}3 \text{ cm}^3/\text{g}$ olan yüksek gözenekli malzemelerin temsili bir sınıfıdır [44,45]. MSN, $2\text{-}50 \text{ nm}$ gözeneklere ve en az 600° C ' ye kadar yüksek kimyasal ve termal stabiliteye sahiptir [45,46]. Yüksek termal ve kimyasal kararlılık, termal enerji depolama uygulamalarında matrisin bozulmasını ve sızıntıyı önler. Mezogözenekli silika kimyasal sentez yaklaşımları yoluyla gözenek boyutunu, şeklini, uzaysal düzenini, partikül boyutunu ve yüzey özelliklerini ayarlamak için sayısız olanaklara sahip çok yönlü malzemelerdir [45]. Bu özellikler mezogözenekli silika ve nanokompozitlerini, birçok potansiyel uygulama için çekici kılar. Bu tür uygulamalar, kontrollü veya hedeflenmiş ilaç dağıtım sistemlerinde de yaygın olarak kullanılır.

2.4.3. Faz değıştiren malzemeler ve nanokompozitler

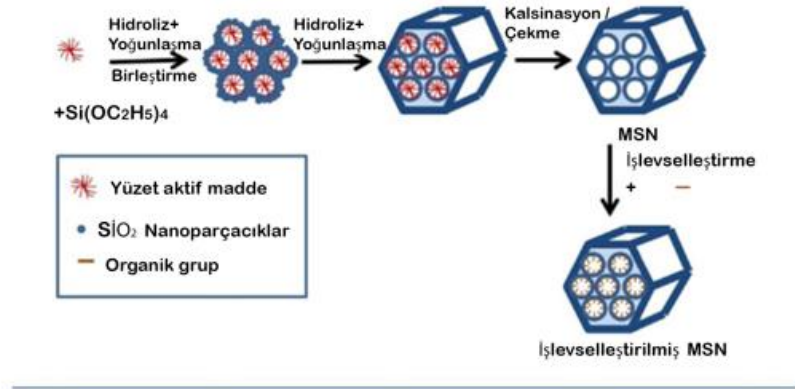
Herhangi bir uygulamada FDM'lerin kullanımı, malzemelerin özellikleri ile sınırlıdır. FDM'ler, termal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden, ekonomiklik ve sürdürülebilirlik özelliklerine kadar arzu edilen özellikleri sergilemelidirler. FDM'ler ayrıca nanokompozit termal enerji depolama sistemleri için MSN matrisine kolayca emprenye edilmelidir. Şekil 2.7. de MSN tabanlı nanokompozitler için istenen FDM özellikleri gösterilmiştir [45].



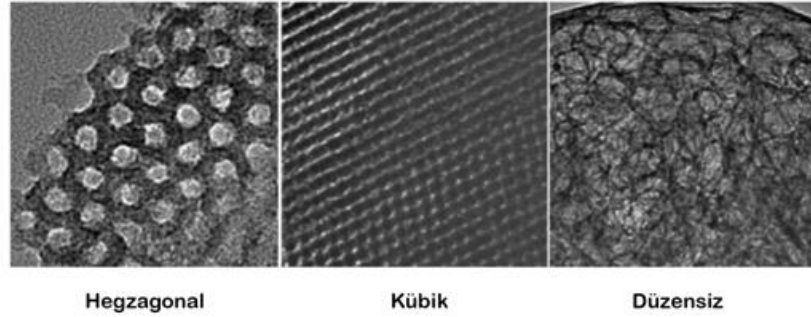
Şekil 2.7. MSN tabanlı nanokompozitler için istenen FDM özellikleri [45]

2.4.4. Mezogözenekli silika sentezinin özellikleri

İlk olarak 1990'ların başında çalışıldığı rapor edilen mezogözenekli silika malzemeleri, gözenek oluşumunu sağlayan ajanların varlığında bir silika öncüsünün hidrolizi ile birlikte yoğunlaştırılmasıyla elde edilir. Şekil 2.8. de MSN sentezi ve işlevselleştirme şeması ve farklı mezogözenek düzenlemelerinin temsili TEM görüntüleri verilmiştir. Tipik silika kaynakları, tetraetilortosilikat (TEOS) veya sodyum silikattan oluşurken, reaksiyonu stabilize etmek için asidik veya bazik ortam kullanılır. Tüm mezogözenekli silika sentezleri sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenir. Mezogözenekli silika, geometrik gözenek düzlemlerine göre paralel hekzagonal, kübik bağlantılı, katmanlı veya düzensiz mezogözenekli dizilere sahip malzemeler olarak sınıflandırılır. En yaygın MSN' ler, yaklaşık 3 nm (MCM-41) ve 6-10 nm (SBA-15) hekzagonal gözenek dizilerine sahiptir. Mezogözenekli silika malzemelerin çok yönlülüğü kimyasal sentez yoluyla dokusal ve morfolojik özelliklerini değiştirme kolaylığından kaynaklanmaktadır.



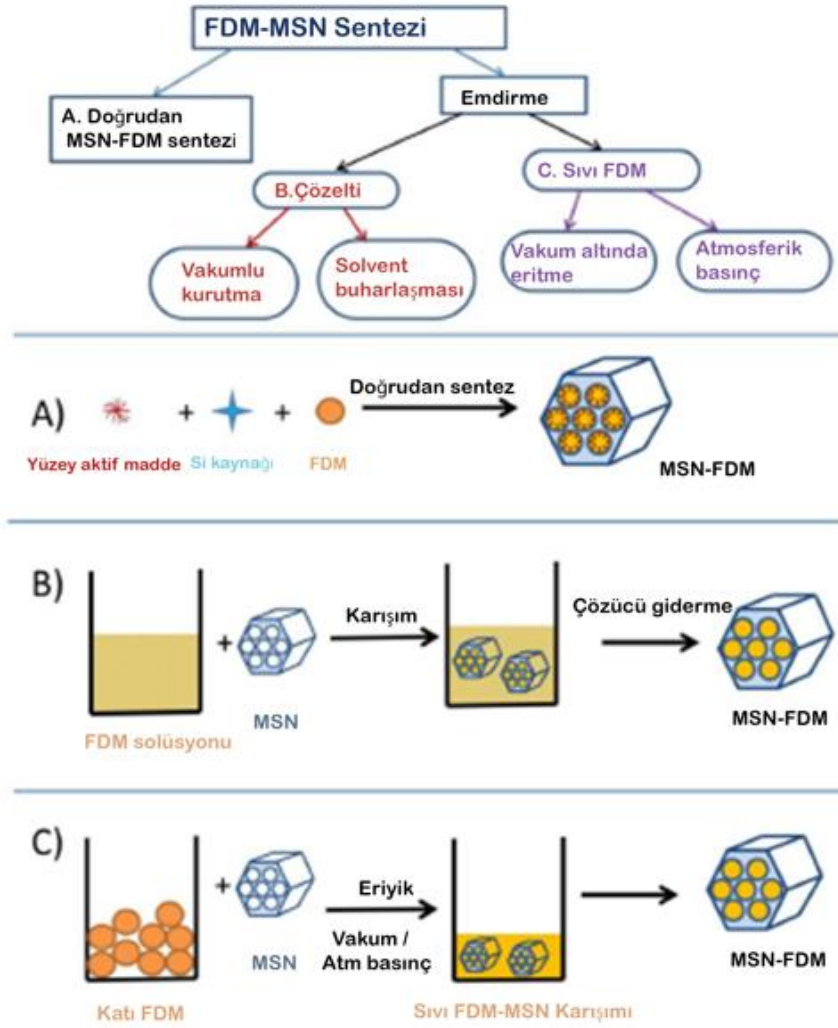
MSN Gözenek düzeni



Şekil 2.8. MSN sentezi ve işlevselleştirme şeması (üstte) ve farklı mezogözenek düzlemlerinin temsili görüntüleri (altta) [45]

2.4.5. FDM-mezogözenekli silika kompozitler: Sentez, yapı ve özellikleri

Mezogözenekli yapıya sahip malzemeler büyük emme kabiliyetine sahiptir. Mezogözenekli yapının FDM'ler ile güçlü etkileşim kurmasını, mükemmel kılcallık özelliği sağlamaktadır. Mezogözenekli silika bazlı FDM'ler başlangıç materyalleri olarak bozulmamış inorganik matrisler ve FDM'ler kullanılarak çoğunlukla çeşitli emdirme işlemleriyle hazırlanırlar. FDM'ler mezogözenekli silika içine solüsyon veya sıvı olarak emdirilirler. Şekil 2.9. da mezogözenekli silika bazlı FDM'lerin sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Mezogözenekli silika bazlı FDM'lerin sınıflandırılması [45]

Sıvı FDM'lerin kullanıldığı emdirme yöntemleri, iki bileşenin karıştırılmasından ve ardından FDM'yi eritmek için bir sıcaklık işleminden oluşur. Eriyik emdirme aynı zamanda vakum veya normal basınç altında da gerçekleştirilebilir.

