

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SOĞUK DEPOLAMA VE TAŞIMA UYGULAMALARI İÇİN KOMPOZİT FAZ
DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Hülya GÜZEL

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AĞUSTOS 2024

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SOĞUK DEPOLAMA VE TAŞIMA UYGULAMALARI İÇİN KOMPOZİT FAZ
DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Hülya GÜZEL

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AĞUSTOS 2024

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOĞUK DEPOLAMA VE TAŞIMA UYGULAMALARI İÇİN KOMPOZİT FAZ
DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Hülya GÜZEL
KİMYA
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından
FYL-2022-5984 nolu proje ile desteklenmiştir.**

AĞUSTOS 2024

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOĞUK DEPOLAMA VE TAŞIMA UYGULAMALARI İÇİN KOMPOZİT FAZ
DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Hülya GÜZEL
KİMYA
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 02/08/2024 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sibel TUNÇ (Danışman)

Prof. Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ÖZET

SOĞUK DEPOLAMA VE TAŞIMA UYGULAMALARI İÇİN KOMPOZİT FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Hülya GÜZEL

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Ağustos 2024; 54 sayfa

Bu çalışmada, ürünlerin belirli bir süre için düşük sıcaklıklarda depolanmasına ve taşınmasına olanak sağlayabilecek polimer katkılı ve katkısız ötektik çözelti içeren kompozit faz değişim malzemeleri (FDM'ler) geliştirilmiş ve bunların termal özellikleri incelenmiştir. Mevcut literatür çalışmalarında geliştirilen FDM'lerden farklı bileşenler içeren, 0°C'nin altındaki düşük sıcaklıklarda uygulanabilme özelliği olan sodyum klorür-su ($\text{NaCl-H}_2\text{O}$), magnezyum klorür-su ($\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$) ve lauril alkol-kaprilik asit (LA-KA) ötektik çözeltileri içeren kompozit FDM'ler geliştirilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında FDM'lerin hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlı sodyum poliakrilat (SPA), serbest radikal polimerizasyonu ile farklı oranlarda monomer kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler şişme testi, Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve viskozite ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Kütlece %20'lik akrilik asit kullanılarak sentezlenen SPA'nın şişme ve viskozite değerlerinin kütlece %30 ve %40'luk akrilik asit ile sentezlenen SPA'lara göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-H}_2\text{O}$ ve LA-KA çözeltilerinin faz diyagramları DSC cihazı kullanılarak incelenmiştir ve uygun sistemler için ötektik çözelti konsantrasyonları belirlenmiştir. $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ve LA-KA çözeltilerinin ötektik noktaları sırasıyla kütlece %23,3 ve %30 olarak tespit edilmiştir. Kompozit FDM'lerin hazırlanmasında, FDM'lerin aşırı soğuma sıcaklığını düşürmek için çekirdekletirici ajanlar (NA'lar) olarak susuz kalsiyum klorür (CaCl_2) ve kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2), termal iletkenliği arttırmak için çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve haloysit nanotüp (HNT) ve çekirdekletirici ajanların çökmesini ve faz ayrılmasını önlemek için SPA kullanılmıştır. Geliştirilen bütün FDM'lerin termal özellikleri DSC analizi ile belirlenmiştir. $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ötektik çözelti sistemi için en düşük erime sıcaklığı (-17,3°C olarak) ötektik+%1SPA+%3HNT+NA kompozit FDM sisteminde tespit edilirken, en yüksek gizli ısı değerleri ise sırasıyla 199,3 J/g, 200,1 J/g, 199,1 J/g ve 195,9 J/g olarak ötektik+%1SPA, ötektik+%1SPA+NA, ötektik+%1SPA+%1MWCNT ve ötektik+%1SPA+%1MWCNT+NA kompozit FDM sistemlerinden elde edilmiştir. $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ötektik çözelti sistemi için en yüksek gizli ısı değeri 94,9 J/g olarak ötektik+%1SPA+%3HNT+NA kompozit FDM'de saptanmıştır. Bu sistem için en düşük

erime sıcaklığı, ötektik+%1SPA+%1HNT+NA kompozit FDM’de -13,3°C olarak tespit edilmiştir. LA-KA ötektik çözelti sistemi için -7,8°C erime sıcaklığı ile en düşük erime sıcaklığı ötektik+%1HNT+NA kompozit FDM’de tespit edilirken, -4,9°C’lik donma sıcaklığı ile en düşük donma sıcaklığı ötektik+NA kompozit FDM’de elde edilmiştir. LA-KA ötektik çözelti sisteminde erime sıcaklığındaki ve donma sıcaklığındaki en yüksek gizli ısı değerleri sırasıyla 185,2 J/g ve 170,9 J/g ile ötektik+%1HNT+NA kompozit FDM’de saptanmıştır. Ötektik+%3HNT+NA kompozit FDM, 0,3°C ile en düşük aşırı soğuma sıcaklığını sağlamıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar; tez kapsamında geliştirilen kompozit FDM’lerin, düşük depolama ve taşıma sıcaklıklarına sahip ürünlerde kullanımı için uygun özellikler taşıdıklarını ve böylelikle ürün kalitesinin korunmasını ve ürün kayıp oranlarının azaltılmasını sağlama potansiyeline sahip olduklarını göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Faz değişim malzemeleri, Gizli ısı depolama, Ötektik çözelti, Termal enerji depolama

JÜRİ: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF COMPOSITE PHASE CHANGE MATERIALS FOR COLD STORAGE AND TRANSPORTATION APPLICATIONS AND DETERMINATION OF THEIR THERMAL PROPERTIES

Hülya GÜZEL

MSc Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

August 2024; 54 pages

In this study, composite phase change materials (FDMs) containing eutectic solutions with and without polymer additives, which enable the storage and transportation of products at low temperatures for a certain period, were developed, and their thermal properties were investigated. Composite FDMs containing eutectic solutions of sodium chloride-water ($\text{NaCl-H}_2\text{O}$), magnesium chloride-water ($\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$), and lauryl alcohol-caprylic acid (LA-KA), which differ from the FDMs developed in existing literature studies and have the potential to be applied at low temperatures below 0°C , were developed. In the first part of the study, cross-linked sodium polyacrylate (SPA), used in the preparation of FDMs, was synthesized using free radical polymerization with different ratios of monomers. The synthesized polymers were characterized by swelling test, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and viscosity measurements. It was determined that the swelling and viscosity values of SPA synthesized using 20% by weight acrylic acid were higher compared to those synthesized using 30% and 40% by weight acrylic acid. In the second part of the study, the phase diagrams of $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-H}_2\text{O}$ and LA-KA solutions were investigated using the DSC device and the eutectic solution concentrations were determined for the appropriate systems. The eutectic points of $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ and LA-KA solutions were found to be 23.3% and 30% by weight, respectively. In the preparation of composite FDMs, anhydrous calcium chloride (CaCl_2) and calcium hydroxide (Ca(OH)_2) were used as nucleating agents (NAs) to reduce the supercooling temperature of the FDMs; multi-walled carbon nanotube (MWCNT) and halloysite nanotube (HNT) were used to increase thermal conductivity; and SPA was used to prevent the precipitation and phase separation of the nucleating agents. The thermal properties of all developed FDMs were determined through DSC analysis. For the $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ eutectic solution system, the lowest melting temperature (-17.3°C) was identified in the eutectic+1%SPA+3%HNT+NA composite FDM system, while the highest latent heat values were obtained from the eutectic+1%SPA, eutectic+1%SPA+NA, eutectic+1%SPA+1%MWCNT and eutectic+1%SPA+1%MWCNT+NA composite FDM systems with values of 199.3 J/g, 200.1 J/g, 199.1 J/g, and 195.9 J/g, respectively. For the $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ eutectic solution system, the highest latent heat value was

found at the eutectic+1%SPA+3%HNT+NA composite FDM as a 94.9 J/g. The lowest melting temperature for this system was -13.3°C, observed at the eutectic+1%SPA+1%HNT+NA composite FDM. For the LA-KA eutectic solution system, the lowest melting temperature of -7.8°C was detected in the eutectic+1%HNT+NA composite FDM, while the lowest freezing temperature of -4.9°C was obtained in the eutectic+NA composite FDM. The highest latent heat values at melting and freezing temperatures for the LA-KA eutectic solution system were found to be 185.2 J/g and 170.9 J/g, respectively, in the eutectic+1%HNT+NA composite FDM. The eutectic+3%HNT+NA composite FDM provided the lowest supercooling temperature of 0.3°C. The experimental results indicated that the composite FDMs developed within the scope of this thesis have suitable properties for use in products requiring low storage and transportation temperatures, and thus they have the potential to preserve product quality and reduce product loss rates.

KEYWORDS: Eutectic solution, Latent heat storage, Phase change materials, Thermal energy storage

COMMITTEE: Prof. Dr. Sibel TUNÇ

Prof. Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY

Prof. Dr. Osman DUMAN

ÖNSÖZ

Soğuk zincir lojistiğine duyulan ihtiyacın artması nedeniyle soğuk depolama ve taşıma uygulamalarına yönelik kompozit FDM'lerin geliştirilmesi ile ilgili literatür çalışmalarının sayısında son yıllarda bir artış gözlenmektedir. FDM'ler, soğuk depolama ve taşıma sırasında ürünlerin istenilen sıcaklık aralıklarında belli bir süre muhafaza edilmesini sağlayarak ürün kayıp miktarlarının azaltılmasını ve ürünlerin raf ömrünün uzatılmasını sağlayabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, mevcut literatür çalışmalarında bulunanlardan farklı bileşenler içeren, 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kullanılmaya elverişli, verimli, güvenli ve toksik olmayan FDM'lerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında; geliştirilen FDM'nin düşük depolama ve taşıma sıcaklıklarına sahip ürünlerde kullanılması durumunda, ürün kalite güvenliğinin korunarak ürün kayıp miktarlarının ve enerji sarfiyatının azaltılmasının sağlanabilmesi öngörülmüştür.

Bu tez çalışması, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne "Soğuk depolama ve taşıma uygulamaları için kompozit faz değişim malzemelerinin geliştirilmesi ve termal özelliklerinin belirlenmesi" başlıklı Yüksek Lisans Tez Projesi olarak sunulmuş ve aynı birim tarafından FYL-2022-5984 nolu proje ile desteklenmiştir. Tez çalışmama destek veren Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her basamağında yardımlarını esirgemeyen, bilgi birikimini ve deneyimlerini paylaşan ve yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sibel TUNÇ'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), ve bana her konuda destek gösterip yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Osman DUMAN'a (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), tez çalışmam sırasında bana yardımcı olan Sayın Araş. Gör. Ceren ÖZCAN DİKER'e (Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi), FTIR analizlerinde destek veren Sayın Dr. Tülin GÜRKAN POLAT'a (AGT Ağaç Sanayi Ticaret A.Ş. Ar-Ge Laboratuvarı), DSC analizlerinde yardımcı olan Sayın Dr. Sibel ÖZDEMİR (Doktor Tarsa Tarım San. ve Tic. A.Ş.) ve Sayın Aysun SARIDAŞ'a (Doktor Tarsa Tarım San. ve Tic. A.Ş.) teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans öğrenimim sürecinde ve hayatımın her anında sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen aileme de çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Termal Enerji Depolama (TED) ve Yöntemleri	1
1.1.1. Termokimyasal ısı depolama.....	2
1.1.2. Duyulur ısı depolama	2
1.1.3. Gizli ısı depolama.....	3
1.2. Faz Değişim Malzemeleri (FDM'ler).....	3
1.2.1. Termodinamik özellikler.....	4
1.2.2. Kinetik özellikler.....	4
1.2.3. Kimyasal özellikler.....	5
1.2.4. Fiziksel özellikler.....	5
1.3. Faz Değişim Malzemelerinin Sınıflandırılması.....	5
1.3.1. Katı-sıvı faz değişim malzemeleri.....	6
1.3.2. Organik FDM'ler.....	6
1.3.2.1. Parafinler.....	6
1.3.2.2. Yağ asitleri.....	8
1.3.3. İnorganik FDM'ler.....	11
1.3.3.1. Tuz hidratlar.....	12

1.3.3.2. Erimiş tuzlar ve metaller.....	14
1.3.4. Ötektik çözeltiler.....	14
1.4. Çalışmanın Amacı.....	18
2. KAYNAK TARAMASI.....	19
3. MATERYAL ve METOT.....	22
3.1. Materyal.....	22
3.1.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar	22
3.1.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar ve sarf malzemeler.....	22
3.2. Metot.....	23
3.2.1. SPA sentezi.....	23
3.2.2. SPA'nın karakterizasyonu.....	23
3.2.2.1. SPA'nın şişme davranışlarının incelenmesi.....	23
3.2.2.2. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi analizi.....	24
3.2.2.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)	24
3.2.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi	24
3.2.2.5. Viskozite ölçümü.....	24
3.2.3. Faz diyagramlarının hazırlanması	24
3.2.3.1. NaCl-H ₂ O sisteminin faz diyagramının hazırlanması	25
3.2.3.2. MgCl ₂ .6H ₂ O-H ₂ O sisteminin faz diyagramının hazırlanması	25
3.2.3.3. KCl-H ₂ O sisteminin faz diyagramının hazırlanması	25
3.2.3.4. LA-KA sisteminin faz diyagramının hazırlanması	25
3.2.4. Kompozit FDM'lerin hazırlanması	25
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1. SPA'nın Karakterizasyon Sonuçları.	27
4.1.1. SPA'nın şişme testi sonuçları.....	27
4.1.2. FTIR analizi sonuçları.....	28

4.1.3. TGA sonuçları	28
4.1.4. DSC sonuçları	29
4.1.5. Viskozite ölçüm sonuçları.....	30
4.2. NaCl-H ₂ O Sisteminin Analiz Sonuçları.....	33
4.2.1. NaCl-H ₂ O çözeltilerinin DSC analizi	33
4.2.2. NaCl-H ₂ O sisteminin faz diyagramı.....	34
4.2.3. NaCl- H ₂ O ötektik çözelti sisteminin ve farklı oranlarda katkı maddeleri içeren kompozit NaCl-H ₂ O ötektik çözelti sistemlerinin DSC analizi.....	35
4.3. MgCl ₂ .6H ₂ O-H ₂ O Sisteminin Analiz Sonuçları.....	37
4.3.1. MgCl ₂ .6H ₂ O çözeltilerinin DSC analizi	37
4.3.2. MgCl ₂ .6H ₂ O ötektik çözelti sisteminin ve farklı oranlarda katkı maddeleri içeren kompozit MgCl ₂ .6H ₂ O ötektik çözelti sistemlerinin DSC analizi.....	38
4.4. KCl-H ₂ O Sisteminin DSC Analiz Sonuçları.....	40
4.5. LA-KA Sisteminin Analiz Sonuçları.....	42
4.5.1. LA-KA ikili ötektik kütle oranının teorik tahmini	42
4.5.2. LA-KA çözeltilerinin DSC analizi	43
4.5.3. LA-KA sisteminin deneysel faz diyagramı.....	44
4.5.4. LA-KA ötektik çözelti sisteminin ve farklı oranlarda katkı maddeleri içeren kompozit LA-KA ötektik çözelti sistemlerinin DSC analizi.....	45
5. SONUÇLAR.....	49
6. KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Soğuk depolama ve taşıma uygulamaları için kompozit faz değişim malzemelerinin geliştirilmesi ve termal özelliklerinin belirlenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

02/08/2024

Hülya GÜZEL



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece cinsinden sıcaklık birimi
dk	: Dakika, zaman birimi
g	: Gram, kütle birimi
H	: LA'nın gizli ısı
H _m	: Ötektik karışımının erime entalpisi (J/mol)
j	: Joule, enerji birimi
K	: Kelvin, sıcaklık birimi
kg	: Kilogram, kütle birimi
kJ	: KiloJoule, enerji birimi
m	: Metre, uzunluk birimi
M	: Molarite, konsantrasyon birimi
R	: Gaz sabiti
T _i	: LA'nın erime sıcaklığı
T _m	: Ötektik karışımın erime sıcaklığı
W	: Watt, güç birimi
%w/w	: kütle/kütle olarak yüzde
w ₀	: Başlangıçtaki kuru haldeki polimerin kütlesi
w _t	: t anındaki şişmiş polimerin kütlesi
X _i	: i bileşeninin molar fraksiyonu