2.4.6. Mezogözenekli silika sentezinde kullanılan sol-jel yöntemine genel bir bakış

Sol-Jel yöntemi mekanizması, bir çözeltiyi bir jele dönüştürme reaksiyonunu içeren bir prosestir. Sol-Jel yöntemi, bir sıvı fazın içinde dağılan küçük katı taneciklerin kolloidal süspansiyonlarını (Sol) ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu devamlı katı inorganik ağdan oluşmasını (Jel) içerir [43]. Jel sıvı fazı destekleyen veya saran gözenekli yapıdadır. Sol-Jel yönteminin en büyük avantajı kolloidal parçacık boyutu ve gözenek boyutunun kontrol edilebilir olmasıdır.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

R.A.Mitran ve ark. [47] yaptıkları çalışmada evaporatif çözelti emdirme yoluyla, yüksek füzyon ısıyla laurik asit ve mezogözenekli silikadan oluşan şekil kararlı FDM'nin sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirdiklerini kaydetmişlerdir. Bu da organik FDM'lerin mezosellüler köpük silika içine kapsüllenmesini, ayarlanabilir bir sıcaklık aralığında, iyi termal performansla, sahip şekil kararlı FDM elde etmede yeni bir yöntem olabileceğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmanın sonucunda, deneysel ve teorik ısı depolama verimlerinin birbiri ile örtüştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca nano-sınırlı faz için 53 J/g' a kadar füzyon ısı değerlerini elde ettiklerini vurgulamışlardır. Organik fazın dikkatli bir şekilde seçilmesi halinde kompozitlerin en verimli hale geldiğini vurgulamışlardır. Sonuç olarak yüksek gözenek hacimli mezosellüler silika köpüklerin, yüksek füzyon ısıyla ile çift sıcaklıklı şekil kararlı FDM'ler elde etmede çekici bir yöntem olduğunu kanıtladıklarını belirtmişlerdir.

J.Li ve ark. [48] yaptıkları çalışmada FDM sentezi için yeni bir yöntem denemişlerdir. Bu yöntemde polietilen glikol (PEG) FDM'sinin kristalizasyonunu arttırmak için polidopamin ve gümüş nanopartikülleri ile modifiye etmişlerdir. Gözenek sistemlerinin büyüklüğü, şekli, PEG molekülleri ve taşıyıcılar arasındaki hidrojen bağlarının gücü ayarlanarak, FDM' ler mezogözenekli bir silikanın yüzeyine ve içine yerleştirmişlerdir. Bu destekleyici maddeler, PEG ile iyi kimyasal uyumluluk göstermiş ve ısı iletiminde %34 artış sağladığını ve bu yapının 10 termal çevrimden sonra çok iyi ısıl dayanıklılık gösterdiğini vurgulamışlardır. Bu çalışmanın sonucunda üretilen kompozit malzeme (PEG/SiO₂-PDA/Ag), PEG/SiO₂ kompozitine kıyasla %34 daha iyi ısıl yalıtım sağladığını gözlemlemişlerdir. Yapılan 4 farklı kalite kontrol testinden sonra bu kompozitin çok iyi kimyasal uyumluluk, ısıl güvenilirlik ve dayanıklılık gösterdiğini kaydetmişlerdir.

Y. Chen ve ark. [49] Polietilen glikolün (PEG) destekçisi olarak karbon tabakası ile geliştirilmiş mezogözenekli silika (CMLS) kullanılarak gelişmiş termal özelliklere sahip kararlı faz değişim malzemesi (PEG/CLMS) hazırlamışlardır. PEG/CLMS' nin fiziksel özellik ve kimyasal uyumluluklarını incelemişler ve sonuç olarak SBA-15 karbon tabakası ile değiştirilmesinden sonra PEG/CLMS-b' nin 112.0 J/g' den 129.9 J/g' ye yükseldiğini ve termal iletkenliğinde 0,34 W/(m.K)' den 0,43 W/(m.K)' ye yükseldiğini belirtmişlerdir.

Özetle bu çalışmada FDM'lerin faz değişim entalpisi ve termal iletkenliğini iyileştirmek için genel bir yöntem geliştirdiklerini vurgulamışlardır. Kompozit faz değişim malzemelerinin çeşitli karakterizasyonları, matrislerin ve PEG moleküllerinin bileşik

hareketinde sadece fiziksel adsorpsiyonun meydana geldiğini belirtmişlerdir. Ayrıca hazırlanan PEG/CLMS' nin iyi termal kararlılık sergilediğini vurgulamış ve destekçinin yüzeyinde oluşan karbon tabakasının PEG/CLMS' nin faz geçiş entalpisinin ve termal iletkenliğinin iyileştirilebilir olduğunu vurgulamışlardır.

Sonuç olarak PEG/CLMS' nin çok çeşitli termal depolama alanlarında kullanımı için oldukça umut vadeden bir yöntem olduğunu sunmuşlardır.

T.H. BUI ve ark.[50] değişken C_{18} içeriğine sahip olan, n-oktadekan / mezogözenekli silika (C_{18} / MS), şekil kararlı faz değiştiren malzemelerini (ŞKFDM) hazırladıklarını vurgulamışlardır. Gözenekli silika içinde dağılarak absorbe edilmiş C_{18} ' in termal özellikler üzerindeki etkilerini analiz ettiklerini belirtmişlerdir. Gözenekli silika içinde dağılarak absorbe edilmiş C_{18} ' in termal özellikler üzerindeki etkilerini analiz ettiklerini kaydetmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmanın sonucunda ağırlıkça %70 oranında C_{18} ŞKFDM' de, C_{18} ' in sızmadığını ve ısı depolama kapasitesinin 135.6 J/g olduğunu, kristallik düzeyinin ise %83.5' le %15 arttığını belirtmişlerdir. C_{18} / MS ŞKFDM' lerin mükemmel termal kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca orijinal alçıya oranla, alçıya dahil edilen C_{18} / MS ŞKFDM' nin sıcaklık değişikliklerini etkili bir şekilde azalttığını vurgulamışlardır.

Bu çalışmanın enerji tasarruflu bina ve büyük ölçekli endüstriyel uygulamaların kullanımı için umut vadeden bir çalışma olduğunu kaydetmişlerdir.

R.A. Mitran ve ark. [2] NaCl-CaCl₂ ötektik tuz karışımı ve mezogözenekli silika bazlı FDM'lerinin sentezini araştırmışlardır. Mezogözenekli silikanın, erimiş tuzlar için reaktif bir matris görevi gördüğünü belirlemişlerdir. Kübik gözenek düzenine sahip ortalama 6,3 ve 8,1 nm gözenek çaplarına sahip iki mezogözenekli silika elde ettiklerini belirtmişlerdir. 700° C' ye kadar termal stabilite sergilediğini ve hem gizli ısı hem de duyulur ısı yoluyla yüksek sıcaklıkta termal enerji depolaması için kullanılabilir olduğunu vurgulamışlardır. Sonuç olarak mezogözenekli silika ve NaCl-CaCl₂ bazlı malzemelerin gizli ısı ve duyulur ısı depolama mekanizmaları aracılığıyla yüksek sıcaklıkta ısı depolaması için umut vadettiğini belirtmişlerdir.

F.Li ve ark. [51] yaptıkları çalışmada bir FDM kompoziti geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada genişletilmiş grafit ve magnezyum oksit nanoparçacıklarının, metil palmitat ve laurik asit (MP-LA) içinde çökmesi prensibine dayanarak, sentezi gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Yaptıkları kompozitte destekleyici madde olarak MgO/EG' yi geliştirdiklerini vurgulamışlardır. MgO' nun ısı iletimi maksimize eden özelliği sayesinde EG' nin gözenek yapısını korumakla kalmayıp aynı zamanda FDM ile

matriks arasındaki ısıl rezistansı azalttığını belirtmişlerdir. Çalışmada belirtilen kompozitin MP-LA' ya oranla 8,16 kat daha yüksek bir ısıl iletme sahip olduğunu vurgulamışlardır. Sonuç olarak MP-LA/MgO/EG-9 kompoziti uygun bir faz değişim sıcaklığına sahip (31.1°C), yüksek ısı depolama kapasitesine sahip (175,9 J/g) ve harika ısıl iletme (4,568 W/m/K) sahip olduğunu belirtmişlerdir. Üretilen kompozitin sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı düşük sıcaklıklı ısı depolama sistemlerinde kullanım için umut vadeden bir çalışma olduğunu belirtmişleridir.

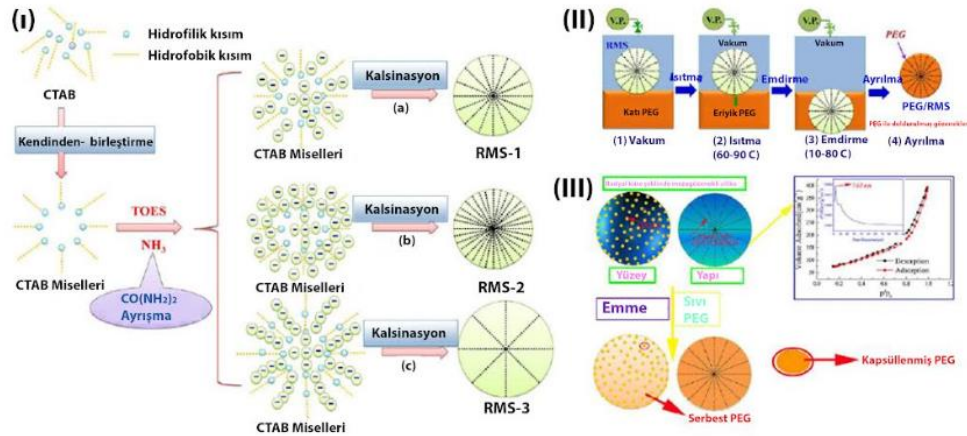
A.N.Oliveira ve ark. [52] bu çalışmadaki asıl amaçlarının tekrar kullanılabilir bir ürün elde etmek olduğunu vurgulamışlardır. Yaptıkları çalışmada normal şartlarda atık olarak kalacak bir ürünü, içeriğindeki zengin yağ asidi oranından dolayı başka endüstrilerde kullanılabilecek (yiyecek, ecza, parfümeri v.b) bir ham madde ürününe dönüşmesini amaçlamışlardır. Çalışmada kaolin madenciliğinin yan ürünü olarak ortaya çıkan $\text{SO}_3\text{H}/\text{AlSiM}$ ' in mezogözenekli katalist olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Bu maddenin iyi bir katalitik performansına sahip olmasının yanında, kullanımından sonra reaksiyon ortamından ayrıştırılıp tekrar aynı katalitik sistemde kullanılabilir olması olduğunu vurgulamışlardır. Sonuç olarak bu yöntemin yenilenebilir bir bakış açısı için çok iyi bir örnek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca atık olarak kalacak bir ürünü esterleşme işlemine tabi tutarak maddenin, endüstriye tekrar kazandırılması hem finansal hem de çevresel olarak olumlu bir etki yaptığını vurgulamışlardır.

S.A.M. Mehryan ve ark. [53] çalışmalarında ısı transferini optimize etmek için yaptıkları erime işlemi sırasında nanopartiküllerin hacminin, en-boy oranı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada öncelikle teorik olarak sayısal bir model oluşturup, sonra bunu test ettiklerini belirtmişlerdir. FDM'lere nanopartikül eklenmesinin malzemenin daha az yoğun bir şekilde erimesine ve ortalama Nusselt sayısında azalmayı sağladığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak nanopartiküllerin eklenmesi materyallerin viskozitesini arttırdığı için erime yoğunluğunu azaltmış olduğunu belirtmişlerdir. Bu da ortalama Nusselt sayısı, nanopartikül hacmiyle ters orantılı olarak sonuçlanmış olduğunu beyan etmişlerdir.

D. Lincu ve ark. [54] yaptıkları çalışmada mezogözenekli alümino-silika ve ötektik $\text{NaNO}_3:\text{KNO}_3$ karışımı içeren FDM dizaynını ve yapımını incelemişlerdir. Alüminyum doping metodunu test etmiş ve bunu sonucunda yüksek sıcaklıklı, verimli termal enerji depolama malzemeleri üretmek için basit ve umut vadeden bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. Bu yöntemle elde edilen şekil kararlı FDM' ler yüksek sıcaklık aralığına ve ısı depolama kapasitesine sahip olduğunu, saf tuza kıyasla % 36 daha fazla bir sıcaklık

kapasitesine sahip olduğunu vurgulamışlardır. Sonuç olarak alüminyum doping yönteminin şekil kararlı FDM'ler üretmek için çok iyi bir yöntem olduğunu kaydetmişlerdir.

X. Min ve ark. [55] yaptıkları çalışmada radyal mezogözenekli silika (RMS) küresini, şekil kararlı kompozit faz değişim malzemelerinin üretimindeki diğer uygulamalar için özel olarak yapıldığını belirtmişlerdir. Polietilen glikol (PEG) ve RMS' den oluşan yeni şekil kararlı kompozit FDM' leri vakum emdirme yöntemiyle yaptıklarını beyan etmişlerdir. Sonuç olarak bu kompozitin büyük gizli ısı, uygun faz değişim sıcaklığı, iyi termal kararlılığı ve mükemmel kimyasal uyumluluğu nedeniyle, termal enerji depolama uygulamalarında umut vadeci bir çalışma olduğunu vurgulamışlardır. Şekil 3.1. de RMS' nin şematik oluşum süreçleri, faz değişimli kompozitlerin hazırlanması için vakum emdirme işlemi, PEG/RMS kompoziti şematik oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.1. (I) RMS' nin şematik oluşum süreçleri, (II) Faz değişimli kompozitlerin hazırlanması için vakum emdirme işlemi, (III) PEG/RMS kompoziti şematik oluşum mekanizması [55]

X.Wua ve ark. [56] yaptıkları çalışmada, termal enerji depolaması için SiO_2 kabuklu mikrokapsüllü Na_2SO_4 kompozitlerini sol-jel yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. SiO_2 kabuğunun, sıvı sızıntısını etkili bir şekilde önleyebildiğini ve FDM' nin ısı transfer verimliliğini arttırdığını belirtmişlerdir. %5,4 silika ilaveli FDM kompozitinin, mükemmel kapsamlı özellikleriyle en uygun numune olduğunu vurgulamışlardır. Gizli ısı ve duyulur ısı toplamda ısı depolama yoğunluğunun 390,6 J/g olduğunu beyan etmişlerdir.

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Perkin- Elmer, Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi
- Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Adıyaman üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, Adıyaman Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Laboratuvarı (Perkin Elmer Precisely Spectrum One)

4.1.2. Faz değiştirici malzemelerin analizi için kullanılan cihazlar

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi;

Isı analizi yapmaya yarayan DSC yönteminde, spesifik olarak belirlenmiş ısıtma programına göre, referans (boş alüminyum pan) ve numune ısıtılma, soğutulma veya sabit bir sıcaklıkta tutulma işlemi esnasında soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını kalori cinsinden ölçerek analiz yapılır. DSC analizi genellikle sıcaklığa ve zamana bağlı bir şekilde numuneden yansıyan enerji değişimlerinin nicel olarak incelenmesiyle grafik oluşturulur. DTA ve DSC cihazı özdeş ölçüm prensibiyle çalışmasına rağmen aralarındaki esas farklılık DTA’ da sıcaklık farkı dikkate alınırken, DSC’ de ısı farkı dikkate alınır. DSC cihazı faz değişimleri sırasında oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonların incelendiği uygulama alanlarında kullanılır. DSC cihazında referans ile numune arasındaki enerji farkını eşitlemek amacıyla numuneye verilen sıcaklık ölçülür.

DSC ölçümünün ardından oluşan grafikte düşey eksen numuneye aktarılan enerji, yatay eksen ise sıcaklığı göstermektedir. Grafikte ortaya çıkan eğri incelendiğinde katılma ya da erime gizli ısı belirlenir. Cihazın yazılım programından faydalanılarak bu verilere erişilir. Ayrıca numunenin ısı kapasitesinin hesaplanmasında da DSC cihazının yazılım programından yararlanılır.

Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Perkin- Elmer DSC cihazı ile azot gazı atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında yapıldı.

Taramalı Elektron Mikroskopisi (**SEM-Scanning Electron Microscope**) Analizi;

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) bir elektron mikroskobu türüdür. Cihazın çalışması vakumlu bir ortamda yüksek enerjili elektron demetinin odaklanmış bir şekilde numune yüzeyini taramasıyla görüntünün elde edilmesi prensibine dayanır. SEM numunenin yapısı hakkında bilgi aldığımız deneysel bir metottur. Bu analiz yöntemi elementlerin oluşan bileşikteki dağılımını belirlememizi ve sentezlenen numunelerin morfolojik yapılarını inceleyebilmemizi sağlar.