Kısaltmalar

AA	: Akrilik asit
APS	: Amonyum persülfat
CNT	: Karbon nanotüp
DA	: Desil alkol
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EG	: Genişletilmiş grafit
FDM	: Faz değişim malzemesi
FTIR	: Fourier transform infrared
HNT	: Halloysit nanotüp
KA	: Kaprilik asit
LA	: Lauril alkol
MA	: Miristil alkol
MBA	: N,N'-Metilenbis akrilamid
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
MWCNT-OH	: Hidroksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp
SPA	: Sodyum poliakrilat
SA	: Stearik asit
SDBS	: Sodyum dodesil benzen sülfonat
SSD	: Sodyum sülfat dekahidrat
TED	: Termal enerji depolama
TGA	: Termal gravimetrik analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. TED'nin sınıflandırılması	5
Şekil 3.1. AA monomerinden SPA sentezine ilişkin polimer sentez şeması	23
Şekil 3.2. Faz değişim malzemelerinin hazırlanma prosesinin şematik gösterimi	26
Şekil 4.1. Farklı akrilik asit miktarları kullanılarak sentezlenen polimerlerin % şişme değerlerinin zamanla değişimi	27
Şekil 4.2. Farklı akrilik asit miktarları kullanılarak sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları.....	28
Şekil 4.3. Farklı akrilik asit miktarları kullanılarak sentezlenen polimerlerin TGA eğrileri	29
Şekil 4.4. Kütlece %20 AA içeren SPA'nın faz geçiş sıcaklığını gösteren DSC eğrisi	30
Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan NaCl-H ₂ O çözeltilerinin DSC eğrileri	33
Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan NaCl-H ₂ O çözeltilerinin faz diyagramı.....	34
Şekil 4.7. Ötektik NaCl-H ₂ O çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri	35
Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan MgCl ₂ .6H ₂ O çözeltilerinin DSC eğrileri	37
Şekil 4.9. Ötektik MgCl ₂ .6H ₂ O çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri	39
Şekil 4.10. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan KCl-H ₂ O çözeltilerinin DSC eğrileri	41
Şekil 4.11. LA-KA ikili ötektik sisteminin tahmini faz diyagramı.....	42
Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan LA-KA çözeltilerinin DSC eğrileri	43
Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan LA-KA çözeltilerinin faz diyagramı.....	44
Şekil 4.14. Ötektik LA-KA çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. FDM hazırlanmasında kullanılan bazı parafinlerin adları, kimyasal formülleri, erime sıcaklıkları ve füzyon ısıları.....	7
Çizelge 1.2. Yağ asitlerinin faz değişim sıcaklıkları ve gizli ısıları	8
Çizelge 1.3. FDM olarak yağ asitlerinin ötektik çözeltilerinin termal özellikleri	10
Çizelge 1.4. İnorganik tuz hidratlarının termal özellikleri.....	12
Çizelge 1.5. Ötektik FDM'lerin termal özellikleri.....	14
Çizelge 1.6. Sulu tuz ötektik çözeltilerinin termal özellikleri	16
Çizelge 4.1. Farklı AA miktarları kullanılarak sentezlenen polimer çözeltilerinin viskozite ölçüm sonuçları.....	30
Çizelge 4.2. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan NaCl-H ₂ O çözeltilerinin erime sıcaklığı değerleri	33
Çizelge 4.3. Ötektik NaCl-H ₂ O çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri	35
Çizelge 4.4. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan MgCl ₂ .6H ₂ O-H ₂ O çözeltilerinin erime sıcaklığı değerleri	38
Çizelge 4.5. Ötektik MgCl ₂ .6H ₂ O-H ₂ O çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri	39
Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan KCl-H ₂ O çözeltilerinin erime sıcaklığı değerleri	41
Çizelge 4.7. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan LA-KA çözeltilerinin erime sıcaklığı değerleri	43
Çizelge 4.8. Ötektik LA-KA çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin erime sıcaklığı, erime sıcaklığının gizli ısı, donma sıcaklığı, donma sıcaklığının gizli ısı ve aşırı soğuma sıcaklığı değerleri	46

1. GİRİŞ

Enerji; ekonomik büyümenin, sosyal ve ekolojik açıdan sürdürülebilir kalkınmanın önemli bir parçasıdır. Geleneksel birincil enerjinin giderek yok olmasıyla, enerji tasarrufu açısından yeni alternatif enerji kaynaklarına yönelim artmaktadır. Fakat yenilenebilir enerji kaynaklarının olumsuz yanları da bulunmaktadır. Bunlar aralıklı ve zamana bağlı olarak büyük ölçekli kullanımın sınırlı olması ve enerjinin daha akılcı ve verimli kullanılması için birçok teknik sorununun olmasıdır. Enerji depolama, enerji sisteminin verimliliğini arttırdığı ve fazla enerjiyi depoladığı için uygun bir çözüm sunmaktadır. Enerji depolama, enerji arz ve talebi arasındaki dengesizliği ve zaman ayrılığını iyileştirmek için vazgeçilmez bir teknolojidir. Enerji depolama, mekanik, elektrik, kimyasal ve termal enerji türlerini içermektedir. Bu enerjiler arasında termal enerji sistemlerinin verimliliğini artırma kapasitesine sahip olan, enerji arz ve talebi arasındaki dengesizliği hafifleten ve ekonomik açıdan daha uygun olan termal enerji depolamasıdır (Yan vd. 2015).

Termal enerji depolama (TED) teknikleri ısıtma ve soğutma sistemlerinde, enerjinin daha etkili ve verimli kullanımını sağlayarak önemli ölçüde tasarrufu sağlamaktadır. Bu durum fosil yakıtların daha az kullanımına neden olmakta ve çevre ile dost iklimlendirme teknikleri geliştirme olanağını sunmaktadır. Yerel yenilenebilir enerji kaynaklarının, termal enerji depolaması ile birlikte kullanımı sonucunda çok verimli sistemler tasarlanabilir (Dinçer ve Rosen, 2011).

1.1. Termal Enerji Depolama (TED) ve Yöntemleri

TED, maddelerin sıcaklık değişimlerini kullanarak enerji depolayan bir sistemdir. Bu sistemler, genellikle sıvıların sıcaklıklarını değiştirerek sıvının iç enerjisindeki değişimini kullanır ve sıvıların ısıtılması veya soğutulmasında meydana gelen enerji değişikliklerini depolar (Dinçer ve Rosen, 2011).

TED yöntemleri için çok farklı malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler, verilen termal uygulama için uygun erime noktası, yüksek gizli ısı, yüksek özgül ısı ve yüksek termal iletkenlik gibi uygun termofiziksel özelliklere sahip olmalıdır. İstenilen diğer özellikler arasında düşük aşırı soğuma, düşük maliyet, kolay kullanılabilirlik, termal stabilite, kimyasal stabilite, düşük hacim değişimi, toksik olmama, düşük buhar basıncı, uyumlu erime ve düşük yanıcılık bulunmaktadır. TED yöntemleri, sıcak ya da soğuk depolama için seçilen malzemelerin çeşidine göre üçe ayrılmaktadır. Bunlar; termokimyasal ısı depolama, duyulur ısı depolama ve gizli ısı depolamasıdır (Alva vd. 2018).

Bu depolama yöntemlerini birbirinden farklı kılan özellik, birim hacimde depolayabildikleri enerji miktarlarıdır. Gizli ısı depolama, diğer depolama yöntemleri ile kıyaslandığında daha yüksek enerji depolama yoğunluğuna ve enerji depolama ve serbest bırakma sırasında izotermal sürece sahip olmasıyla daha fazla cazibe ve potansiyele sahiptir (Zhang vd. 2020).

1.1.1. Termokimyasal ısı depolama

Termokimyasal enerji depolama sistemleri, ısı depolamanın mevcut engellerini aşmak için umut verici bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Bu sistemler, bir ısı kaynağı tarafından desteklenen termokimyasal reaksiyonları ve absorpsiyon süreçlerini kullanarak çalışmaktadır. Termokimyasal reaksiyonlar sırasında enerji, tersinir bir şekilde depolanmakta ve reaksiyon geriye döndürüldüğünde enerjiyi geri kazanmaktadır (Abedin ve Rosen, 2011).

Kimyasal reaksiyonlar yüksek enerji yoğunlukları sağlar, ancak ısıyı serbest bırakmak ve reaksiyonu kontrol etmek için genellikle bir katalizöre ihtiyaç duyduklarından her zaman arzu edilmezler (Hyman 2011). Sorpsiyon depolama sistemleri hem adsorpsiyonu hem de absorpsiyonu içerdiğinden ve aynı zamanda kimyasal işlemlere dayandıklarından termokimyasal depolama teknolojileri olarak da kabul edilmektedir. Absorpsiyon, bir sıvı ya da gazın farklı bir malzemeye katıldığında malzeme tarafından emildiğinde oluşan olaydır. Depolama uygulamalarında absorpsiyon çoğunlukla gazın sıvıya girmesini kapsamaktadır (N'tsoukpoe vd. 2009). Adsorpsiyon ise bir gazın ya da sıvının katı ya da gözenekli bir malzemenin yüzeyine tutunmasıdır.

1.1.2. Duyulur ısı depolama

Duyulur ısı depolama yöntemlerinde termal enerji, malzemedeki sıcaklık değişimlerinden kaynaklanan iç enerji olarak depolanmaktadır. Isı olarak kullanılabilen enerji, mevcut fiziksel engellerle ortamdan izole edilerek depolanır. Bu depolama yönteminin fizibilitesi büyük ölçüde kütleye, ısı kapasitesine, malzeme stabilitesine, malzeme maliyetine, sıcaklık farklılıklarına ve sistem yalıtımına bağlıdır (Ugur 2013; Konstantinidis 2010). Isı depolama yöntemleri çeşitlilik göstermektedir. Katı ve sıvı ortamların kullanımı, depolama sistemlerinin performansını belirleyen önemli faktörlerden biridir. Metaller ve kaya dolu depolama gibi katı ortamlar genellikle yüksek ısı kapasitesine sahip olmalarıyla öne çıkarken, sıvı ortamlar genellikle daha hızlı ısı değişimine olanak tanıyan özellikleriyle tercih edilmektedir (Lee vd. 2013; Xu vd. 2014).

Günümüzde en popüler termal enerji depolama teknolojilerinden biri duyulur ısı depolamasıdır ve maliyeti düşüktür. Elde edilen enerji; kütlenin, malzemenin özgül ısının ve sıcaklık değişiminin çarpımına eşittir. Fakat bu depolama sistemleri çok düşük enerji yoğunluklarına sahiptir. Büyük depolama hacimleri ve büyük saklama kapları, düşük enerji yoğunluklarının dezavantajlarından bazılarıdır. Duyulur ısı depolama sistemleri, depolama sırasındaki sıcaklık değişiminin bir sonucu olarak çevrede önemli ısı kayıplarına neden olur ve bu nedenle, depolanan enerjiyi zamanın bir fonksiyonu olarak kaybeder. Depolama işleminin verimliliği düşüktür. Enerji depolama sistemleri, termal enerjiyi depolamak için kullanıldığında, toplam enerji girdisine kıyasla enerji çıktısı miktarı açısından en etkili yöntem değildir (Lefebvre ve Tezel, 2017).

1.1.3. Gizli ısı depolama

Gizli ısı depolama sistemlerinde, bir malzeme gaz, sıvı veya katı durumdan geçerek sabit bir sıcaklıkta faz değişimi gerçekleştirdiğinde, ısı açığa çıkarmakta ya da ısıyı emmektedir. Sıcaklık erime noktasının üzerine çıktığında malzeme enerji almakta ve erimektedir. Enerji depolama uygulamalarında faz değişimi genellikle sıvı ve buhar yerine sıvı ve katı arasında meydana gelmektedir. Çünkü sıvı-katı sistemler daha küçük bir hacim değişimi gerektirmektedir. Faz değişimine eşlik eden büyük entalpi değişimi nedeniyle enerji depolamak mümkün olmaktadır. Enerji belirli bir fazın korunmasıyla depolanmakta, o fazın değiştirilmesiyle enerji açığa çıkarmakta ve şarj edilmektedir. Gizli enerji depolama sistemleri genellikle üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; ısı depolama malzemesi, ısı değişim yüzeyi ve kaptır.

Isı depolama malzemesi, faz değişimine uğrayarak enerji depolamakta ya da enerjiyi serbest bırakmaktadır. Bu tip malzemelerde genellikle sıvı-katı faz değişimi kullanılmaktadır. Isı değişim yüzeyi, ısı depolama malzemesi ile ortam arasında enerji transferini sağlayan yüzey veya yapıdır. Bu yüzey, ısı transferini optimize etmek için tasarlanmaktadır. Kap ise ısı depolama malzemesini çevreleyen yapıdır. Bu kap, malzemenin korunmasını sağlamakta ve genellikle izolasyon özellikleriyle enerji kaybını minimize etmeye yardımcı olmaktadır. Bu bileşenlerin bir araya gelmesiyle gizli enerji depolama sistemleri, termal yönetimde ve enerji depolama çözümlerinde önemli rol oynamaktadır.

Isı depolama için uygulanabilecek, duyulur ısı malzemelerine göre 5 ile 14 kat daha fazla ısı depolama kapasitesine sahip olan ve bu nedenle daha küçük hacimler gerektiren, birçok faz değiştiren malzeme türü bilinmektedir. Faz değiştiren malzemeler çoğunlukla füzyon ısılarına ve faz değişiminin meydana geldiği sıcaklığa göre seçilmektedir. Gizli füzyon ısısı, bir sıvının katı hale dönüşmesi için birim kütle başına çıkarılması gereken enerji miktarı olarak tanımlanır. Bu, aynı şekilde katıyı sıvıya dönüştürmek için kullanılacak enerji miktarıyla eşdeğerdir. Bazı yaygın faz değiştiren malzemeler arasında buz, parafin mumları, tuzlar, yağ asitleri ve metaller bulunmaktadır. Faz değiştiren malzemeler kimyasal yapılarına ve kullanıldıkları sıcaklığa bağlı olarak çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip olabilmektedir (Lefebvre ve Tezel, 2017).

1.2. Faz Değişim Malzemeleri (FDM'ler)

FDM'leri kullanan gizli ısı depolama, termal enerji depolamanın en etkili sistemlerinden biridir. Bu sebeple, farklı sistemlerin termal enerji depolama kapasitesini arttırmak amacıyla FDM'ler kullanılmaktadır. FDM'nin kullanımı, duyulur ısı depolama ile karşılaştırıldığında daha yüksek ısı depolama kapasitesi ve şarj-deşarj sırasında daha fazla izotermal davranış sağlamaktadır (Oró vd. 2012).

FDM belirli bir sıcaklık aralığında ve faz geçişinde (katıdan katıya, katıdan sıvıya veya sıvıdan gaza) büyük miktarlardaki enerjiyi soğurmakta ya da serbest bırakmaktadır. Ortam ile sistem arasındaki sıcaklık farkı, ısı depolama ve bırakma işlevini gerçekleştirmek ve yüksek enerji depolama kapasitesi sağlamak için itici güç olarak kullanılmaktadır. Faz değişimli enerji depolama sadece yüksek enerji yoğunluğuna, rahat kullanıma ve kolay yönetime sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda sistemin sıcaklığını iyi bir şekilde kontrol edebilir ve iyi bir tekrarlanabilirlik sağlayabilmektedir (Zhao vd.

2021). FDM'nin kullanılması çok kolaydır. Malzemenin katıdan sıvıya ve tekrar sıvıdan katıya dönüşümü, ısı etkisiyle kontrol edilmekte ve bu süreç sırasında belirli bir sıcaklıkta tutulmaktadır (Pasarkar vd. 2023).