Tez çalışmasında elde edilen tüm mezogözenekli FDM'nin yüzey özelliklerini incelemek için SEM kullanıldı. SEM analizleri Adıyaman Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Zeiss marka SEM cihazı kullanılarak yapıldı.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (**FT-IR**) Spektroskopisi;

Infrared dalga boylu ışınların kullanılmasıyla yapılan bu analiz yöntemi endüstri laboratuvarlarında ve akademik alanda oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. Bu analiz yönteminin kullanım amacı bir molekül veya bileşiğin yapısında var olan bağlarla ilgili tanımlayıcı bilgiler vermesi, yapının alifatik ya da aromatik olup olmadığı, bileşiği oluşturan bağların bağlanma yerleri ve durumu, iki bileşiğin arasındaki benzerlik veya farklılığı gibi durumların belirlenebilmesidir. Çalışma prensibi ise ışınlar moleküller tarafından absorplanarak çeşitli moleküler rotasyon (dönme) veya vibrasyon (titreşim) enerjilerine dönüştürülür. Bu dönüşüm sonucunda maddenin IR spektrumu alınır ve karakterize edilir. Bantların şiddeti absorpsiyon (A) veya geçirgenlik (T) olarak ifade edilir. H₂O için iki pik gözlemlenirken CO₂ spektrumunda moleküldeki asimetrik gerilmeden dolayı cm⁻¹ dalga sayısında bir pik gözlemlenir.

Bu tez çalışmasında mezogözenekli FDM'nin sentezi esnasında kimyasal yapının korunduğu yani karışımda fiziksel etkileşim dışında herhangi bir etkileşimin olup olmadığı konusuna açıklık getirmek için FTIR analizi yapıldı. Analizler Adıyaman Üniversitesi Fen-Edebiyat Kimya bölümü Laboratuvarı'ndaki *Perkin- Elmer Spectrum One (ATR)* markalı cihaz kullanıldı.

4.2. Yöntem

4.2.1. Mezogözenekli nanopartiküllerin genel sentez yöntemi

Mezogözenekli faz değıştiren malzeme sentezlemek için setil alkol, palmitik asit, n-oktanoik asit, dokosan ve bütıl stearat kullanıldı. Sentez için kullanılan FDM miktarı 2 g olarak belirlendi.

Genel sentez yöntemi;

Önce 40 ml EtOH, 10 ml saf su ile oda sıcaklığında 10 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra karışım pH≈13 oluncaya kadar amonyak ilave edilerek çekirdek-kabuk oluşumu için yaklaşık 10 dakika daha boyunca karıştırıldı. Bu aşamadan sonra karışıma 2 gr setil alkol (2mmol) eklenerek 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından çözelti içerisine silika kaynağı olarak 1 ml TEOS (tetraetil ortosilikat) damla damla eklendi. Kompozit çözeltiyi, sol-jel reaksiyonunu gerçekleştirmek için oda sıcaklığında 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda bırakıldı. Sonrasında manyetik karıştırıcıdan alınan madde 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Tablo 4.1.' de kullanılan malzemelerin kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.1. Sentez aşamasında kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Malzemeler	Formülleri	Erime Noktası
Setil Alkol	C ₁₆ H ₃₄ O	49,3 ⁰ C
Etil Alkol	C ₂ H ₆ O	-114,1 ⁰ C
Amonyak	NH ₃	-77,73 ⁰ C
Palmitik Asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	62,9 ⁰ C
Tetraetil Ortosilikat	SiC ₈ H ₂₀ O ₄	-77 ⁰ C
N-Oktanoik Asit (Kaprilik Asit)	C ₈ H ₁₆ O ₂	31.5 ⁰ C
Dokosan	C ₂₂ H ₄₆	43-45 ⁰ C
Bütıl Stearat	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	17 ⁰ C

Verilen sentez yöntemi dokosan, palmitik asit, n-oktanoik asit ve bütıl stearat sentezi için de uygulandı. Mezogözenekli FDM sentezi ise dokosan ve setil alkol için erime sıcaklıklarının yüksek olması nedeniyle 24 saat 55⁰C sıcaklıkta devam ettirilerek gerçekleştirildi. Ancak analizler sonucunda setil alkol ve dokosan ile yapılan deneyler olumlu olurken, Palmitik asit, n-oktanoik asit, bütıl stearat ile yapılan deneyler olumlu sonuç vermemiştir. Tablo 4.2.' de setil alkolün ve dokosanın termal özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.2. *Setil alkol ve dokosanın termal özellikleri*

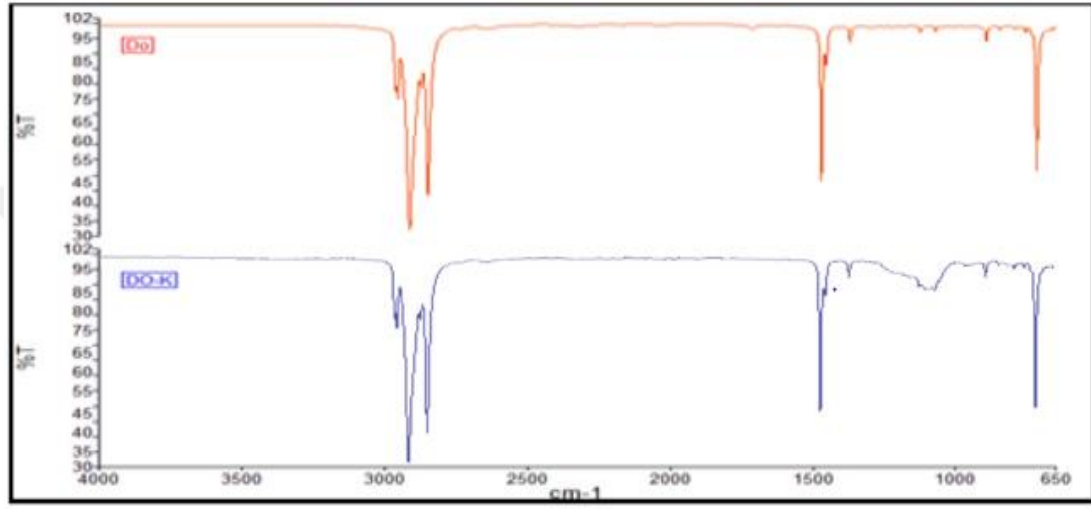
FDM	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (kJ/kg)	Kimyasal Formül
Setil Alkol	47-50	134,66	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$
Dokosan	43-45	215,05	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Mezogözenekli Faz Değiştiren Malzemelerin Analizi

5.1.1. Mezogözenekli Dokosanın FT-IR analizi

Saf Dokosan ve Mezogözenekli Dokosanın FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 5.1’ de verilmiştir.



Şekil 5.1. Saf Dokosan ve Mezogözenekli Dokosanın FT-IR Spektrumu

Saf Dokosanın ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$) spektrumundaki $2847, 2953, 2911 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarındaki C-H bağ germe titreşimlerinden kaynaklanır. $1370, 1470 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler ise sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Spektrum analizinde görülen karakteristik pikler Tablo 5.1. de görüldüğü gibi mezogözenekli Dokosanın spektrumunda da önemli ölçüde değişmediği saptanmıştır.

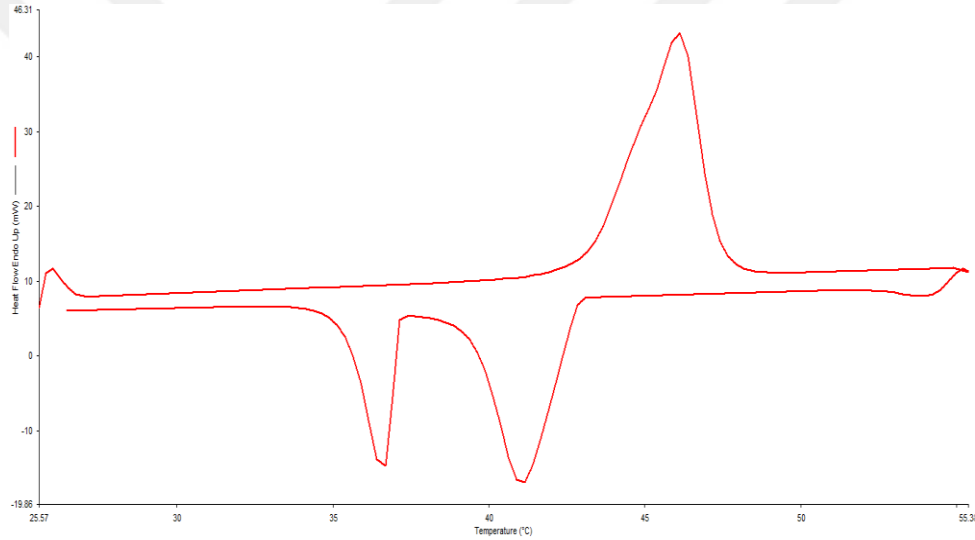
Tablo 5.1. Saf dokosan ve mezogözenekli dokosanın FT-IR spektrumları