FDM'ye dayalı gizli ısı depolaması; sera ve binaların ısıtılması ve soğutulması, fotovoltaik elektrik üretimi, gıda koruma, endüstriyel atık ısı geri kazanımı, ev tipi buzdolapları, güneş enerji santralleri, güneş enerjili kurutma sistemi, uzay araçları termal sistemleri ve tekstil kumaşları gibi farklı uygulamalarda kullanılmaktadır (Yuan ve Yanghua, 2020).

Bir TED yöntemi için FDM'lerin temel seçim kriterleri arasında, malzemelerin termal, kinetik, kimyasal ve fiziksel özellikleri ile maliyetleri yer almalıdır. Ayrıca, malzemelerin bulunabilirlik kolaylığı, ürün güvenliği ve uyarlanabilirlik gibi diğer önemli özellikleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Gelecek vaat eden FDM'lerin belirlenmesine olanak sağlayan en önemli özelliklerinden biri yüksek döngüsel kararlılığa sahip olmasıdır. FDM'nin belirli bir uygulama ve sıcaklık aralığına uygunluğunu değerlendirmek için termofiziksel özelliklerinin belirlenmesi de büyük önem taşımaktadır. Belirli uygulamalarda FDM'nin seçilmesi için kimyasal ve termal kararlılığının belirlenmesine yönelik birçok karakterizasyon teknikleri bulunmaktadır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve T-geçmiş yöntemiyle erime ve donma sıcaklıkları, gizli füzyon ısısı, spesifik ısı kapasitesi ve aşırı soğuma sıcaklığı belirlenebilmektedir. Ayrıca, termal kararlılık termal gravimetrik analiz (TGA) ile tespit edilebilmektedir. Belirli bir FDM uygulaması için döngüsel kararlılık önemlidir ve termofiziksel özelliklerin sapma boyutunu analiz etmek amacıyla FDM'lerin çoklu erime/donma döngüleri için DSC ya da T-geçmiş yöntemi kullanılmaktadır (Nazir vd. 2019).

1.2.1. Termodinamik özellikler

Isıtma veya soğutma işlemindeki çalışma sıcaklığının, FDM'nin geçiş sıcaklığına uygun olması FDM seçiminde en önemli parametredir. Isı deposunun fiziksel boyutunu minimuma indirmek için, özellikle faz dönüşümleri sırasında, gizli ısıнын yüksek olması ve bu sayede maddenin birim hacmindeki değişikliklerin mümkün olduğunca büyük olması sağlanmalıdır. Yüksek ısı iletkenliği, enerji depolamanın şarj edilmesine ve boşaltılmasına yardımcı olmaktadır. Muhafaza sorunlarını azaltmak için faz dönüşümleri esnasında FDM'nin hacim değişikliği ve çalışma sıcaklıklarında buhar basıncı küçük olmalıdır. Ayrıca, FDM'nin özgül ısı ve yoğunluğunun yüksek olması gerekmektedir (Sharma vd. 2009).

1.2.2. Kinetik özellikler

Tuz hidratlar için aşırı soğuma, özellikle FDM geliştirmenin olumsuz bir özelliği olarak bulunmaktadır. Birkaç dereceden fazla aşırı soğuma, depodan uygun ısı çıkışına engel olmakta ve 5-10°C'lik aşırı soğuma bunu tamamen engelleyebilmektedir. Depolama sisteminden ısı geri kazanımı taleplerini karşılamak için kristalleşme miktarının yeterli olması gerekmektedir (Sharma vd. 2009).

1.2.3. Kimyasal özellikler

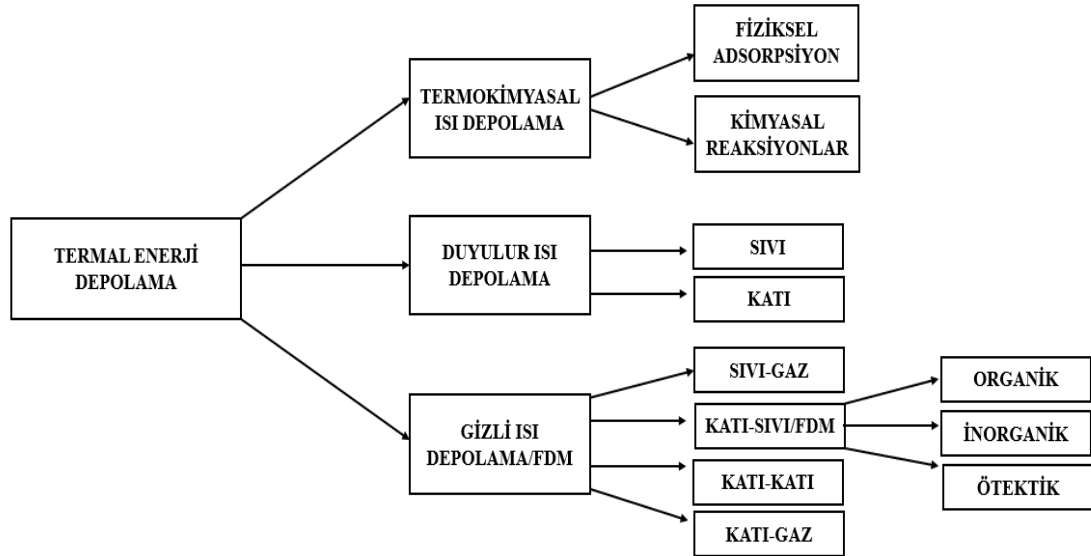
FDM, hidrasyon suyu kaybı, kimyasal ayrışma ya da kullanılan malzemelerle uyumsuz olması sebebiyle bozulmaya maruz kalabilmektedir. FDM'lerin güvenlik açısından aşındırıcı, toksik, zehirli, yanıcı ve patlayıcı olmaması gerekmektedir. Çok sayıda donma ve erime döngüsüne sahip olmalıdır. Ayrıca, erime ve donma döngüsü tam tersinir de olmalıdır. FDM'nin düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir olması da gerekmektedir (Sharma vd. 2009).

1.2.4. Fiziksel özellikler

Donma ve erime sırasındaki faz stabilitesi, ısı depolamanın düzenlenmesine yardımcı olmakta ve daha küçük boyutlu bir depolama kabına olanak sağlamak için yüksek yoğunluk arzu edilmektedir (Sharma vd. 2009).

1.3. Faz Değişim Malzemelerinin Sınıflandırılması

Temel olarak FDM'ler, katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-gaz FDM'ler olarak ayrılmaktadır. Katı-gaz ve sıvı-gaz faz değişimleri süresince ortamdan yüksek miktarda enerji salınmakta ve gaz fazına geçiş sırasında FDM'lerde hacimsel olarak büyük değişimler ortaya çıkmaktadır. FDM'lerde meydana gelen hacimsel genişlemeden kaynaklı malzeme kaybının engellenebilmesi için sistemin özel koruyucu malzemelerden yapılması gerekmektedir. Katı-katı FDM'ler az miktarda gizli ısıya sahip olmalarından dolayı kullanım açısından uygun değildir. Katı-sıvı FDM'ler, yüksek miktarda gizli ısının ortaya çıktığı sistemlerdir ve hacim değişimleri sistem içerisinde kolaylıkla sağlanabilmektedir. (Shchukina vd. 2018). TED için kullanılan maddelerin sınıflandırılması, Şekil 1.1'de verilmiştir (Zare ve Mikkonen, 2023).



Şekil 1.1. TED'nin sınıflandırılması (Zare ve Mikkonen, 2023)

1.3.1. Katı-sıvı faz değişim malzemeleri

Katı-sıvı FDM'lerin etkinliğini ve kullanımını etkileyebilecek bir dizi faktör bulunmaktadır. Bunlar iyi termal özellikleri, uygun faz geçiş sıcaklığı, birim kütle başına yüksek gizli geçiş ısısı, yüksek termal iletkenliği ve büyük spesifik ısı kapasitesidir. Fiziksel açıdan FDM'ler uygun faz dengesine, yüksek yoğunluğa, faz geçişi sırasında küçük hacim değişikliklerine ve çalışma sıcaklığında düşük buhar basıncına sahip olmalıdır. Donma sırasında çok az ya da hiç aşırı soğuma göstermeme, yeterli kristalleşme hızına sahip olma ve faz ayrımı olmadan aynı sıcaklıkta eriyip katılaşma gibi özellikler FDM'ler için istenilen kinetik özelliklerdir. FDM'lerin geri dönüşümlü donma/erime döngülerini başarıyla gerçekleştirebilmesi için iyi kimyasal özelliklere ve uzun süreli kimyasal stabiliteye sahip olması gerekmektedir; ayrıca diğer malzemelerle uyumlu olmalı ve uzun süreli termal döngüler sonrasında toksik, aşındırıcı ya da patlayıcı bileşiklerin oluşmaması sağlanmalıdır. Bu nedenle; bu özellikler, farklı organik ve inorganik FDM türleri için gözden geçirilmektedir (Su vd. 2015).

1.3.2. Organik FDM'ler

Organik katı-sıvı FDM'ler parafinler, yağ asitleri ve bunların ötektik çözeltileri, esterler ve diğer organik bileşikler dahil olmak üzere çok çeşitli malzemelerden oluşmaktadır. Organik malzemeler, sabit faz değişim sıcaklığı ve kendi kendine çekirdeklenme yeteneği sayesinde stabil ve güvenilir bir performans sergilemektedir. Aşındırıcı olmamaları, uyumlu erime özellikleri, kimyasal kararlılıkları ve yüksek füzyon ısısı, uygulama alanlarını genişletmekte ve dayanıklılıklarını arttırmaktadır. Geri dönüşüm kapasiteleri ve geniş sıcaklık aralığında kullanılabilirlikleri, çevresel ve teknik avantajlar sunmaktadır. Güvenli ve reaktif olmamaları ise bu malzemeleri çeşitli endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir seçenek haline getirmektedir. Organik FDM'lerin dezavantajları ise ısı iletkenliğinin düşük olması, hacimsel gizli ısı depolama kapasitesinin düşük olması ve muhafaza durumuna bağlı olarak yanıcı olmasıdır (Kuznik vd. 2011).

1.3.2.1. Parafinler

C_nH_{2n+2} formülüne sahip doymuş hidrokarbonlardan oluşan parafinler, sık kullanılan katı-sıvı faz değişim malzemelerini oluştururlar. Dar bir sıcaklık aralığında yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahip olan bu malzemeler, toksik olmayan ve ekolojik bakımdan zararsız olarak kabul edilmektedirler. Parafin mumları orta düzeyde TED yoğunluğu sergilemekte, fakat düşük ısı iletkenliğine sahip oldukları için geniş bir yüzey alanına ihtiyaç duymaktadır. Bu durum, erime ve donma faz geçişleri sırasında ısı yükleme ve boşaltma hızlarını azaltmaktadır. Ekonomik olarak uygundur ve katı-sıvı faz geçişi esnasında tekrarlanan döngü, faz ayrılmasına neden olmamaktadır. Ayrıca, parafinlerin hidrokarbon zincirinin ortalama uzunluğu arttıkça, erime sıcaklığı ve füzyon ısısındaki artış fazla olmamaktadır. Fiziksel olarak farklı parafinlerin karıştırılmasıyla, farklı özelliklere sahip FDM'ler oluşturmak mümkündür. Parafinlerin kararlı ve iyi termal güvenilirliğe sahip özellikleri bulunmaktadır. Ayrıca; güvenli olmalarının yanı sıra reaktif ve korozyona neden olmadıkları için metal kaplarla uyumlu oldukları tespit edilmiştir. Ancak, parafinlerin kimyasal benzerliği ve afinitesi, yani diğer maddelerle olan çekim gücü, bazı polimerlerle (özellikle poliolefinlerle) etkileşime girerek bu polimerlerin sızmasına ve yumuşamasına neden olabilir. Bu nedenle, parafin içeren

maddelerin saklanması veya kullanılması sırasında plastik kapların tercih edilmesi durumunda dikkatli olunması gerekmektedir. Bu etkileşimler, plastik kapların zarar görmesine veya istenmeyen kimyasal reaksiyonların ortaya çıkmasına yol açabilir. (Pielichowska ve Pielichowski, 2014).

FDM'ler olarak parafinlerle ilgili en büyük sorun, termal iletkenliklerinin gerekli ısı değişim miktarını sağlayamayacak kadar düşük olmasıdır. Ayrıca, yüksek termal iletkenliğe sahip metalik veya karbon bazlı iletken malzemelerin kullanılması, FDM'nin termal iletkenliğini artırırken enerji depolama kapasitesinde azalmaya yol açabilmektedir. Parafin bazlı TED yöntemlerinin yeni tasarımları, termal iletkenliği artırırken enerji depolama kapasitesinde bir azalmayı önleyebilmelidir (Fukai vd. 2002). FDM hazırlanmasında kullanılan bazı parafinlerin termal özellikleri, Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. FDM hazırlanmasında kullanılan bazı parafinlerin adları, kimyasal formülleri, erime sıcaklıkları ve füzyon ısıları (Su vd. 2015)

Ad	Kimyasal Formülü	Erime Sıcaklığı (°C)	Füzyon ısısı (kg/kJ)
n-Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	-12,0	216,0
n-Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	-6,0	-
n-Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	4,5-5,6	231,0
n-Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	10,0	207,0
n-Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄	18,2	238,0
n-Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	22,0	215,0
n-Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈	28,2	245,0
n-Nonadekan	C ₁₉ H ₄₀	31,9	222,0
n-Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	37,0	247,0
n-Heneikozan	C ₂₁ H ₄₄	41,0	215,0
n-Dokozan	C ₂₂ H ₄₆	44,0	249,0
n-Trikozan	C ₂₃ H ₄₈	47,0	234,0
n-Tetrakozan	C ₂₄ H ₅₀	51,0	255,0
n-Pentakozan	C ₂₅ H ₅₂	54,0	238,0
n-Hekzakozan	C ₂₆ H ₅₄	56,0	257,0

Çizelge 1.1.'in devamı

n-Heptakozan	C ₂₇ H ₅₆	59,0	236,0
n-Oktakozan	C ₂₈ H ₅₈	61,0	255,0
n-Nonakozan	C ₂₉ H ₆₀	64,0	240,0
n-Triakontan	C ₃₀ H ₆₂	65,0	252,0
n-Hentriakontan	C ₃₁ H ₆₄	68,0	242,0
n-Dotrikontan	C ₃₂ H ₆₆	70,0	170,0
n-Titrikontan	C ₃₃ H ₆₈	71,0	189,0
n-Tetratriakontan	C ₃₄ H ₇₀	75,9	269,0

1.3.2.2. Yağ asitleri

Yağ asitlerinin faz değişim sıcaklığının ve gizli ısının FDM'ler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar genellikle doymuş asitlerdeki karbon sayısının 10 ile 18 arasında değişmesinin faz değişim sıcaklığı, gizli ısı, termal iletkenlik ve ısı transfer davranışı üzerindeki etkilerini baz almıştır. Bazı yağ asitlerinin faz değişim sıcaklıkları ve gizli ısıları, Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Yağ asitlerinin faz değişim sıcaklıkları ve gizli ısıları (Yuan vd. 2014)

Yağ Asitleri	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (J/g)	Donma Sıcaklığı (°C)	Donma Gizli Isısı (J/g)
Kaprilik asit	16,1	144,2	-	-
Kaprik asit	29,6	139,8	25,6	140,1
	30,6	155,5	-	-
	31,5	155,5	-	-
	32,1	168,8	-	-

Çizelge 1.2.'nin devamı

Laurik asit	42,1	190,1	42,2	194,2
	42,6	211,6	-	-
	43,6	184,3	39,8	184,7
	44,0	175,8	-	-
	44,0	182,3	42,1	182,4
	44,3	179,9	41,7	180,5
Miristik asit	51,8	178,1	51,7	181,6
	52,2	182,6	-	-
	53,0	181,0	-	-
	53,7	187,3	52,1	184,9
	54,7	178,8	-	-
	58,0	186,6	-	-
Oleik asit	13,6	138,1	-	-
Palmitik asit	59,4	218,5	58,2	216,5
	60,4	233,2	59,9	237,1
	60,4	221,4	59,9	226,6
	62,1	212,1	60,4	214,6
	65,5	207,0	58,7	205,4
Stearik asit	53,8	174,6	-	-
	56,9	182,4	52,1	177,8
	59,9	177,8	54,7	185,7
	66,8	259,0	66,4	263,3
	69,0	222,8	37,1	226,7

Yağ asiti molekülündeki karbon atomları sayısının artmasıyla, yağ asitinin erime ve donma noktaları, erime ısısı ve kristalleşme sıcaklığı giderek artmaktadır. Ötektik sıcaklık, iki ya da daha fazla bileşenden oluşan bir çözeltinin en düşük erime sıcaklığıdır ve bu çözelti, tek bir bileşenin aynı kararlılığına sahip ötektik bir çözeltidir. FDM olarak yağ asitlerinin ötektik çözeltilerinin özellikleri, Çizelge 1.3'te gösterilmiştir (Yuan vd. 2014).