FDM	Pike ait bağın adı	Pik frekansı cm^{-1}
Do	C-H (gerilme)	2953
	C-H (gerilme)	2911
	C-H (gerilme)	2847
	C-H (eğilme- CH_2)	1470
	C-H (eğilme- CH_3)	1370
	C-H (gerilme)	2959
	C-H (gerilme)	2910
	C-H (gerilme)	2849
Do-K	C-H (eğilme- CH_2)	1469
	C-H (eğilme- CH_3)	1367

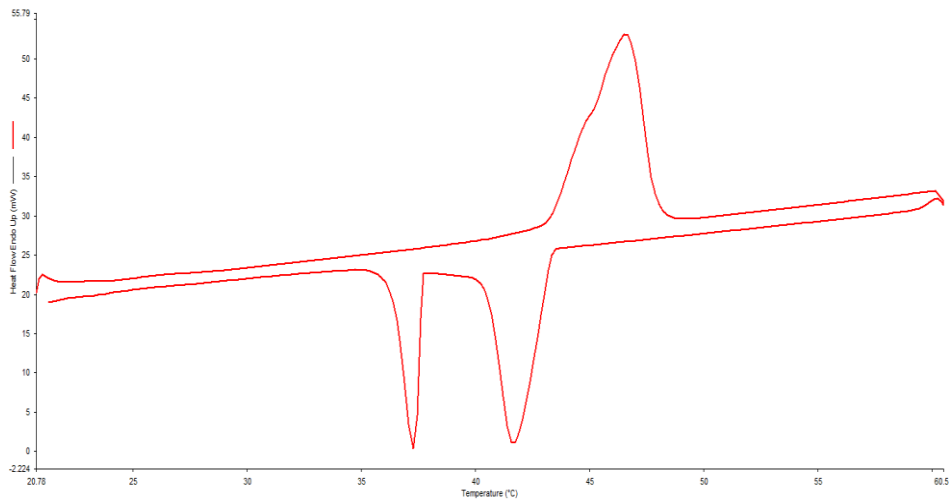
Araştırmalar sonucundaki literatür verileri ile çalışmamızdaki FT-IR analiz sonuçları Tablo 5.1. de görüldüğü gibi karşılaştırıldığında literatür ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Mezogözenekli Dokosan sentezi esnasında kimyasal yapıda herhangi bir değişikliğin gözlemlenmemesi mezogözenekli FDM sentezinin gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

5.1.2. Mezogözenekli dokosanın DSC analizi

Mezogözenekli Dokosanın ve saf dokosanın DSC eğrileri Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.' te gösterilmiştir. Mezogözenekli Dokosanın ve saf Dokosanın DSC eğrilerinde gözlemlenen ısı verileri ise Tablo 5.2.' de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Saf Dokosan'ın erime donma hal değişimlerine ait DSC eğrileri



Şekil 5.3. Mezogözenekli Dokosan'ın (Do) erime donma hal değişimlerine ait DSC eğrileri

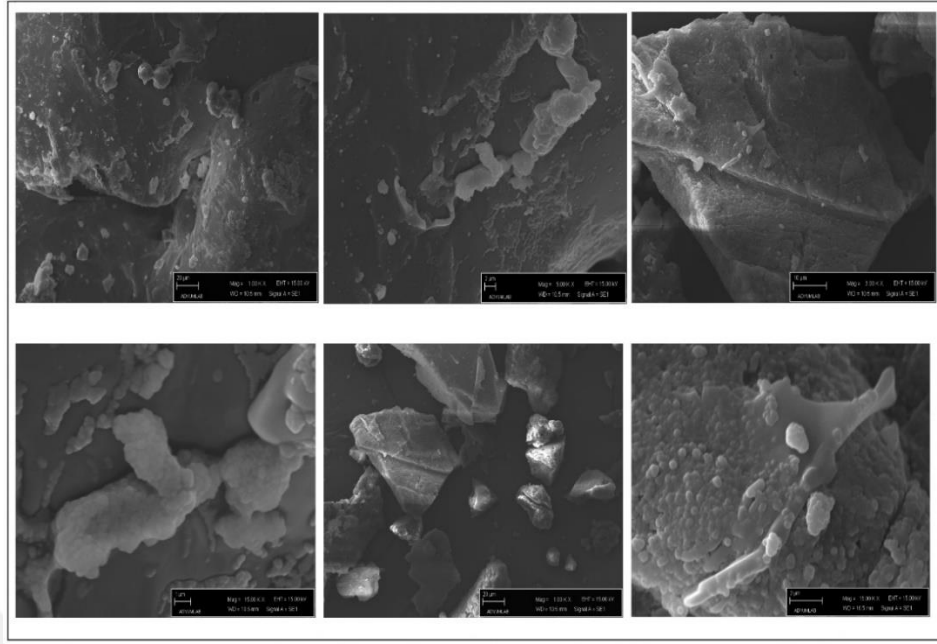
Tablo 5.2. *Saf Dokosan' ın (Do) ve mezogözenekli Dokosan' ın (Do-M) DSC eğrileri*

		Dokosan	M-Do (2)
Erime Noktası (°C)	Başlangıç	43,45	43,21
	Tepe	46,12	46,52
	Bitiş	47,34	47,90
	ΔHm (j/g)	215,08	175,0643
Donma Noktası (°C)	Başlangıç	42,83	43,33
	Tepe	41,15	41,74
	Bitiş	39,45	40,53
	ΔHm (j/g)	133,99	-107,1253
Kristalizasyon Noktası	Başlangıç	37,17	37,68
	Tepe	36,69	37,27
	Bitiş	35,45	36,41
	ΔHm (j/g)	58,90	-44,2673

Mezogözenekli Dokosan için erime-donma pik sıcaklıkları sırasıyla; 46,52 °C, 41,74 °C olarak görüldü. Dokosan için bu değerler 46,12 °C, 41,15 °C olarak ölçüldü. Dokosan ile mezogözenek yapısına sahip FDM' lerin erime ve donma entalpileri karşılaştırıldığında Mezogözenekli Dokosan' ın erime ve donma entalpileri sırasıyla 175,0643 ve -107,1253 J.g⁻¹ iken, saf Dokosan' ın erime ve donma entalpisi sırasıyla 215,08, 133,99 J.g⁻¹ olarak saptanmıştır. Mezogözenekli Dokosan' ın ve saf Dokosan' ın ısıtma işleminde tek pik gözlenirken, soğutma işleminde iki ekzotermik pik gözlemlenmiştir. 1. Pik katılaşma piki ve ikinci pik ise kristalizasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Dokosan' ın kristalizasyon sıcaklığı 37,17 °C' de başlayıp 35,45 °C' de sonlandığı, Mezogözenekli Dokosan' ın ise başlangıç sıcaklığı 37,68, bitiş sıcaklığı ise 36,41 °C dir. Dokosan' ın tamamen kristalleşmeden önce yarı kararlı bir fazın varlığı iki farklı kristalleşmeye yol açmıştır. Çok sayıda parafin grubunda bu durum gözlemlenmektedir[57-59]. Ayrıca mezogözenekli kapsüllenmemiş ve mezogözenekli kapsüllenmiş dokosana ait donma ve erime entalpileri dikkate alındığında entalpi değerlerinin kapsülasyon işlemi sonrasında azaldığı saptandı[57].

5.1.3. Mezogözenekli dokosanın SEM analizi

Şekil 5.4 'te Mezogözenekli Dokosanın SEM Analizi verilmiştir.

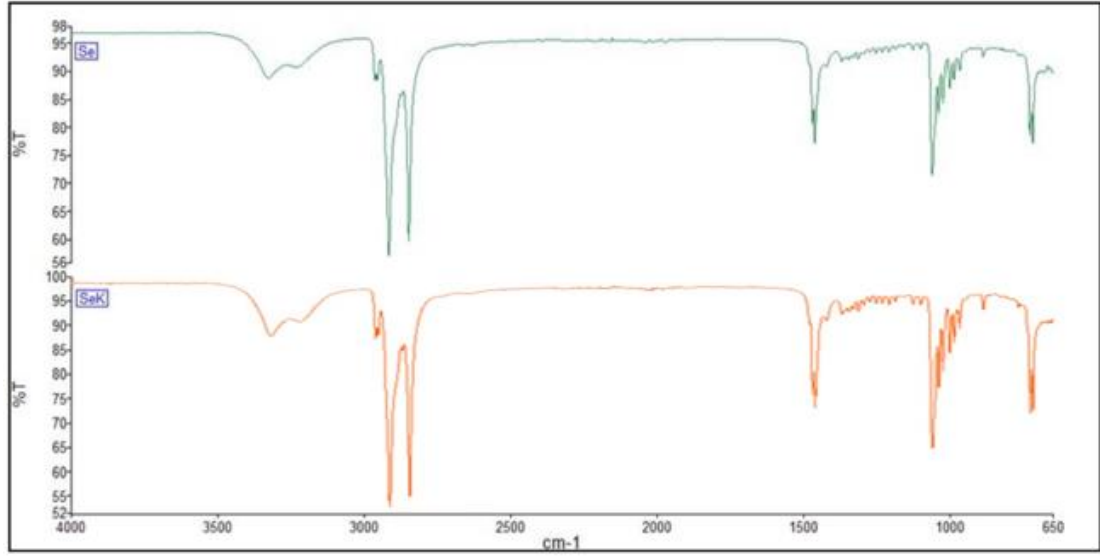


Şekil 5.4. Mezogözenekli Dokosan'ın SEM analizi

Elde edilen mezogözenekli FDM'lerin morfolojik özellikleri incelendiğinde yapısal olarak FDM'lerin homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Mezogözenekli yapının başarılı bir şekilde oluştuğu ve iyi tanımlanmış çekirdek/kabuk mikroyapısı ile birlikte küresel bir morfoloji sergilediği görülmüştür.

5.1.7. Mezogözenekli setil alkolün FT-IR analizi

Setil alkolün FT-IR spektrumu, bu analiz sonucunda Setil alkolün –OH gerilme pikinin 3200 cm^{-1} civarında olduğu gözlemlenmiştir. Setil alkole ait karbon-hidrojen piklerinin $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ görüldüğü tespit edilmiştir. C-H eğilme titreşimleri ise 1473 cm^{-1} civarında pik vermiştir. Setil alkolün C-C tekli bağ gerilme titreşimi ise 967 cm^{-1} civarında gözlemlenmiştir. Saf setil alkolün FT-IR spektrumunda –OH gerilme piklerinin $3416\text{--}3142\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu bilinmektedir. Bu değerler dikkate alındığında Şekil 5.5' de görüldüğü gibi Setil alkolün temel piklerinde önemli değişikliklerin olmaması mezogözenekli FDM'nin sentezi sonrasında Setil alkolün kimyasal yapısının aynı kaldığını göstermiştir.



Şekil 5.5. Saf setil alkolün ve Mezogözenekli setil alkolün FT-IR spektrumu

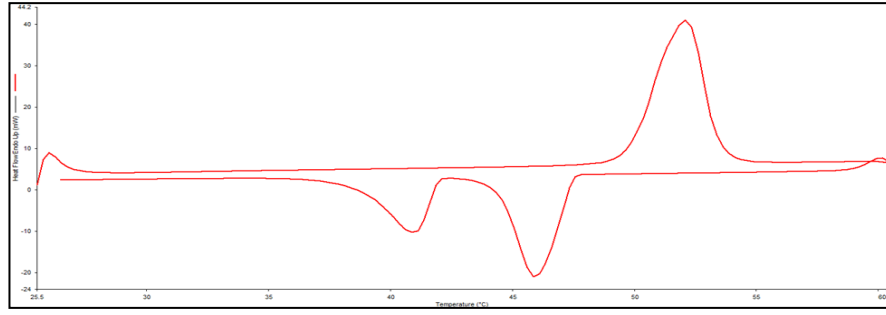
Tablo 5.3. Saf setil alkol ve mezogözenekli setil alkolün FT-IR spektrumu

Ortak Fonksiyonel Grupların FT-IR Analizi		
DM	Titreşim Modu	Pik Frekansı (cm ⁻¹)
Se	O-H (Gerilme)	3416-3142 (yayvan pik)
	C-H (Gerilme)	2963-2847
	C-H (Eğilme)	1463
	C-O (Gerilme)	1061
	O-H (Gerilme)	3320-3221 (yayvan)
	C-H (Gerilme)	2964-2848
	C=O	1473
	C-H (Eğilme)	1462
Se-K	C-O (Gerilme)	1068

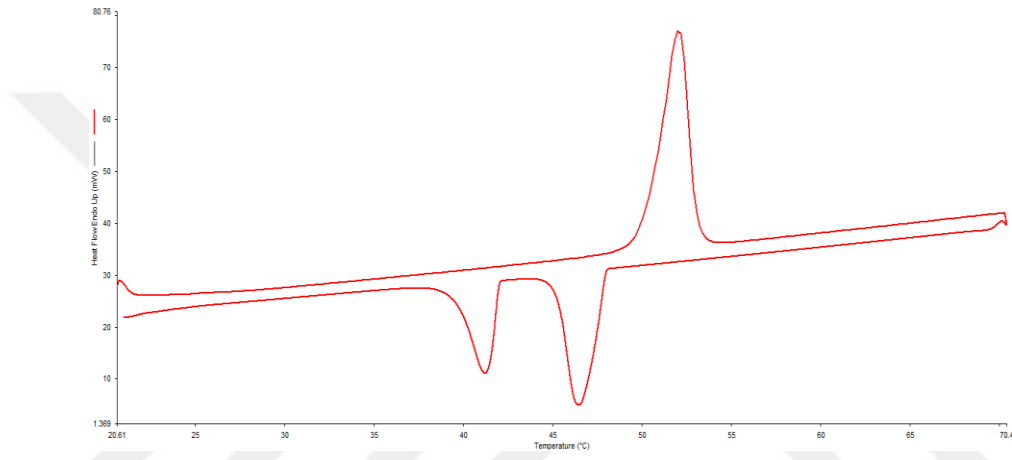
Araştırmalar sonucundaki literatür verileri ile çalışmamızdaki FT-IR analiz sonuçları Tablo 5.3.'te görüldüğü gibi karşılaştırıldığında literatür ile uyumlu olduğu gözlemlendi. Mezogözenekli Setil alkol sentezi esnasında kimyasal yapıda herhangi bir değişikliğin gözlemlenmemesi mezogözenekli FDM sentezinin gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

5.1.8. Mezogözenekli setil alkolün DSC analizi

Mezogözenekli Setil alkol'ün ve saf Setil alkol'ün DSC eğrileri Şekil 5.6. ve Şekil 5.7.' de gösterilmiştir. Mezogözenekli Setil alkol' ün ve saf Setil alkol'ün DSC eğrilerinde gözlemlenen ısı verileri ise Tablo 5.4.' de gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Saf setil alkolün DSC eğrisi



Şekil 5.7. Mezogözenekli setil alkolün DSC eğrisi

Tablo 5.4. Saf setil alkolün ve mezogözenekli setil alkolün DSC eğrileri

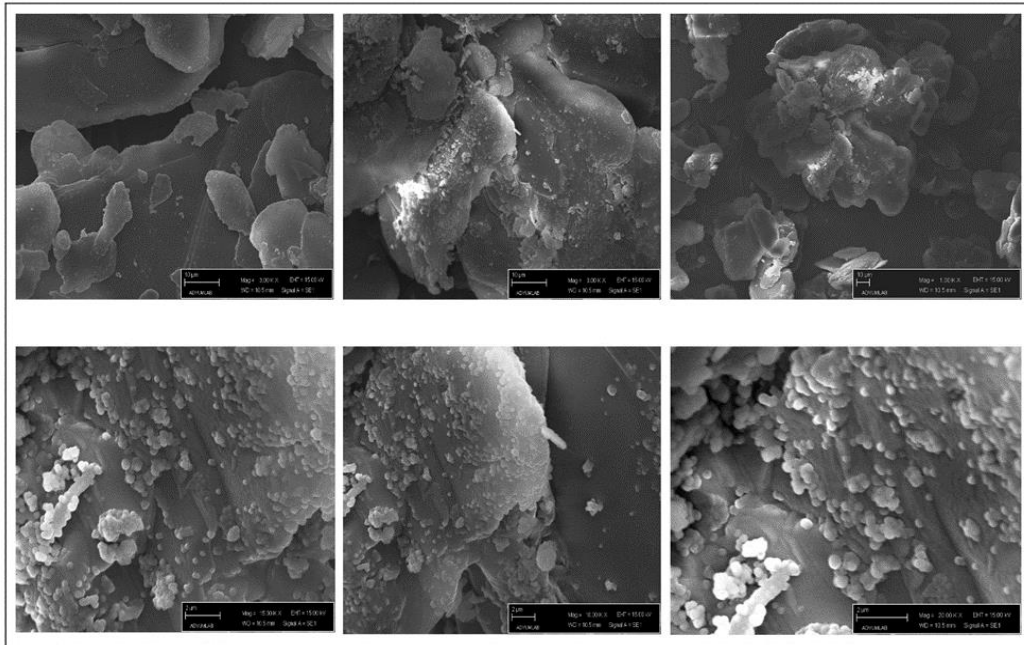
		Setil Alkol	Setil Alkol Kapsül
Erime Noktası (°C)	Başlangıç	49.84	50,22
	Tepe	52.09	52,00
	Bitiş	53.46	53.19
	$\Delta H_m(j/g)$	226.80	226,9208
Donma Noktası (°C)	Başlangıç	47.46	47,97
	Tepe	45.86	46,47
	Bitiş	44.49	45,25
	$\Delta H_m(j/g)$	-131.45	-132,0672
Kristalizasyon Noktası	Başlangıç	-	41,99
	Tepe	-	41,23
	Bitiş	-	39,59
	$\Delta H_m(j/g)$	-	-81,9392