Yağ asitleri, erime uyumu, iyi kimyasal kararlılık ve toksik olmama gibi özelliklere sahip birçok FDM'ye göre üstün özelliklere sahiptir. Bu özellikler faz geçişi sırasında daha küçük hacim değişimi, birim kütle başına yüksek gizli füzyon ısısı ve uygun erime sıcaklığı aralığıdır. Bir başka yünden, bir FDM'nin termal kararlılığı ya da termal performansının güvenilirliği ve yapı malzemesinin uzun bir uygulama süresi boyunca uyumluluğu, başarılı güneş enerjisi ısı depolama uygulamaları için çok önemli kriterlerdir (Sharma vd. 2005). Yağ asitlerinin olumsuz yönleri; parafinlere göre pahalı olması, hafif aşındırıcı olması ve hoş olmayan bir kokuya sahip olmalarıdır.

Çizelge 1.3. FDM olarak yağ asitlerinin ötektik çözeltilerinin termal özellikleri (Yuan vd. 2014)

Ötektik Yağ Asitleri	Oranlar	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Gizli Isısı (J/g)	Donma Sıcaklığı (°C)	Donma Gizli Isısı (J/g)
Kaprik asit: Laurik asit	61,5:38,5	19,1	-	-	-
	67,0:33,0	22,8	154,2	-	-
	65,1:34,9	19,7	126,6	-	-
	64,4	19,6	150,0	19,4	149,0
Kaprik asit: Miristik asit	72,0:28,0	25,4	139,2	-	-
	74,3	22,2	154,8	21,2	156,4
Kaprik asit:Palmitik asit	75,2:24,8	22,1	-	-	-
	76,5:23,5	21,9	171,2	22,2	173,2
	76,5:23,5	23,1	156,4	22,2	150,3
Kaprik asit:Stearik asit	86,6:13,4	26,8	-	-	-
	77,0:23,0	27,8	122,6	-	-
	83,0:17,0	25,4	188,2	25,2	184,1

Çizelge 1.3.'ün devamı

Laurik asit:Miristik asit	58,0:42,0	35,2	162,3	-	-
	61,3:38,7	33,3	173,6	33,7	168,0
	66,0:34,0	34,2	166,8	-	-
Laurik asit:Palmitik asit	69,0:31,0	35,2	-	-	-
	69,0:31,0	35,2	166,3	-	-
	77,5:22,5	33,6	169,6	31,2	168,3
Laurik asit:Stearik asit	75,5:24,5	36,7	-	-	-
	75,5:24,5	37,0	182,7	-	-
Miristik asit:Palmitik asit	58,0:42,0	42,6	169,7	-	-
	66,9:33,1	45,4	183,1	43,8	185,6
Miristik asit:Stearik asit	64:4	44,1	182,4	-	-
	77,4:22,6	46,4	180,6	42,1	177,3
Palmitik asit:Stearik asit	63,0:37,0	53,7	204,7	53,5	204,2
	64,2:35,8	53,2	-	-	-
	64,2:35,8	52,3	181,7	-	-

1.3.3. İnorganik FDM'ler

İnorganik FDM'ler, tuz hidratları, erimiş tuzları, alaşımları ve metalleri içermektedir. Organik FDM'ler ile kıyaslandığında avantajları, daha düşük maliyetinin olması ve birim kütle başına daha yüksek füzyon ısısına sahip olmasıdır. Ayrıca; daha yüksek termal iletkenliklere, yüksek depolama kapasitelerine ve daha yüksek çalışma sıcaklıklarına sahiptir. Bu sebeple, inorganik FDM'ler TED alanında önemli bir potansiyele sahiptir. Öte yandan dezavantajları ise metaller için aşındırıcı olmasıyla beraber sistemin kısa hizmet ömrüne sahip olması ve daha yüksek maliyete yol açması, faz ayrışması, aşırı soğuma, termal kararlılık eksikliği ve korozyondur (Akeiber vd. 2016).

1.3.3.1. Tuz hidratlar

Tuz hidratları, iyon-dipol etkileşimleri ya da hidrojen bağları ile ilişkili, kafesleri içerisindeki kristalleşme sularından oluşan iyonik bileşiklerdir. Su molekülleri, FDM'nin kristal yapısında düzgün bir şekilde dağılmakta olup bazı durumlarda tuz anyonuna veya katyona doğru yönlendirilebilmektedir. Küçük inorganik kısımların sıkıca paketlenmiş kafeslerinin oluşumu daha yüksek kütle yoğunluğuna sahip malzemelerle sonuçlanmakta ve bu da genel olarak daha yüksek gizli ısı kapasiteleriyle birleştiğinde, yüksek enerji yoğunluğuyla sonuçlanmaktadır. FDM katıdan sıvıya geçtiğinde, hidrasyon suları kafesten ayrılıp metal tuz iyonlarının çözündüğü dispersiyon çözücüsünü oluşturmaktadır. Bu sulu etkileşimler, tuz hidratın FDM'ler olarak çalışması için önemli bir duruma sahiptir ve tuzların sudaki çözünürlüğü, su moleküllerinin konsantrasyonu ve su ile tuz iyonları arasındaki etkileşimler, bu FDM'lerin termal performansında çok önemli parametrelerdir. Bu sebeple, çoğu tuz hidratının kritik bir maksimum çalışma sıcaklığı bulunmaktadır ve bunun üzerinde dehidrasyon sergilemektedir. Burada bazı kristalleşme suları sistemden kalıcı olarak kaybolmaktadır ve stokiyometrik dengeyi bozmaktadır. Dolayısıyla, bu "kurutulmuş" FDM yeniden dondurulduğunda, stokiyometrik olarak eşdeğer buharlaşmış su miktarına karşılık gelen inorganik tuzun bir kısmı, farklı hidrasyona sahip bir malzeme olarak çökelmekte ve tuzun geri kalanıyla kristalleşmemektedir (Dixit vd. 2022).

İnorganik malzemeler, FDM olarak kullanımları için çok umut verici ve avantajlı özellikler gösterse de, bazı inorganik malzemelerin maliyetlerinin yüksek olması, ısı iletkenliklerinin düşük olması, tuz hidrat numunelerinin metal kaplarla korozyona uğraması ve tuz hidratlardaki soğutma döngüsü esnasında çekirdeklenme ve kristal büyümesinin termodinamik ya da kinetiğindeki sapma nedeniyle oluşan aşırı soğuma gibi özelliklerden dolayı pratik uygulamalar için ticari ürün olma konusunda birçok sorunla karşı karşıya kalmaktadır (Mohamed vd. 2017; Beaupere vd. 2018).

İnorganik tuz hidratlarının erime sıcaklıkları genellikle 120°C'nin altındadır, bu sebeple düşük sıcaklıklı FDM'lerin geliştirilmesi için daha uygundur. Bazı yaygın inorganik tuz hidrat FDM'lerinin termal özellikleri, Çizelge 1.4'te verilmiştir (Dixit vd. 2022).

Çizelge 1.4. İnorganik tuz hidratlarının termal özellikleri (Dixit vd. 2022)

İnorganik Tuz Hidratlar	T _m (°C)	H _m (J/g)	Yoğunluk (g/cm ³)		Özgül Isı (J/g.°C)		Termal İletkenlik (W/m.°C)	
			Katı	Sıvı	Katı	Sıvı	Katı	Sıvı
LiClO ₃ .3H ₂ O	8,0	155,0	1,7	1,5	-	-	-	-
	8,1	253,0	1,7	1,5	-	-	-	-
KF.4H ₂ O	18,5	231,0	1,5	1,5	1,8	2,4	-	-

Çizelge 1.4.'ün devamı

CaCl ₂ .6H ₂ O	29,3	171,2	1,7	1,6	-	-	1,1	0,5
	29,6	190,8	1,8	1,6	1,4	2,1	1,1	0,5
	29,2	173,0	1,6	1,5	1,4	2,3	-	-
	28,0	200,0	-	-	1,3	2,1	0,6	0,5
LiNO ₃ .3H ₂ O	30,0	296,0	-	-	-	-	-	-
	29,9	296,0	-	-	-	-	-	-
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32,0	254,0	-	-	-	-	-	-
	32,4	251,0	-	-	-	-	-	-
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	33,0	247,0	1,5	-	-	-	-	-
CaBr ₂ .6H ₂ O	34,3	115,5	2,2	2,0	-	-	-	-
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	36,4	130,0	2,1	-	1,3	2,3	-	-
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	35,0-44,0	280,0	1,5	1,4	0,5	0,5	-	-
	35,2-44,6	279,6	1,5	1,4	1,7	2,0	0,5	0,5
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48,0-55,0	187,2	1,8	1,7	-	-	-	-
	48,4-55,2	201,0	1,8	1,7	1,5	2,4	-	-
	48,4	120,0	1,7	1,7	2,2	2,4	-	-
CH ₃ COONa.3H ₂ O	58,0	226,3	1,5	1,3	-	-	-	-
	58,0	226,0	1,5	1,3	2,8	-	-	-
	58,0	190,5	1,5	1,3	3,1	-	-	-
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78,0	265,3	2,2	1,9	-	-	1,3	0,6
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	89,9	149,2	1,6	1,6	-	-	0,7	0,5
	89,9	162,8	1,6	1,6	1,8	2,5	0,7	0,5

Çizelge 1.4.'ün devamı

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	94,0	269,0	1,7	-	1,7	3,1	-	-
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	117,0	165,2	1,6	1,5	-	-	0,7	0,6
	116,7	168,6	1,6	1,5	2,3	2,6	0,7	0,6
	116,0	165,6	1,6	1,4	1,7	2,8	-	-

1.3.3.2. Erimiş tuzlar ve metaller

Yaygın olarak kullanılan erimiş tuzlar, nitratlar (potasyum nitrat ve sodyum nitrat gibi), klorürler (potasyum klorür ve sodyum klorür gibi), karbonatlar (potasyum karbonat ve sodyum karbonat gibi), florürler (sodyum florür ve potasyum florür gibi) ve karışık erimiş tuzlar (lityum florür-potasyum florür, kalsiyum klorür-lityum klorür ve potasyum nitrat-sodyum nitrat) şeklindedir. Erimiş tuzlar ve metal alaşımlar, yüksek sıcaklıklarda ısı depolama, geniş bir dağılım aralığına sahip sabit erime noktaları ve büyük termal iletkenlik özelliklerinden dolayı orta ile yüksek sıcaklıktaki faz geçiş uygulamaları için iyi bir potansiyeldirler (Jiang vd. 2019).

Metaller ve metal alaşımlarının termal iletkenliğinin yüksek olması, bu malzemelerin orta ve yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun bir FDM olmasını sağlamaktadır. Metallerin maliyetinin yüksek olması FDM olarak kullanımlarını sınırlayan ana unsurdur. Metaller, kapları ile alaşımlar oluşturarak korozyon gibi problemlere sebep olabilmekte ve bu da sistem ömrünün kısılmasına neden olmaktadır. Termal depolama sistemlerinin hizmet ömrü göz önüne alındığında, FDM'nin zaman içinde kimyasal olarak kararlı ve korozyona dayanıklı olması gerekmektedir ve bu sebeple, metallerin FDM olarak uygulanması sınırlıdır (Man vd. 2023).

1.3.4. Ötektik çözeltiler

Ötektik çözeltiler; iki veya daha fazla bileşenin belirli oranlarda bir araya gelerek oluşturduğu düşük erime sıcaklığına sahip homojen karışımlardır. Ötektikler, yüksek ısı iletkenliğine ve yoğunluğa sahip olmakla birlikte, herhangi bir ayrışma ve aşırı soğuma göstermemektedir. Çizelge 1.5'te bazı katı-sıvı ötektik çözeltilerin FDM'lerinin termal özellikleri sunulmuştur (Su vd. 2015).

Çizelge 1.5. Ötektik FDM'lerin termal özellikleri (Su vd. 2015)

Ötektik Çözeltiler	% Konsantrasyon (w/w)	T _m (°C)	Füzyon Isısı (kg/kJ)
Tetradekan+Hekzadekan	91,7+8,3	1,7	156,2
$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$	31,0+13,0+16,0+40,0	4,0	234,0

Çizelge 1.5.'in devamı

$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}+\text{NH}_4\text{Cl}+\text{H}_2\text{O}$	32,0+14,0+12,0+42,0	11,0	-
$\text{CaCl}_2.6\text{H}_2\text{O}+\text{CaBr}_2.6\text{H}_2\text{O}$	45,0+55,0	14,7	140,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{MgSO}_4+\text{H}_2\text{O}$	25,0+21,0+54,0	24,0	-
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2+\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	34,0+66,0	24,0	147,7
$\text{CaCl}_2.6\text{H}_2\text{O}+\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	50,0+50,0	25,0	95,0
$\text{CaCl}_2.6\text{H}_2\text{O}+\text{çekirdek}+\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	66,7+33,3	25,0	127,0
$\text{CaCl}_2+\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$	48,0+4,3+0,4+47,3	26,8	188,0
Kaprik asit+ Potasyum stearat	86,6+13,4	26,8	160,0
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}+\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	58,7+41,3	59,0	132,2
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}+\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	50,0+50,0	59,1	144,0
$\text{AlCl}_3+\text{NaCl}+\text{ZrCl}_2$	79,0+17,0+4,0	68,0	234,0
$\text{NH}_2\text{CONH}_2+\text{NH}_4\text{NO}_3$	53,0+47,0	46,0	95,0

Ötektik FDM'ler üzerine yapılan araştırmalar incelendiğinde, yüksek füzyon ısıları ve uygun faz değişim sıcaklık aralıkları sunmalarından dolayı tuz-su ötektik çözeltilerinin yaygın olarak çalışıldığı görülmektedir. Örneğin, bileşim %100 su olduğunda donma noktası 0°C'dir. Ancak suya tuz eklenmesiyle suyun donma noktası düşer, daha fazla tuz ilavesiyle donma noktası daha da düşer ve ötektik tuz-su çözeltileri oluşur, bu çözeltiler saf sıvı halden katı hale donmayabilir. Tuzun artan konsantrasyonuyla birlikte donma noktası, eğri üzerindeki en düşük ötektik noktaya ulaşana kadar daha da düşer, bu noktada hem tuz hem de su çözeltide donar ve donmuş malzemenin bileşimi çözeltinin bileşimine eşittir. Daha fazla tuz eklenmesiyle çözeltinin donma sıcaklığı artar ve donma sırasında tuz çöker. Belirli bir tuz konsantrasyonunda ise çözelti, büyük miktarda enerji alıp vererek sabit bir sıcaklıkta tamamen sıvıdan katıya ve tam tersine dönüşür. Bu tür çözeltilere "ötektik tuz-su çözeltisi" denir. Çizelge 1.6'da bazı sulu tuz ötektik çözeltilerinin termal özellikleri gösterilmiştir (Li vd. 2013).