Mezogözenekli Setil alkolün elde edilen DSC termogramında erime-donma pik sıcaklıkları sırasıyla; 52,00°C, 46,47°C olarak görüldü. Saf Setil alkol için bu değerler 52,09°C, 45,86°C olarak ölçüldü. Setil alkol ile mezogözenek yapısına sahip FDM'lerin erime ve donma entalpileri karşılaştırıldığında mezogözenekli Setil alkol' ün erime ve

donma entalpileri sırasıyla 226,9208 ve -132,0672 J.g⁻¹ olup, saf Setil alkol' ün erime ve donma entalpisi sırasıyla 226,80, 133,99 J.g⁻¹ lık gizli ısı enerji depoladığı saptanmıştır. Mezogözenekli Setil alkolün ve saf Setil alkolün ısıtma işleminde tek pik gözlenirken, soğutma işleminde iki ekzotermik pik gözlemlenmiştir. 1. Pik katılaşma piki ve ikinci pik ise kristalizasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Setil alkolün kritalizasyon sıcaklığı 46,71°C' de başlayıp 40,66°C' de sonlandığı, Mezogözenekli Setil alkolün ise başlangıç sıcaklığı 41,99°C, bitiş sıcaklığı ise 39,59°C' dir. 2. Pikte katılaşma esnasında -81,939 J.g⁻¹ lık gizli ısı enerji depoladığı saptandı.

5.1.9. Mezogözenekli setil alkolün SEM analizi

Mezogözenekli Setil alkole ait SEM görüntüleri Şekil 5.8.' de gösterilmiştir.



Şekil 5.8. Mezogözenekli setil alkolün SEM analizi

Elde edilen mezogözenekli FDM'lerin morfolojik özellikleri incelendiğinde yapısal olarak FDM'lerin homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Mezogözenekli yapının başarılı bir şekilde oluştuğu ve iyi tanımlanmış çekirdek/kabuk mikroyapısı ile birlikte küresel bir morfoloji sergilediği görülmüştür.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

FDM' ler uygun sıcaklık aralığında erime↔donma aralığı bulunan ve faz değişimi sırasında yüksek oranda ısı depolama kapasitesine sahip malzemelerdir. Yüksek ısı depolama kapasiteleri sebebiyle yalıtım, soğutma, ısı depolama gibi farklı endüstriyel alanlarda son yıllarda sıklıkla kullanılmaya başlanılmışlardır.

Bu tez çalışmasında mezogözenekli malzemelerin birçok alanda kullanımının mümkün olabileceği araştırmalar sonucunda tespit edilmiş olup doğaya ve insan sağlığına uyuma daha fazla yaklaştırılabilecek şekilde dizayn edilmesi hedeflenmiştir. Bunun için çalışma sırasında faz değiştirici malzemeler olan yağ asitlerinden faydalanıldı. Setil alkol ve dokosan sol-jel yöntemiyle mezogözenekli FDM şeklinde sentezlendi.

Sentezlenen mezogözenekli FDM'nin yapısal ve morfolojik yapıları, termal özellikleri, DSC, SEM ve FT-IR ile analiz edildi. Analiz sonuçlarına göre mezogözenekli kapsüllerin yağ asitlerini sızdırmadığı belirlendi. Termal şekil kararlılıklarına bakıldığında mezogözenekli FDM'nin erime sıcaklıklarının üstünde sıcaklıklarda bile şekil kararlılıklarını çok iyi korudukları tespit edildi.

Elde edilen mezogözenekli FDM'ler arasında mezogözenekli Setil Alkol' ün ve Dokosan' ın hemen hemen pürüzsüz, küresel ve kompakt bir görünüme sahip olduğu saptandı. Mezogözenekli FDM görünüşleri literatür çalışmaları ile örtüşmektedir.

6.2. Öneriler

Tez çalışmasında literatürde ilk defa setil alkol ve dokosanın mezogözenekli faz değiştirici malzeme hali elde edilmiştir. Oda sıcaklığından başlayıp erime sıcaklığının üstünde sıcaklıklarda bile mezogözenekli FDM'nin termal dayanıklılığını ve şekil kararlılığını koruduğu belirlenmiştir. Soğuma esnasında da bu özellikleri koruduğu gözlenmiştir.

Tez çalışmasında elde edilen mezogözenekli FDM'lerin son yıllarda özellikle ilaç taşıma sistemlerinde kullanımlarından yola çıkılarak ilaç taşıma sistemlerinde kullanım alanları denenecektir.

KAYNAKÇA

- [1] Saylam Canim, D. (2022). Türkiye İklim Bölgelerinde Kullanıma Uygun Yeni Nesil Hafif Bina Kabuğu Bileşeni Önerisi: Faz Değiştiren Malzeme Katkılı Pomza Blok. Doktora Tezi. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- [2] Mitran, R. A. vd. (2019). “Nanocomposite phase change materials based on NaCl–CaCl₂ and mesoporous silica”. J. Therm. Anal. Calorim, 138 (4), 2555–2563. doi: 10.1007/s10973-019-08489-x.
- [3] Bulut, F. (2020). Palmitik Asit/Dekanoik Asit-Dekanoik Asit/Setil Alkol Ötektik Karışımlarının Hazırlanması ve Faz Değiştirici Malzeme (FDM) Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Elazığ: Fırat Üniversitesi.
- [4] Alay, S. (2010). Isıl Enerji Depolama Özellikli Mikrokapsüller İçeren Akıllı Tekstil Ürünlerinin Geliştirilmesi Üzerine Bir Araştırma. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [5] Toprakçı, G. (2019). Suberik Asit Esaslı Yeni Organik Faz Değiştiren Malzemelerin (FDM) Sentezi Ve Termal Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [6] Dincer, M. ve Rosen, I. (2011). Thermal Energy Storage: Systems and Applications. (2. baskı). John Wiley & Sons.
- [7] Özdemir, H. Ç. (2021). Faz Değiştiren Malzemelerin Bina Duvarlarına Uygulanmasının Isıtma ve Soğutma Yüküne Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [8] Lane, G. A. (1983). Solar Heat Storage Latent Heat Material. Florida: CRC Pres Inc.
- [9] Çalık, N. (2019). Yeni Organik Faz Değiştiren Malzemeler (FDM): Dekandioik Asit Diesterlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [10] Anisur, M. R., Mahfuz, M. H., Kibria, M. A., Saidur, R., Metselaar, I. H. S. C. ve Mahlia, T. M. I. (2013). “Curbing global warming with phase change materials for energy storage”. *Renew. Sustain. Energy Rev*, 18, 23–30. doi: 10.1016/j.rser.2012.10.014
- [11] Koşan, M. (2017). Güneş Enerji Sistemlerinde Faz Değiştiren Malzeme ile Isıl Enerji Depolamada Kullanılan Bir Isı Değiştiricisi Tasarımı ve Sayısal Analizi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi.
- [12] Dinçer, M. (2002). *Thermal Energy Storage, Systems and Applications*. Chichester, England: John Wiley & Sons
- [13] Yılmaz, S. (2008). Soğutma uygulamaları için faz değiştiren maddelerde termal enerji depolama. Doktora Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi.
- [14] Mazman, M. (2006). Gizli Isı Depolaması ve Uygulamaları. Doktora Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi.
- [15] Alva, G., Lin, Y. ve Fang, G. (2018). "An overview of thermal energy storage systems". *Energy*, 144, 341–378. doi: 10.1016/j.energy.2017.12.037.
- [16] Iten, M. ve Liu, S. (2014). “A work procedure of utilising PCMs as thermal storage systems based on air-TES systems”. *Energy Convers. Manag*, 77, 608–627. doi: 10.1016/j.enconman.2013.10.012
- [17] Khadiran, T., Hussein, M. Z., Zainal, Z. ve Rusli, R. (2016). “Advanced energy storage materials for building applications and their thermal performance characterization: A review”. *Renew. Sustain. Energy Rev*, 57, 916–928. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.081
- [18] Khare, S., Dell’Amico, M., Knight, C. ve McGarry, S. (2013). “Selection of materials for high temperature sensible energy storage1”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 115, 114–122. doi: 10.1016/j.solmat.2013.03.009