Çizelge 1.6. Sulu tuz ötektik çözeltilerinin termal özellikleri (Li vd. 2013)

FDM	% Tuz Miktarı (w/w)	Faz Değişim Sıcaklığı (°C)	Füzyon Isısı (kJ/kg)
ZnCl ₂ /H ₂ O	0,5	62,0	116,8
FeCl ₃ /H ₂ O	0,3	55,0	155,5
CaCl ₂ /H ₂ O	0,3	55,0	164,9
CuCl ₂ /H ₂ O	0,4	40,0	166,2
K ₂ CO ₃ /H ₂ O	0,4	36,5	165,4
MgCl ₂ /H ₂ O-1	0,2	33,6	221,9
Al(NO ₃) ₃ /H ₂ O	0,3	30,6	207,6
Mg(NO ₃) ₂ /H ₂ O	0,3	29,0	186,9
Zn(NO ₃) ₂ /H ₂ O	0,4	29,0	169,9
NH ₄ F/H ₂ O	0,3	28,1	187,8
NaBr/H ₂ O	0,4	28,0	175,7
KF/H ₂ O	0,2	21,6	227,1
NaCl/H ₂ O	0,2	21,2	228,1
MgCl ₂ /H ₂ O-2	0,3	19,4	223,1
(NH ₄) ₂ SO ₄ /H ₂ O	0,4	18,5	187,8
NaNO ₃ /H ₂ O	0,4	17,7	187,8
NH ₄ NO ₃ /H ₂ O	0,4	17,4	186,3
Ca(NO ₃) ₂ /H ₂ O	0,4	16,0	199,4
NH ₄ Cl/H ₂ O	0,2	16,0	248,4
K ₂ HPO ₄ /H ₂ O	0,4	13,5	197,8
Na ₂ S ₂ O ₃ /H ₂ O	0,3	11,0	219,9
KCl/H ₂ O	0,2	10,7	253,2

Çizelge 1.6.'nın devamı

MnSO ₄ /H ₂ O	0,3	10,5	213,1
NaH ₂ PO ₄ /H ₂ O	0,3	9,9	214,3
BaCl ₂ / H ₂ O	0,2	7,8	246,4
ZnSO ₄ /H ₂ O	0,3	6,5	235,8
Sr(NO ₃) ₂ /H ₂ O	0,2	5,8	243,2
KHCO ₃ /H ₂ O	0,2	5,4	268,5
NiSO ₄ /H ₂ O	0,2	4,2	258,6
Na ₂ SO ₄ /H ₂ O	0,1	3,6	285,0
NaF/H ₂ O	0,0	3,5	314,1
NaOH/H ₂ O	0,2	2,8	266,0
MgSO ₄ /H ₂ O	0,2	3,9	264,4
KNO ₃ /H ₂ O	0,1	2,8	296,0
Na ₂ CO ₃ /H ₂ O	0,1	2,1	310,2
FeSO ₄ /H ₂ O	0,1	1,8	286,8
CuSO ₄ /H ₂ O	0,1	1,6	290,9

Tuz-su ötektik çözeltilerinde faz ayrılması ve aşırı soğuma görülmektedir. Aşırı soğuma sorununu çözmek için karbon, nanolif, bakır, CaCl₂, Ca(OH)₂, TiO₂, BaCO₃, BaCl₂ gibi uygun çekirdekleştirici ajanlar kullanılmaktadır. Kullanılan çekirdekleştirici ajanların çökmesini ve faz ayrılmasını engellemek amacıyla xanthan gum ve SPA gibi kıvam arttırıcı maddelerden yararlanılmaktadır. Ayrıca, korozyonun etkilerini minimize etmek ve malzemelere mükemmel mekanik ve termal özellikler kazandırmak amacıyla, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve halloysit nanotüp (HNT) gibi nano ölçekli malzemeler FDM yapısına katkılanmaktadır.

1.4. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında, ürünlerin belirli bir süre için düşük sıcaklıklarda depolanmasına ve taşınmasına olanak sağlayabilecek polimer katkılı ve katkısız ötektik çözelti içeren kompozit FDM'nin geliştirilmesi ve termal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen FDM'ler ile soğuk depolama ve taşıma sırasında ürünlerin istenilen sıcaklık aralıklarında belirli bir süre korunmasını sağlayarak, ürün kayıplarının azaltılabilmesi ve raf ömürlerinin uzatılabilmesi hedeflenmiştir.



2. KAYNAK TARAMASI

Mei vd. (2011) stearik asidin (SA) halloysit nanotüpüne absorbe edilmesiyle elde edilen yeni ve kararlı bir FDM çalışmışlardır. Kütlece %60 SA içeren ve çok sayıda erime ve donma döngüsü sonucunda sızıntı olmadan şeklini koruyabilen kompozit hazırlanmıştır. SA/HNT kütlece %60-%40 içeren çözeltinin DSC analizi sonucunda erime sıcaklığı ve gizli ısı 53,46°C ve 93.97 J/g olarak belirlenmiştir. Isıl depolamasını artırmak amacıyla grafit eklenmiştir. Geliştirilen FDM'nin iyi termal özelliklere sahip, kolay hazırlanabilen, düşük maliyetli ve ekstra kapsüllenme ihtiyacı olmadan doğrudan kullanılabilen özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, SA/HNT FDM'nin TED uygulamaları için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Soğuk depolama için Zuo vd. (2011) ise LA-KA çözeltilerinin termal özelliklerini araştırmışlardır. DSC analizi sonucunda LA-KA ötektik çözeltisinin kütle oranının %30, erime sıcaklığının 6,52°C ve gizli ısının 171,06 J/g olduğu tespit edilmiştir.

Son yıllarda soğuk zincir lojistiğinin hızla gelişmesiyle birlikte düşük sıcaklıklardaki ürünler için soğutmalı taşıma ekipmanlarına yönelik talepler artmıştır. Bu ürünler için literatürde -10 ile -40°C sıcaklık aralığına uygun FDM'ler geliştirilmektedir. Wu vd. (2020) bu amaçla mükemmel termodinamik özelliklere sahip, hazırlama yöntemi basit olan ve düşük maliyetli nanoakışkan bir malzemeden FDM geliştirmişlerdir. FDM'ler basit bir mekanik çalkalama ve ultrasonik vibrasyon yöntemiyle elde edilmiştir. FDM olarak $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - H_2O ötektik çözeltisi, termal iletkenliği arttırmak için MWCNT, faz ayrışmasını ve topaklanmayı önlemek için xanthan gum ve aşırı soğumayı düşürmek için susuz kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ve kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) kullanılmıştır. Elde edilen FDM'lerin DSC analizi sonucunda kütlece %1 MWCNT içeren FDM'nin uygun faz geçiş sıcaklığına (erime sıcaklığı -34,54°C), daha yüksek faz geçiş entalpisine (146,9 kJ/kg), daha yüksek termal iletkenliğe $0,5344 \text{ W}(\text{m.k})^{-1}$ ve daha düşük aşırı soğuma sıcaklığına -2,167°C sahip olduğu tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada ise Yuan ve Yanghua (2020) soğuk enerji depolaması için kompozit FDM'yi fiziksel karıştırma adsorpsiyon yöntemiyle hazırlamışlardır. FDM olarak LA-KA ötektik çözeltisi ve yüksek termal iletkenliğe ve geniş spesifik yüzey alanına sahip aktif kömür kullanılmıştır. Aktif kömür içeren FDM'nin DSC analizine göre ötektik kütle oranlarının artmasıyla faz değişim sıcaklığının ve gizli ısının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan aktif kömür ile ötektiklerin termal stabilitesinin arttığı görülmüştür. LA-KA ötektiğinin kütle oranı %60 olarak saptanmıştır. Erime sıcaklığı -0,21°C, gizli ısı entalpisi 28,08 J/g, donma sıcaklığı -2,33°C ve gizli ısı entalpisi ise 29.70 J/g'dır.

Zhang vd. (2020) ise aşırı soğutmalı taşıma sistemleri için uygun FDM'ler üzerine çalışmalar yapmışlardır. FDM olarak desil alkol (DA)-miristil alkol (MA) ve termal iletkenliği geliştirmek için genişletilmiş grafit (EG) kullanılmıştır. FDM'ler vakum adsorpsiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan LA-MA/EG ötektik çözeltisinin DSC analizi sonucunda faz geçiş sıcaklığının 3,55°C ve gizli ısının 172,3 J/g olduğu tespit edilmiştir. Termal iletkenliği ise $0,942 \text{ W}(\text{m.K})^{-1}$ 'dir. Bu çalışmanın sonucunda hazırlanan ötektik FDM'nin soğuk zincir lojistiği için uygun faz değişim sıcaklığı aralığına, yüksek gizli ısı değerine, yüksek termal stabilite ve yüksek termal iletkenlik özelliklerine sahip olduğu görülmüştür.

Zhao vd. (2020) farmasötik soğuk zincir lojistiği ve aşı soğuk depolama ekipmanı için faz geçiş sıcaklığı 2 ile 8°C arasında olan FDM'ler geliştirmişlerdir. FDM olarak tetradekan-lauril alkol ötektik çözeltisi ve ısı iletkenliği arttırmak için EG kullanılmıştır. DSC analizine bakılarak faz değişim sıcaklığının 4,3°C, gizli ısı değerinin 245,1 J/g ve termal iletkenliğinin 0,9657 W/(m.K) olduğu görülmüştür. Bu çalışmada FDM ile geliştirilen yeni soğuk zincir taşıma ekipmanlarının, aşılarda taşıma süresi boyunca gerekli olan düşük sıcaklıktaki ortamı sağladığı tespit edilmiştir.

Zhao vd. (2021) 0°C'nin altındaki düşük sıcaklıktaki FDM'lerin aşırı soğuma, düşük ısı iletkenliği ve zayıf stabilite özelliklerinden dolayı verimli, stabil, toksik olmayan ve güvenli FDM geliştirmişlerdir. FDM olarak desil alkol ve lauril alkol ve dispersan olarak hidroksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT-OH) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) kullanılmıştır. DSC analizi sonucunda %15 MWCNT-OH ve %0,15 SDBS içeren ötektik çözeltinin faz geçiş sıcaklığının -3,1°C, faz geçiş gizli ısısının 178,4 J/g ve termal iletkenliğinin 0,3323 W/(m.K) olduğu görülmüştür. Ötektik çözeltinin kütle oranı ise %76-%24 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda geliştirilen ötektik FDM'de aşırı soğuma ve faz ayrımı olmadığı ve MWCNT-OH ve SDBS ilave edildikten sonra ise FDM'nin termal iletkenliğinin arttığı saptanmıştır.

Lu vd. (2024) soğuk hava depolanması sürecinde enerji verimliliğini artırmak amacıyla düşük sıcaklıklı ötektik FDM geliştirmişlerdir. Bu çalışmada 0,231:0,469:0,3:0,06 oranında kaprik asit, n-oktanoik asit, n-tetradekan ve nonografite karıştırılarak FDM hazırlanmıştır. Hazırlanan FDM'nin erime noktası 0,32°C, gizli ısı değeri 163,3 J/g ve termal iletkenliği ise 0,83 W/(m.K) olarak ölçülmüş ve geliştirilen FDM'nin uygun termal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.

Yadav vd. (2024) tarafından n-dodekanol ve setostearil alkol ötektik FDM hazırlanmış ve daha sonra sıcaklık kontrollü uygulamalar için ultrason destekli polimerizasyon ile nanokapsülleme yapılmıştır. Hazırlanan FDM ötektiği 8:2 kütle oranında elde edilmiş ve DSC analizi ile incelenmiştir. Analiz sonucunda erime noktasının 18,8°C ve gizli ısısının 192,6 J/g olduğu tespit edilmiştir. En yüksek gizli ısı değeri (134,0 J/g), 1,75:1'lik çekirdek:kabuk oranıyla nanokapsüllenmiş ve kapsüllenme oranı %69,5 olan FDM için belirlenmiştir. Bu çalışmada hazırlanan nanokapsüllenmiş FDM tozunun, 18-22°C aralığında sıcaklık kontrolünün gerekli olacağı ambalajlarda ve binalarda kullanılabileceği görülmüştür.

Su vd. (2024) giyilebilir ürünlerde vücut sıcaklığını daha etkili bir şekilde yönetmek için ideal fototermal ve elektro-termal dönüşümlü enerji depolama özelliklerine sahip kararlı kompozit faz değişim malzemesi geliştirmişlerdir. Ötektik FDM, indirgenmiş grafit oksit-selüloz sodyum aerogel (rGCA) ile laurik asit-miristik asit (LMG) kullanılarak hazırlanmıştır. Analiz sonuçlarına bakıldığında, rGCA'nın erime gizli ısısı 124,6 J/g olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, rGCA ve LMG kompozit malzemesi %96,5'lik mükemmel bir fototermal dönüşüm verimliliğine ve %82,3'lük elektro-termal dönüşüm sergilediği görülmüştür.

Thakkar vd. (2024), termal enerji depolama uygulamaları ve sıcaklığa duyarlı malzemelerin taşınması için sodyum sülfat dekahidratın (SSD), potasyum klorür (KCl) ve amonyum klorür (NH_4Cl) ile faz geçişi 6 ile 13°C arasında gerçekleşen FDM hazırlamışlardır. Bu çalışmada faz ayrılmasını önlemek için kalınlaştırıcı olarak SPA ve aşırı soğumayı engellemek için boraks kullanılmıştır. Çeşitli KCl: NH_4Cl oranları çalışılmış ve SPA konsantrasyonunun faz ayrışması üzerindeki etkisine bakılmıştır. Analiz sonuçları incelendiğinde %2 SPA konsantrasyonunun faz ayrılmasını engellediği görülmüştür. Ayrıca KCl: NH_4Cl oranı 1:1,83 olan numunelerin kararlı faz geçiş davranışı sergilediği ve 30 termal döngüden sonra gizli ısı değerini 130-140 J/g aralığında koruduğu belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda FDM'nin kararlılığını artırmada termal döngünün önemli olduğu vurgulanmış ve optimize edilmiş SSD bazlı ötektik FDM'nin soğuk zincir endüstrisindeki uygulamalar için umut vaat ettiği tespit edilmiştir.

Soğuk enerji depolaması için Liu vd. (2024) maliyeti düşük ve gizli ısı yüksek glisin su bazlı (GW) FDM geliştirmişlerdir. Termal iletkenliğini artırmak için modifiye edilmiş genişletilmiş grafit (EG) kullanılmıştır. Yüzey aktif madde olarak Triton X-100 (TX-100) kullanılarak, kovalent olmayan işlevselleştirme yöntemiyle modifikasyon yapılmıştır. Hazırlanan kütlece %2 ile 8 EG içeren GW/modifiye edilmiş EG kompozitleri 0,8813 ile 1,2837 W/(m-K) arasında değişen termal iletkenlikler sergilemiş ve bunun sonucunda termal iletkenlikte %46,47 ile %113,35'lik bir artış gözlemlenmiştir. Aynı zamanda erime sıcaklığının -5,30 ile -5,70°C aralığında olduğu ve 265,14 ile 285,12 J/g aralığında yüksek bir erime gizli ısıya sahip olduğu tespit edilmiştir. 100 termal döngüden sonra, erime sıcaklığında ve gizli ısı değerinde sadece küçük dalgalanmalar gözlemlenmiştir. Li vd. (2024) ise sodyum karbonat dekahidrat (SCD) kullanarak ve katkı maddeleri ile performansı artırılarak, taze meyvelerin soğutmalı nakliyesi için SCD kompozit FDM hazırlamışlardır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, geliştirilen FDM'nin erime sıcaklığının 9,3°C, erime gizli ısı değerinin 90,7 J/g ve aşırı soğuma sıcaklığının 5°C olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan FDM'lerin faz ve mikroyapısı sırasıyla XRD ve SEM ile incelenmiş ve malzemelerin birbiriyle uyumlu bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. FDM kullanılarak yapılan bir uygulama sonucunda; soğuk depolama plakasının 2°C ortam sıcaklığında enerjiyi depolayabildiği ve bu yöntemin meyvelerin muhafaza süresini önemli ölçüde uzattığı rapor edilmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar

Tez çalışması kapsamında, FDM'lerin geliştirilmesinde kullanılan sodyum poliakrilatın (SPA'nın) sentezi için gerekli olan akrilik asit (AA) monomeri Merck firmasından ve akrilik asitin kısmen nötralizasyonu için kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ise Isolab Chemicals firmasından satın alınmıştır. Radikal redoks başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfat (APS) ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan N,N'-metilenbis akrilamid (MBA) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Tez çalışmasında ötektik çözelti oranlarının belirlenebilmesi için faz diyagramlarının oluşturulmasında kullanılan lauril alkol (LA) ve kaprilik asit (KA) Sigma Aldrich firmasından, magnezyum klorür heksahidrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) Supelco firmasından ve sodyum klorür (NaCl) Isolab Chemicals firmasından temin edilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, polimer içeren veya içermeyen farklı ötektik çözeltilerden FDM'ler hazırlanmıştır. Hazırlanan FDM'lerin termal iletkenliğini artırmak ve aşırı soğuma sıcaklığını düşürmek için kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve halloysit nanotüp (HNT) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Soğuma sıcaklığını düşürmek için susuz kalsiyum klorür ($CaCl_2$) (Merck) ve kalsiyum hidroksit $Ca(OH)_2$ (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Çözeltiler deiyonize su ile hazırlanmıştır.

3.1.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar ve sarf malzemeler

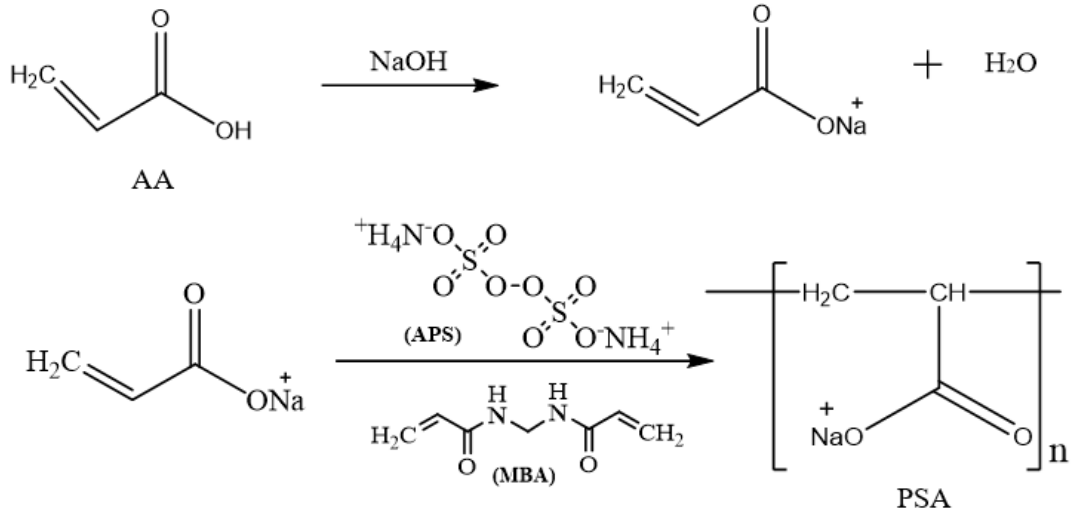
Tartımlar 0,0001 g hassasiyete sahip Mettler Toledo marka ML204 model hassas analitik terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SPA polimerinin sentez reaksiyonlarının gerçekleştirilmesinde, Çalışkan Cam Ltd. Şti. tarafından üretilen çift cidarlı cam reaktör kullanılmıştır. Reaktör sıcaklığının sabit tutulması işlemi, termostatlı su banyosu (PolyScience 9100) ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ısıtılması ve karıştırılması için Yellow Line ve IKA Werke RT 15 markalı manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. SPA jelinin kurutulması için Memmert marka etüvden ve toz haline getirilmesi için 150 W güce sahip Nima marka NM-8300 model elektrikli öğütücünden yararlanılmıştır. Polimer çözeltileri IKA marka T18 model ultraturraks homojenizatör ile homojenize edilmiştir. Polimer ve LA-KA çözeltilerinin hazırlanması aşamasında istenilen sıcaklıkların sabit tutulması için PolyScience 9100 markalı termostatlı su banyosu kullanılmıştır. Ötektik çözeltiler, ultrasonik banyo (Bandelin-Sonarex RK 1065) içerisinde karıştırılmıştır. Polimer sentezi esnasında reaktiflerin çift cidarlı cam reaktöre ilavesi Eppendorf marka mikropipetler ile sağlanmıştır.

SPA polimerinin karakterizasyonunda Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresi (Bruker, Alpha) ve Perkin Elmer marka STA 8000 model termal gravimetrik analiz (TGA) cihazlarından yararlanılmıştır. Polimer çözeltilerinin viskozite ölçümleri, Brookfield marka DV3THAKJ0 model viskozimetre cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Faz diyagramlarının hazırlanmasında Netzsch marka DSC Polyma 214 model cihaz kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. SPA sentezi

SPA polimeri, başlatıcı olarak APS ve çapraz bağlayıcı olarak MBA kullanılarak AA'nın serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. İlk olarak polimer sentezi için kullanılması gereken monomer konsantrasyonunu belirleyebilmek için AA'nın kütlece %20, %30 ve %40'lık çözeltileri hazırlanarak polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 12 M'lik NaOH çözeltisi ile nötralize edilmiş ve reaktöre aktarılmıştır. Reaksiyonlar azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Çözelti 10 dk karıştırıldıktan sonra sırasıyla 0,1 M MBA (kullanılan AA miktarının kütlece %1'i) ve 0,1 M APS (kullanılan AA miktarının kütlece %0,5'i) çözeltileri damla damla mikropipet yardımıyla reaktöre ilave edilmiştir. Çözeltiler 10 dk daha karıştırıldıktan sonra reaksiyon 65°C'ye ayarlanmış termostatlı su banyosunda 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Daha sonra; oluşan jel, petri kabına dökülerek 65°C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Kurutulan jel toz haline getirilmiştir. SPA'nın sentezi için önerilen reaksiyon, Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. AA monomerinden SPA sentezine ilişkin polimer sentez şeması

3.2.2. SPA'nın karakterizasyonu

3.2.2.1. SPA'nın şişme davranışlarının incelenmesi

Kütlece %20, %30 ve %40'lık AA kullanılarak sentezlenmiş ve 65°C'de kurutularak sabit tartıma getirilmiş polimerlerin şişme özelliklerini ve su tutma kapasitelerini belirlemek amacıyla 25°C'de suda dinamik şişme testleri gerçekleştirilmiştir. Kuru haldeki polimer örnekleri 0,0001 g duyarlılıkla tartım yapabilen analitik terazi yardımıyla tartılmış ve 25°C'deki deiyonize su içerisine koyularak şişmeye bırakılmıştır. Polimerin suya ilk bırakıldığı an 0. dakika olarak alınmıştır. Daha sonra, belirli zaman aralıklarında örnekler deiyonize sudan çıkarılarak dış yüzeylerindeki ıslaklık hafifçe kurulandıktan sonra tartılmış ve tekrar deiyonize suya konulmuştur. Sabit kütleye ulaşıncaya kadar düzenli olarak bu işleme devam edilmiştir. Polimerlerin şişme

yüzdesi (% şişme) değerleri, deney sonucu elde edilen t anındaki şişmiş polimerin kütlesi ve kuru haldeki polimerin kütlesi kullanılarak aşağıda verilen Eşitlik (3.1) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme} = \frac{(w_t - w_0)}{w_0} \times 100 \quad (3.1)$$

w_t , t anında şişmiş halde bulunan hidrojinin gram cinsinden kütlesini ifade ederken, w_0 hidrojinin başlangıçta, yani kuru haldeyken sahip olduğu gram cinsinden kütlesini belirtmektedir. Elde edilen veriler yardımıyla % şişme-zaman grafikleri oluşturulmuştur.

3.2.2.2. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi analizi

FTIR analizi ile farklı monomer konsantrasyonu kullanılarak sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. FTIR ölçümlerinde Bruker marka Alpha model FTIR cihazı kullanılmıştır. Polimer örneklerinin FTIR spektrumları $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve 2 cm^{-1} çözünürlükte kaydedilmiştir.

3.2.2.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Farklı monomer konsantrasyonu kullanılarak hazırlanmış polimer örneklerinin termal kararlılığına monomer konsantrasyonu etkisini inceleyebilmek için Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi'nde bulunan Perkin Elmer marka STA 8000 model termal gravimetrik analiz cihazı kullanılarak termal analizler gerçekleştirilmiştir. Polimer örneklerinin termal davranışları azot atmosferi ortamında, 30°C ile 800°C sıcaklık aralığında ve 10°C/dk 'lik sıcaklık artış hızında incelenmiştir.

3.2.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

SPA'nın faz geçiş sıcaklığını belirleyebilmek için DSC analizi gerçekleştirilmiştir. DSC analizi için Netzsch marka DSC Polyma 214 model DSC cihazı kullanılmıştır. Çözeltilerin DSC analizi 0°C ile 300°C sıcaklık aralığında, azot atmosferi altında ve 10°C/dk 'lik sıcaklık artış hızında incelenmiştir. Isıtma rampası uygulandıktan sonra, 10 dk'lık bekleme süresinin ardından soğutma rampasına geçilmiştir.

3.2.2.5. Viskozite Ölçümü

SPA çözeltilerinin viskozite ölçümleri Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi'nde bulunan Brookfield marka DV3THAKJ0 model viskozimetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polimer çözeltilerinin kıvamlarına uygun spindel (HA-03 ve HA-02) kullanılarak 20°C sıcaklıktaki viskozite değerleri üç tekrarlı olacak şekilde ölçülmüştür.

3.2.3. Faz diyagramlarının hazırlanması

Çalışılan sistemlerin ötektik noktalarını belirleyebilmek için belli konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltilerin DSC analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen DSC termogramlarından yararlanılarak faz diyagramları hazırlanmıştır. DSC analizi için

Netzsch marka DSC Polyma 214 model DSC cihazı kullanılmıştır. Çözeltilerin DSC analizi -50°C ile $+30^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, 5°C/dk 'lik sıcaklık artış hızında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Isıtma rampası uygulandıktan sonra 10 dk'lık bekleme süresinin ardından soğutma rampasına geçilmiştir.

3.2.3.1. NaCl-H₂O sisteminin faz diyagramının hazırlanması

NaCl-H₂O çözeltisinin ötektik noktasını belirleyebilmek için kütlece %3, %6, %9, %12, %15, %18, %21, %24, %27, %30 ve %35'lik NaCl çözeltileri deiyonize su içerisinde hazırlanmıştır. Homojenliği sağlamak için çözeltiler manyetik karıştırıcı ile dakikada 500 devirlik hızda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki sulu NaCl çözeltilerinin DSC analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2. MgCl₂.6H₂O-H₂O sisteminin faz diyagramının hazırlanması

MgCl₂.6H₂O-H₂O çözeltisinin ötektik noktasını belirleyebilmek için kütlece %3, %6, %9, %12, %15, %18, %21, %24, %27, %30 ve %35'lik MgCl₂ çözeltileri deiyonize su içerisinde hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcı ile dakikada 500 devirlik hızda 1 saat karıştırıldıktan sonra, farklı konsantrasyonlardaki sulu MgCl₂ çözeltilerinin DSC analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.3. KCl-H₂O sisteminin faz diyagramının hazırlanması

KCl-H₂O çözeltisinin ötektik noktasını belirleyebilmek için kütlece %3, %6, %9, %12, %15, %18, %21, %24, %27, %30 ve %35'lik KCl çözeltileri deiyonize su içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin homojenliğini sağlayabilmek için manyetik karıştırıcı ile dakikada 500 devirlik hızda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözeltilerin DSC analizi gerçekleştirilmiştir.

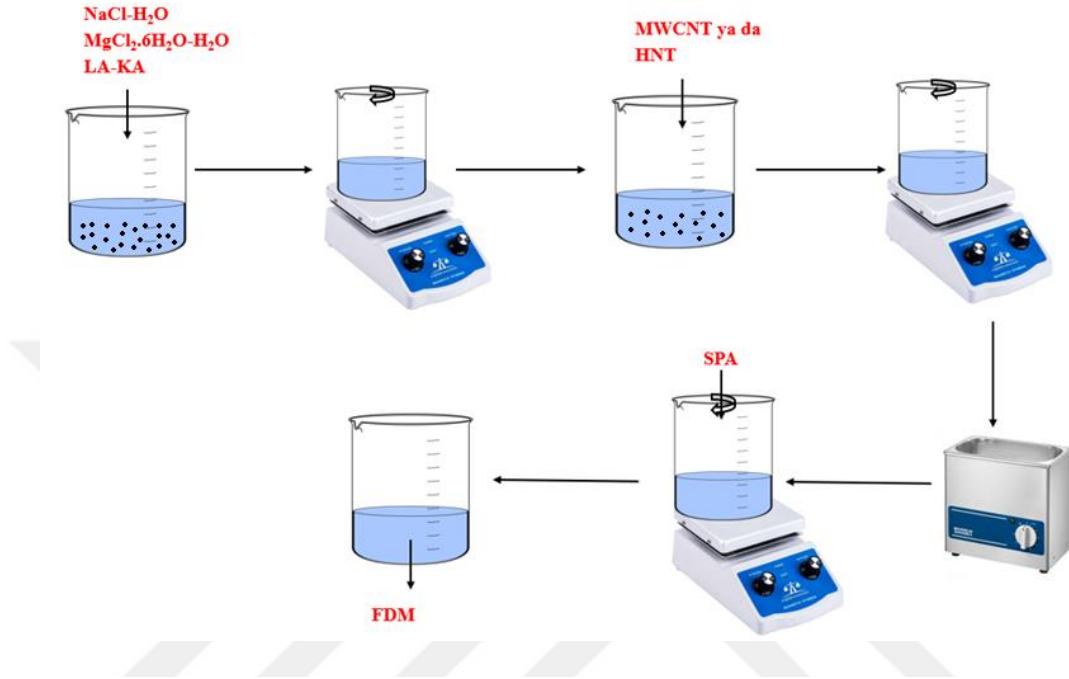
3.2.3.4. LA-KA sisteminin faz diyagramının hazırlanması

LA-KA çözeltisinin ötektik noktasını belirlemek için KA içerisinde kütlece %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %8, %9 ve %10'luk LA içeren çözeltiler Mettler Toledo marka ML204 model hassas analitik terazi kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltiler 65°C 'ye ayarlanmış termostatlı su banyosuna bağlı reaktör içerisine konulmuş ve manyetik karıştırıcı ile dakikada 800 devirlik hızda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, farklı konsantrasyonlardaki LA-KA çözeltilerine DSC analizi uygulanarak çözeltilerin DSC termogramları elde edilmiştir.