- [19] Tütüncü, E. (2017). Nanopartikül Katkılı Faz Değiştiren Malzemelerin Erime Ve Katılaşmasının Sayısal Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İzmit: Kocaeli Üniversitesi.
- [20] Mohamed, S. A. vd. (2017). “A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems”. *Renew. Sustain. Energy Rev*, 70, 1072–1089. doi: 10.1016/j.rser.2016.12.012
- [21] Fleischer, A. S. (2015). *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications*.
- [22] Belten, M. R. (2018). Farklı Faz Değiştiren Malzemeler ile İşlem Görmüş Dokuma Kumaşlarda Aplikasyon Yönteminin Isı Düzenleme ve Performans Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş: Sütçü İmam Üniversitesi.
- [23] Çakmak, F. A. (2019). Faz Değiştiren Malzemelerin Bina Dış Duvarlarında Kullanımının Isı Kazanç ve Kaybına Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans. Elazığ: Fırat Üniversitesi.
- [24] Mazman, M. (2006). Gizli ısı depolaması ve uygulamaları. Doktora Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi.
- [25] Özyurt, E. E. (2019). Faz Değiştiren Malzemelerin Dış Duvarda Kullanımında Güneş Işınımı Katkısının Bina Enerji Etkinliği Açısından Değerlendirilmesi: İzmir İli Örneği Esra Elvan Özyurt Mimar. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [26] Kant, K., Shukla, A., Sharma, A., Kumar, A. ve Jain, A. (2016). “Thermal energy storage based solar drying systems: A review”. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 34, 86–99. doi: 10.1016/j.ifset.2016.01.007
- [27] Küçükaya. A. M. (2022). Faz Değiştirici Malzemelerin Fotovoltaik Pillerin Soğutulmasına Yönelik Üretimi ve Termal Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi. Adıyaman Üniversitesi.

- [28] Fırat, M., Mutlu, O. ve Varol, Y. (2016). “Bir enerji depolama tankının farklı konumlarının erime ve katılaşma sürecine etkisinin sayısal olarak incelenmesi”. Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilim Derg., 275–281.
- [29] Zhang, Y., Zhou, G., Lin, K., Zhang, Q. ve Di, H. (2007). “Application of latent heat thermal energy storage in buildings: State-of-the-art and outlook”. Build. Environ., 42 (6), 2197–2209. doi: 10.1016/j.buildenv.2006.07.023
- [30] Herrick, C. S. (1982). “Melt-freeze-cycle life-testing of Glauber’s salt in a rolling cylinder heat store,” Sol. Energy, 28 (2), 99–104. doi: 10.1016/0038-092X(82)90288-2
- [31] Yatağanbaba, A. (2013). Tuz Hidrat ve Parafinlerin Gözenekli Ortamlarda Isı Depolama Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çorum: Hitit Üniversitesi.
- [32] Hasnain, S. M. (1998). “Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques,” Energy Convers. Manag., 39 (11), 1127–1138. doi: 10.1016/S0196-8904(98)00025-9.
- [33] Akyol, E. (2021). Faz Değiştiren Malzemeye Pasif Soğutmanın İncelenmesi. Doktora Tezi. Trakya Üniversitesi.
- [34] Kalnæs, S. E. ve Jelle, B. P. (2015). “Phase change materials and products for building applications: A state-of-the-art review and future research opportunities”. Energy Build., 94, 150–176. doi: 10.1016/j.enbuild.2015.02.023
- [35] Kaya, F. (2014). Dizel Motorlarda Faz Değiştiren Malzemelerin Kullanımının Soğukta İlk Hareket Performansına Etkileri. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi.
- [36] Lane, G. A., Warner, G., Hartwick, P. ve Rossow, H. (1978). “Macro-encapsulation of PCM”. Dow Chem. Co., 152.

- [37] Acar, S. Ş. (2014). Faz Değiştirici Maddeler ve Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi. Elazığ: Fırat Üniversitesi.
- [38] Sarıkaya, Y. (2000). Fizikokimya. Gazi Kitabevi.
- [39] Yılmaz, S. (2008). Soğutma Uygulamaları İçin Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolaması Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi.
- [40] Sarı, A. (2000). Bazı Yağ Asitleri ve Ötektik Karışımlarının Enerji Depolayıcı Madde Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Gaziosman Paşa Üniversitesi.
- [41] Karabulut, S. (2019). Setil Alkolün İnorganik Esaslı Mikrokapsüllerinin Hazırlanması ve Faz Değiştirici Malzeme (FDM) Davranışının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Elazığ: Fırat Üniversitesi.
- [42] “No Title.” https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/69372/mod_resource/content/0/7.Hafta_Mikrokapsül%2C_Mikropellet.pdf, Erişim Tarihi: 28.11.2018.
- [43] Şahan, N. ve Paksoy, H. Ö. (2013). Faz Değiştiren Maddelerin Nano Malzemelerle Kullanımının Araştırılması. Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilim. Derg, 24–31.
- [44] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. ve Beck, J. S. (1992). “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”. *Nature*, 359 (6397), 710–712. doi: 10.1038/359710a0.
- [45] Mitran, R. A., Berger, D. ve Matei, C. (2018). Phase change materials based on mesoporous silica. *Current Organic Chemistry*, 22 (27). doi: 10.2174/1385272822666180827125651
- [46] Linares, N., Silvestre-Albero, A. M., E. Serrano, E., Silvestre-Albero, J. ve García-Martínez, J. (2014). “Mesoporous materials for clean energy technologies”. *Chem. Soc. Rev.*, 43 (22), 7681–7717. doi: 10.1039/C3CS60435G

- [47] Mitran, R. A., Berger, D., Munteanu, C. ve Matei, C. (2015). “Evaluation of different mesoporous silica supports for energy storage in shape-stabilized phase change materials with dual thermal responses”. *J. Phys. Chem. C*, 119 (27), 15177–15184. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02608
- [48] Li, J., Hu, X., Zhang, C., Luo, W. ve Jiang, X. (2021). “Enhanced thermal performance of phase-change materials supported by mesoporous silica modified with polydopamine/nano-metal particles for thermal energy storage”. *Renew. Energy*, 178, 118–127. doi: 10.1016/j.renene.2021.06.021
- [49] Chen, Y. (2021). “Carbon layer-modified mesoporous silica supporter for PEG to improve the thermal properties of composite phase change material”. *J. Mater. Sci.*, 56 (9), 5786–5801. doi: 10.1007/s10853-020-05638-8
- [50] Bui, T. H. ve Tien Nguyen, G. (2022). “Enhanced thermal energy storage of n-octadecane-impregnated mesoporous silica as a novel shape-stabilized phase change material”. *ACS Omega*, 7 (14), 12222–12230. doi: 10.1021/acsomega.2c00623
- [51] Li, F., Zhen, H., Li, L., Li, Y., Wang, Q. ve Cheng, X. (2022). “A template-method synthesis of mesoporous-MgO/expanded graphite for enhancing thermal properties of methyl palmitate-lauric acid phase change materials”. *Mater. Today Energy*, 26, 100999. doi: 10.1016/j.mtener.2022.100999
- [52] de Oliveira, A. de N. vd. (2022). “Mining waste valorisation to catalytically active mesoporous materials for the esterification of fatty acid palm oil waste”. *Mol. Catal.*, 528. doi: 10.1016/j.mcat.2022.112504
- [53] Mehryan, S. A. M., Vaezi, M., Sheremet, M. ve Ghalambaz, M. (2020). “International journal of heat and mass transfer melting heat transfer of power-law non-newtonian phase change”. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 151, 119385. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119385
- [54] Lincu, D., Ioniță, S., Mocioiu, O. C., Berger, D., Matei, C. ve Mitran, R. A. (2022). “Aluminum doping of mesoporous silica as a promising strategy for increasing the

energy storage of shape stabilized phase change materials containing molten NaNO₃: KNO₃ eutectic mixture”. J. Energy Storage, 49. doi: 10.1016/j.est.2022.104188

- [55] Min, X. vd. (2015). “Enhanced thermal properties of novel shape-stabilized PEG composite phase change materials with radial mesoporous silica sphere for thermal energy storage”. Sci. Rep., 5, 1–11. doi: 10.1038/srep12964
- [56] Wu, X., Fan, M., Cui, S., Tan, G. ve Shen, X. (2017). “solar energy materials and solar cells novel Na₂SO₄@SiO₂ phase change material with core-shell structures for high temperature thermal storage”. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 178, 280–288. doi: 10.1016/j.solmat.2018.01.030
- [57] Sun, K., Liu, H., Wang, X. ve Wu, D. (2019). “Innovative design of superhydrophobic thermal energy-storage materials by microencapsulation of n-docosane with nanostructured ZnO/SiO₂ shell”. Appl. Energy, 237, 549–565
- [58] Jiang, B., Wang, X. ve Wu, D. (2017). “Fabrication of microencapsulated phase change materials with TiO₂/Fe₃O₄ hybrid shell as thermoregulatory enzyme carriers: A novel design of applied energy microsystem for bioapplications”. Appl. Energy, 201, 20–33. doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.093
- [59] Sirota, E. B. ve Singer, D. M. (1993). “Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes,” J. Chem. Phys, 101, 10873–10882