3.2.4. Kompozit FDM'lerin hazırlanması

NaCl-H₂O, MgCl₂.6H₂O-H₂O ve LA-KA sistemleri için elde edilen DSC termogramlarından yararlanılarak hazırlanan faz diyagramlarından her bir sistem için ötektik nokta belirlenmiştir. Belirlenen ötektik noktalara karşılık gelen konsantrasyonlarda her bir sistem için ötektik çözeltiler hazırlanmıştır ve çekirdekletirici ajan olarak kütlece %1 CaCl₂ ve %0,25 Ca(OH)₂ çözeltileri ilave edilmiştir. Ötektik faz değişim malzemelerinin termal özellikleri üzerinde MWCNT ve HNT'nin etkisini belirleyebilmek amacıyla ötektik çözeltilere ayrı ayrı kütlece %1'lik ve %3'lük MWCNT ve %1'lik ve %3'lük HNT eklenmiştir. Karışımların homojen olması için manyetik

karıştırıcı ile dakikada 500 devirlik hızda 2 saat ve 100 W güce sahip olan ultrasonik banyoda 30 dk boyunca karıştırma işlemleri uygulanmıştır. Daha sonra, karışımlara kütlece %1 SPA ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile dakikada 1400 devirlik hızda karışımların 2 saat boyunca karıştırılmasıyla homojenize edilmesi sağlanmıştır. Faz değişim malzemelerini hazırlama işlemi, Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Faz değişim malzemelerinin hazırlanma prosesinin şematik gösterimi

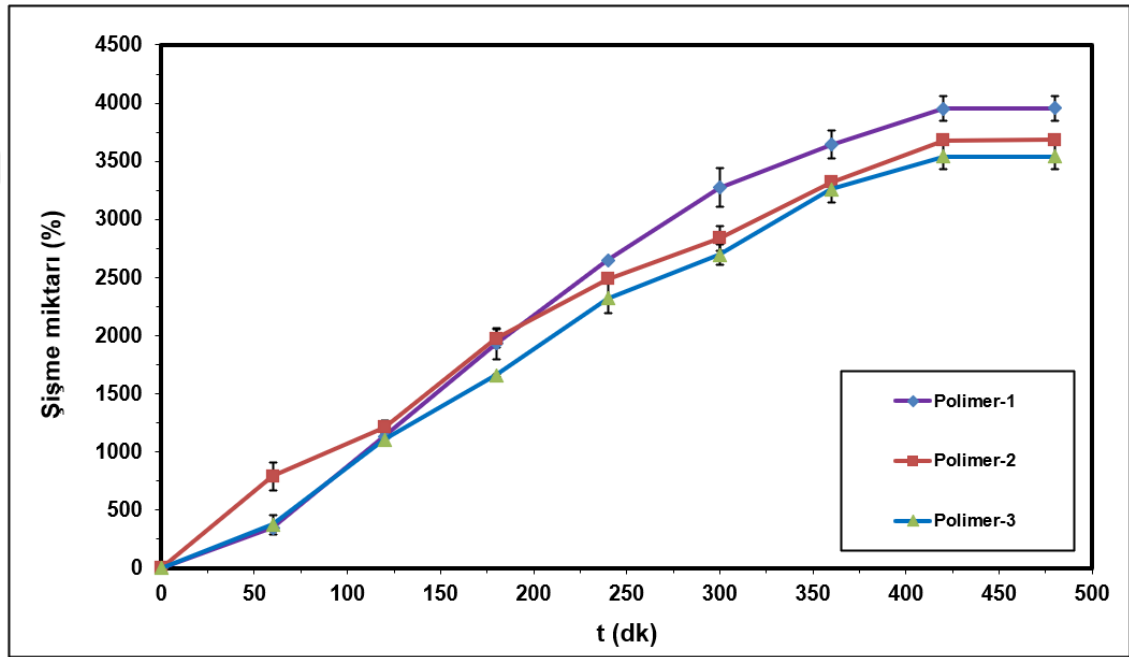
Netzsch marka DSC Polyma 214 model DSC cihazı faz değişim malzemelerinin termal performansını analiz etmek için kullanılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. SPA'nın Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. SPA'nın şişme testi sonuçları

Sentezlenen polimerlerin şişme özelliklerini ve su tutma kapasitelerini belirlemek amacıyla 65°C'de kurutularak sabit tartıma getirilmiş örneklerin 25°C'de suda dinamik şişme testleri gerçekleştirilmiştir. SPA polimerlerinin % şişme-zaman grafiği Şekil 4.1'de sunulmuştur. Polimer-1 kütlece %20 AA, polimer-2 kütlece %30 AA ve polimer-3 ise kütlece %40 AA kullanılarak elde edilen SPA'yı temsil etmektedir.

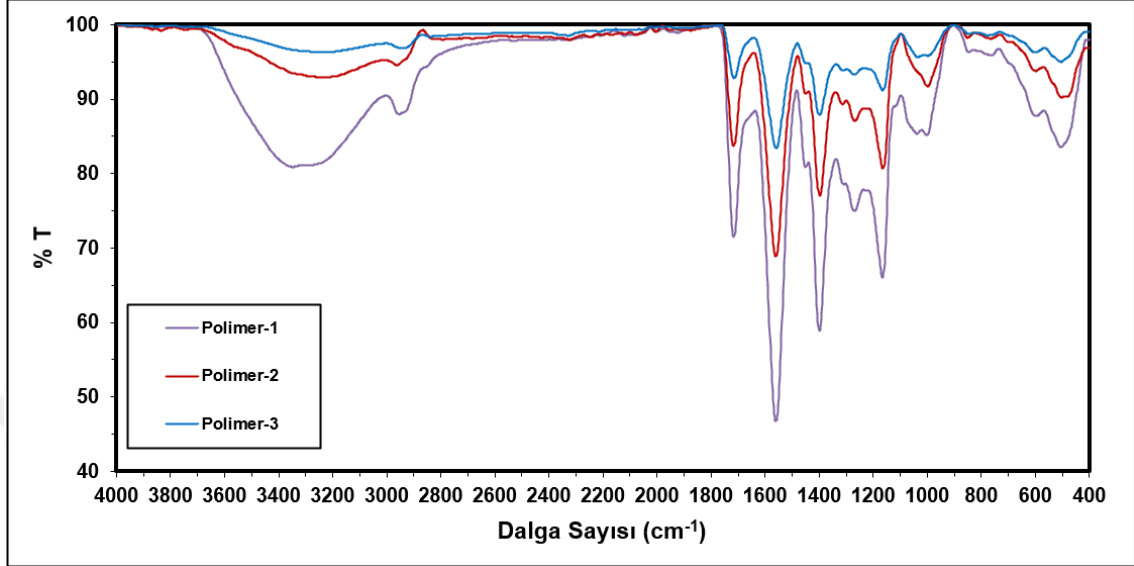


Şekil 4.1. Farklı akrilik asit miktarları kullanılarak hazırlanan polimerlerin % şişme değerlerinin zamanla değişimi

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi farklı monomer konsantrasyonu ile hazırlanmış polimerlerin şişme değerleri ilk önce zamanla bir artış göstermiş ve daha sonra yaklaşık 420 dk civarında dengeye ulaşmıştır. Şekil 4.1 incelendiğinde SPA polimerlerinin su içerisindeki şişme miktarının AA monomer miktarının artmasıyla sürekli olarak azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın sebebi, monomer konsantrasyonu arttıkça polimerlerin molekül ağırlığının da artmasıyla zincirler arasındaki etkileşimlerin güçlenerek şişme oranının azalmasıdır (Haryanto vd. 2014). Buna göre en yüksek şişme değerinin polimer-1'de, en düşük şişme değerinin ise polimer-3'te olduğu saptanmıştır. Şişme değerleri; polimer-1'de %3954, polimer-2'de %3680 ve polimer-3'te ise %3541 olarak belirlenmiştir. Polimerin şişme özelliği, polimer zinciri üzerindeki su molekülleriyle güçlü bir şekilde ilişkili olan karboksilik asit grupları tarafından kolaylaştırılmıştır (Ma vd. 2011).

4.1.2. FTIR analizi sonuçları

Farklı monomer konsantrasyonu kullanılarak sentezlenen polimerlerin FTIR spektrumları, Şekil 4.2’de verilmiştir.

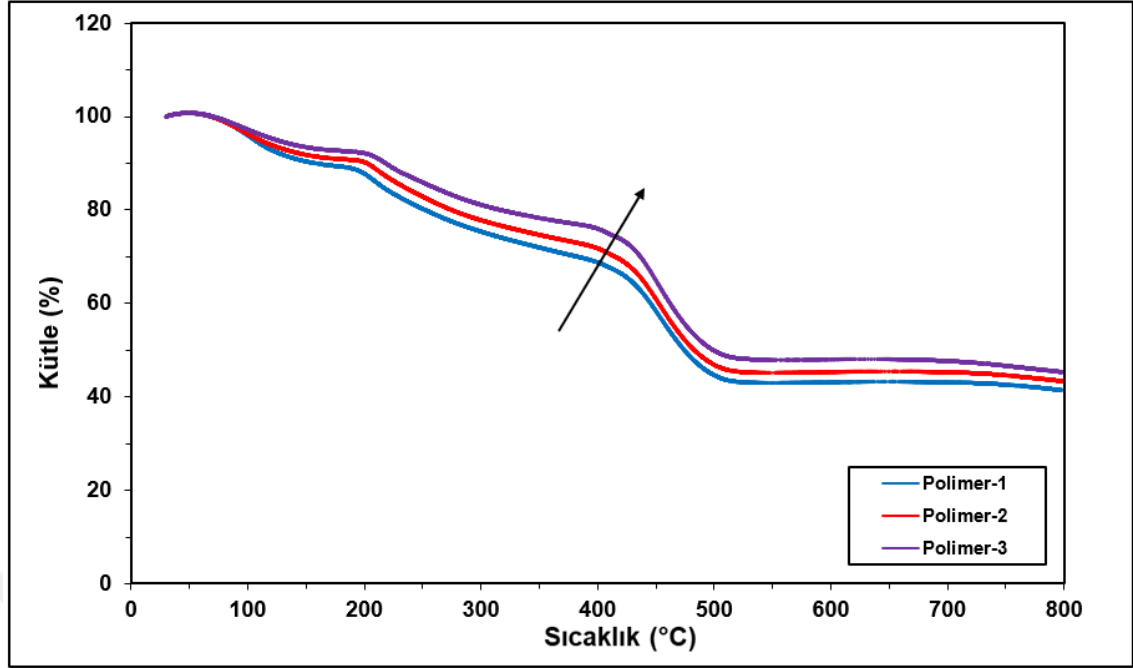


Şekil 4.2. Farklı akrilik asit miktarları kullanılarak hazırlanan polimerlerin FTIR spektrumları

Spektrumlar incelendiğinde, karboksilik asit gruplarının C=O gerilme titreşimleri polimer-1’de 1721 cm^{-1} ’de, polimer-2’de 1723 cm^{-1} ’de ve polimer-3’te ise 1727 cm^{-1} ’de görülmektedir. Karboksilik asit sodyum tuzu için karboksil iyonlarının (COO^-) asimetric gerilme titreşimi ise polimer-1’de 1560 cm^{-1} ’de, polimer-2’de 1558 cm^{-1} ’de ve polimer-3’te 1556 cm^{-1} ’de yer almaktadır. Polimer-1’de 1401 cm^{-1} , polimer-2 ve polimer-3’te 1397 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler COO^- simetric gerilmesini ifade etmektedir. C-O bağının gerilme titreşimine ve C-O-H grubunun deformasyon titreşimine karşılık gelen pik, polimer-1 ve polimer-2’de 1282 cm^{-1} ’de, polimer-3’te ise 1305 cm^{-1} ’de görülmektedir. Polimer-1, polimer-2 ve polimer-3 örneklerinin spektrumlarında $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir bant, hidroksil grubunun gerilme titreşimlerine ve sudan gelen hidrojen bağlarına karşılık gelmektedir (Ban vd. 2019; Zheng vd. 2007).

4.1.3. TGA sonuçları

Yüksek lisans tez çalışmasında farklı akrilik asit miktarları kullanılarak hazırlanmış SPA polimer örneklerinin termal kararlılığına monomer konsantrasyonu etkisini inceleyebilmek amacıyla her bir örnek için TGA ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA eğrileri, Şekil 4.3’te sunulmuştur.

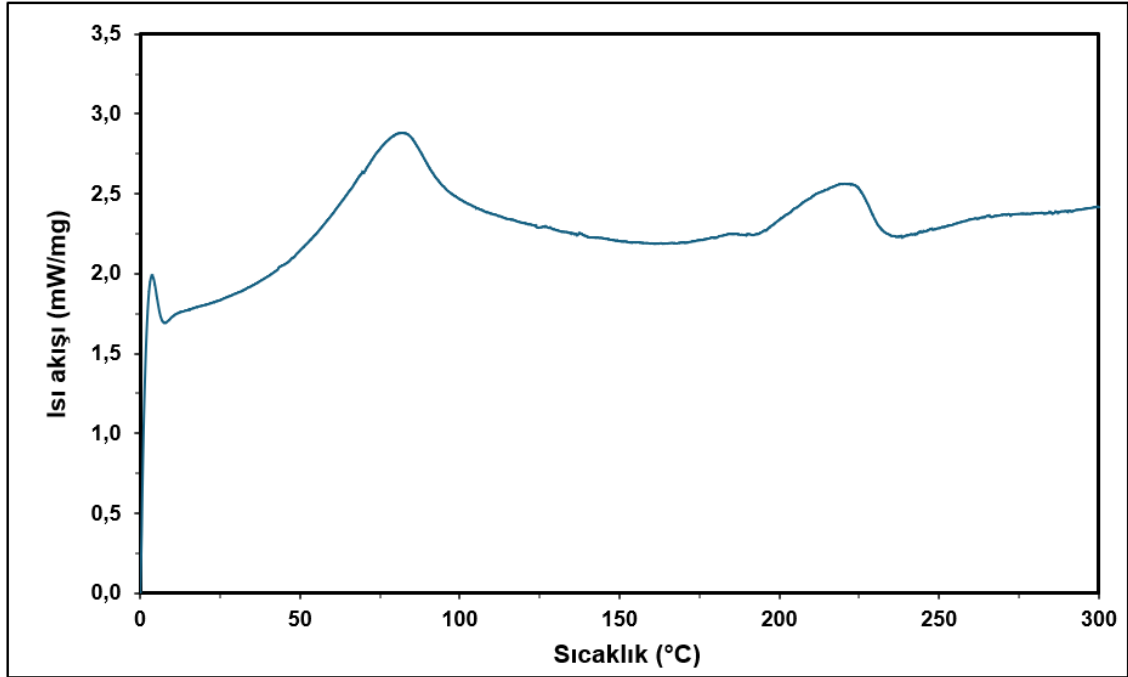


Şekil 4.3. Farklı akrilik asit miktarları kullanılarak hazırlanan polimerlerin TGA eğrileri

Şekil 4.3'te görüldüğü üzere polimer-3'ün termal kararlılığı polimer-1 ve polimer-2'nin termal kararlılığına göre daha yüksektir. Polimer-2'nin termal kararlılığı, polimer-1'in termal kararlılığına göre bir miktar iyileşme göstermiştir. TGA grafiği incelendiğinde; polimer-1, polimer-2 ve polimer 3'ün bozunma sıcaklıklarının sırasıyla, 414,6°C, 418,3°C ve 427,4°C olduğu görülmektedir. Polimer-1, polimer-2 ve polimer-3'ün bozunma sıcaklıklarındaki kütle kaybı ise, %26, %30 ve %35 olarak belirlenmiştir. Monomer miktarının artması, polimerin ağ yapısının yoğunluğunu arttırmaktadır ve bu da termal kararlılığı arttırmaktadır. Poli-akrilatların bozunma mekanizması dehidrasyon, anhidrit tipi yapıların oluşumu ve bunların zincir parçalanması ve de-polimerizasyonu adımlarını içermektedir (Ban vd. 2019). Zheng ve ark. (2007) çapraz bağlı SPA'nın bozunma sıcaklığını 339°C, Ma ve ark. (2011) ise 273°C olarak tespit etmişlerdir. Literatür ile belirlenen bozunma sıcaklıklarının bu çalışmada elde edilenden farklı olmasının sebebi, kullanılan monomer miktarlarının ve polimerlerin molekül ağırlığının farklı olmasıdır. Molekül ağırlığı arttıkça polimer zincirleri arasındaki etkileşimler artmakta, bu da polimerin termal kararlılığını ve dolayısıyla bozunma sıcaklığını etkilemektedir. Ayrıca, çapraz bağlama derecesi, monomer türü ve miktarı gibi diğer faktörler de bozunma sıcaklıklarını etkilemektedir.

4.1.4. DSC sonuçları

Kütlece %20 AA içeren SPA'nın faz geçiş sıcaklığını ve gizli ısı entalpisini belirleyebilmek için Netzsch marka DSC Polyma 214 model DSC cihazı kullanılarak 10 °C/dk'lık ısıtma hızında, 0°C ile 300°C sıcaklık aralığında ve azot atmosferi altında DSC analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DSC eğrisi, Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Kütlece %20 AA içeren SPA'nın faz geçiş sıcaklığını gösteren DSC eğrisi

Şekil 4.4 incelendiğinde, iki belirgin faz geçişi gözlemlenmektedir: ilk faz geçiş sıcaklığı 82°C'de gerçekleşirken, ikinci faz geçiş sıcaklığı 220,4°C'de meydana gelmektedir. Bu faz geçiş sıcaklıklarına karşılık gelen gizli ısı entalpileri ise sırasıyla 163,1 J/g ve 40,6 J/g'dır.

4.1.5. Viskozite ölçüm sonuçları

Farklı akrilik asit miktarları kullanılarak sentezlenmiş ve %0,5, %1,0, %1,5 ve %2,0 oranlarında suda hazırlanmış SPA çözeltilerinin 20°C'de ölçülmüş viskozite değerleri Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Farklı AA miktarları kullanılarak hazırlanan polimer çözeltilerinin viskozite ölçüm sonuçları

Sodyum Poliakrilat	Sıcaklık (°C)	Spindle	Hız (rpm)	Tork (%)	Viskozite (cP)
%20 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %0,5'lik çözeltisi	20	HA-02	250	10,6	33,8±0,4

Çizelge 4.1.'in devamı

%20 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1'lik çözeltisi	20	HA-02	250	26,8	85,7±2,0
%20 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1,5'luk çözeltisi	20	HA-02	100	47,7	381,3±0,5
%20 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1'lik çözeltisi	20	HA-03	250	9,0	72,0±0,8
%20 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1,5'luk çözeltisi	20	HA-03	250	36,6	292,5±1,2
%20 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %2'lik çözeltisi	20	HA-03	200	67,4	676,7±12,1
%30 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %0,5'lik çözeltisi	20	HA-02	250	8,3	26,5±0,4
%30 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1'lik çözeltisi	20	HA-02	250	15,6	50,0±2,1
%30 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1,5'luk çözeltisi	20	HA-02	250	40,8	130,7±2,9
%30 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1'lik çözeltisi	20	HA-03	250	1,8	-*

Çizelge 4.1.'in devamı

%30 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1,5'luk çözeltisi	20	HA-03	250	15,0	118,7±2,8
%30 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %2'lik çözeltisi	20	HA-03	250	66,9	527,7±10,6
%40 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %0,5'lik çözeltisi	20	HA-02	250	8,6	27,6±0,5
%40 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1'lik çözeltisi	20	HA-02	250	15,3	48,9±0,4
%40 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1,5'luk çözeltisi	20	HA-02	250	42,9	137,3±6,5
%40 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1'lik çözeltisi	20	HA-03	250	1,8	-*
%40 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %1,5'luk çözeltisi	20	HA-03	250	14,9	119,2±1,5
%40 (w/w)'lik AA içeren monomerden hazırlanmış polimerin %2'lik çözeltisi	20	HA-03	250	65,1	520,5±3,0

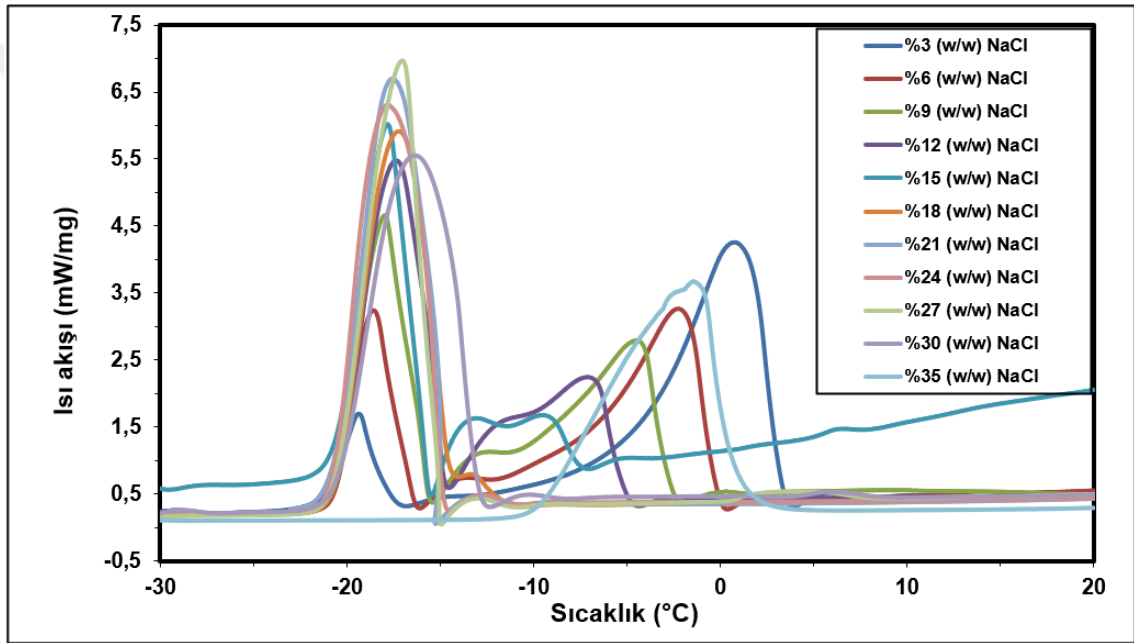
*: Oldukça viskoz olan çözeltinin viskozitesi cihazın ölçüm aralığı dışında olduğu için cihaz tarafından ölçülememiştir.

Çizelge 4.1 incelendiğinde, kütlece %20 AA ile sentezlenmiş SPA çözeltilerinin viskozite değerlerinin kütlece %30 AA ve %40 AA kullanılarak sentezlenmiş polimer çözeltilerinin viskozite değerlerine göre yüksek olduğu görülmektedir.

4.2. NaCl-H₂O Sisteminin Analiz Sonuçları

4.2.1. NaCl-H₂O çözeltilerinin DSC analizi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sodyum klorür sulu çözeltilerinin termal davranışları Netzsch marka DSC Polyma 214 model DSC kullanılarak -30 °C ile +20 °C sıcaklık aralığında, 5 °C/dk'lık sıcaklık artışıyla, ısıtma hızından sonra soğutma hızına gidilmeden önce 10 dk bekletilerek azot atmosferi altında incelenmiştir. Elde edilen DSC eğrileri, Şekil 4.5'te sunulmuştur. Şekil 4.5'te verilen DSC eğrilerinden elde edilen erime sıcaklıkları, Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan NaCl-H₂O çözeltilerinin DSC eğrileri

Çizelge 4.2. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan NaCl-H₂O çözeltilerinin erime sıcaklığı değerleri

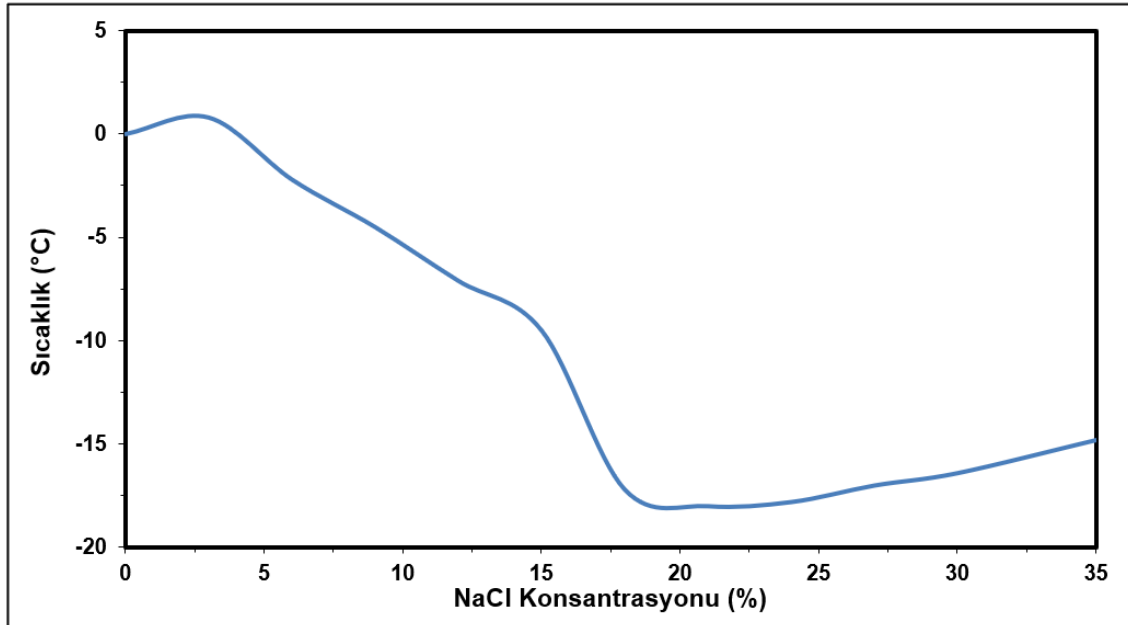
NaCl-H ₂ O Çözeltisindeki NaCl Konsantrasyonu (w/w)	Erime Sıcaklığı (°C)
%3	0,8
%6	-2,2
%9	-4,5
%12	-7,1

Çizelge 4.2.'nin devamı

%15	-9,5
%18	-17,2
%21	-18,0
%24	-17,8
%27	-17,0
%30	-16,4
%35	-14,8

4.2.2. NaCl-H₂O sisteminin faz diyagramı

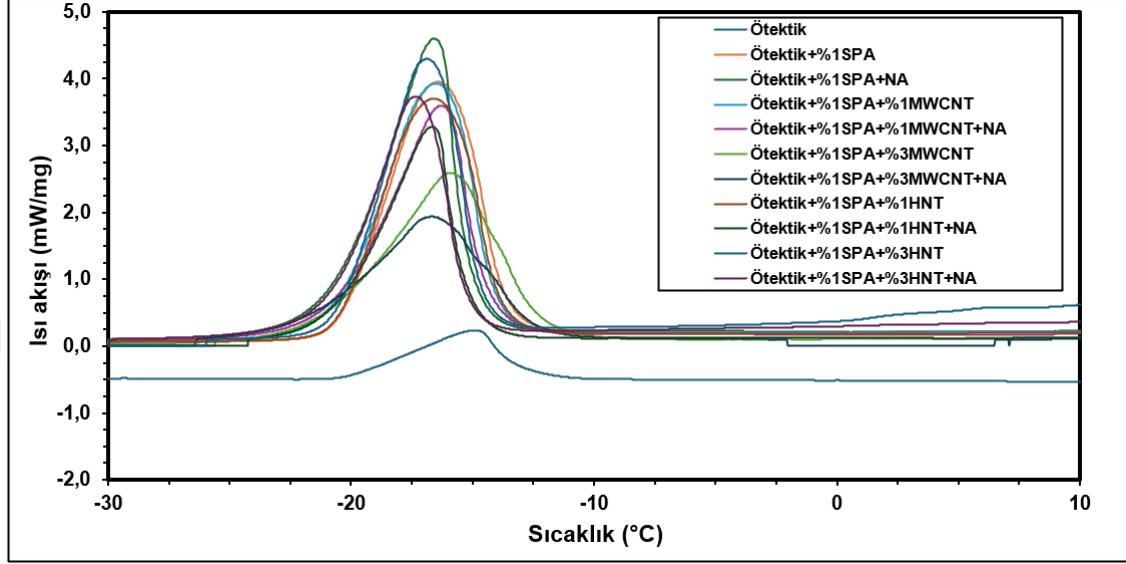
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sodyum klorür sulu çözeltilerinin endotermik pik sıcaklıklarına karşılık yüzde kütle oranları kullanılarak faz diyagramı çizilmiştir ve NaCl-H₂O sistemi için ötektik nokta belirlenmiştir. Faz diyagramı, Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Şekil 4.6. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan NaCl-H₂O çözeltilerinin faz diyagramı

Şekil 4.6'da verilen faz diyagramı incelendiğinde NaCl-H₂O ötektik noktasının kütlece %23,3 olduğu saptanmıştır. Li ve ark. (2013) NaCl-H₂O ötektik noktasını kütlece %22,4 olarak belirlemişlerdir.

4.2.3. NaCl-H₂O ötektik çözelti sisteminin ve farklı oranlarda katkı maddeleri içeren kompozit NaCl-H₂O ötektik çözelti sistemlerinin DSC analizi

Ötektik NaCl-H₂O çözeltisinin ve MWCNT ile HNT'lerin farklı kütle oranlarını içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri, Şekil 4.7'de sunulmuştur. Erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri ise, Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.7. Ötektik NaCl-H₂O çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri

Çizelge 4.3. Ötektik NaCl-H₂O çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri

Örnek	Erime Sıcaklığı (°C)	Gizli Isı (J/g)
Ötektik	-14,9	37,3
Ötektik+%1SPA	-16,4	199,3
Ötektik+%1SPA+NA	-16,6	200,1
Ötektik+%1SPA+%1MWCNT	-16,5	199,1
Ötektik+%1SPA+%1MWCNT+NA	-16,3	195,9
Ötektik+%1SPA+%3MWCNT	-15,9	180,8
Ötektik+%1SPA+%3MWCNT+NA	-16,7	133,0
Ötektik+%1SPA+%1HNT	-16,6	188,8

Çizelge 4.3.'ün devamı

Ötektik+%1SPA+%1HNT+NA	-16,7	141,9
Ötektik+%1SPA+%3 HNT	-16,9	183,5
Ötektik+%1SPA+%3HNT+NA	-17,3	160,8

Şekil 4.7’de ötektik NaCl-H₂O çözeltisinin DSC eğrisinden, kütlece %23,3’lük NaCl çözeltisinin erime sıcaklığı -14,9 °C, gizli ısı ise 37,3 J/g olarak saptanmıştır. Ötektik çözeltisinin faz ayrılmasını önlemek amacıyla stabilizatör ve süspansiyon ajanı olarak %1SPA eklendiğinde erime sıcaklığının -16,4 °C’ye düştüğü, gizli ısı değerinin ise 199,3 J/g’ye yükseldiği tespit edilmiştir. Ötektik+%1SPA çözeltisine çekirdekleştirici ajan olarak CaCl₂ ve Ca(OH)₂ ilave edildiğinde erime sıcaklığının -16,6 °C’ye azaldığı, gizli ısı değerinin ise 200,1 J/g’ye arttığı belirlenmiştir. Ötektik+%1SPA çözeltisine %1 MWCNT eklendiğinde erime sıcaklığı -16,5°C ve gizli ısı değeri ise 199,1 J/g olarak saptanmıştır. Ötektik+%1SPA+%1MWCNT çözeltisine NA eklendiğinde erime sıcaklığı -16,3°C’ye artarken, gizli ısı değeri 195,9 J/g’ye azalmıştır. Ötektik+%1SPA+%1MWCNT çözeltisinin MWCNT miktarı kütlece %1’den %3’e artırıldığında erime sıcaklığının -15,9°C’ye yükseldiği ve gizli ısı değerinin ise 180,8 J/g’ye düştüğü tespit edilmiştir. Bu çözeltiye NA ilave edildiğinde erime sıcaklığı -16,7°C’ye ve gizli ısı değeri 133,0 J/g’ye azalmıştır. Ötektik+%1SPA çözeltisine %1 HNT eklendiğinde erime sıcaklığı -16,6°C’ye ve gizli ısı değeri 188,8 J/g’ye azalmıştır. Ayrıca, NA eklendiğinde erime sıcaklığı -16,7°C’ye ve gizli ısı değeri 141,9 J/g’ye düşmüştür. Ötektik+%1SPA+%1HNT çözeltisinin HNT miktarı kütlece %1’den %3’e çıkarıldığında erime sıcaklığı -16,9°C’ye ve gizli ısı değeri 183,5 J/g’ye azalmıştır. Ötektik+%1SPA+%3HNT çözeltisine NA ilave edildiğinde erime sıcaklığının -17,3°C’ye ve gizli ısı değerinin 160,8 J/g’ye azaldığı saptanmıştır. Ötektik FDM’ye SPA eklendiğinde, gizli ısı değerinin arttığı ve erime sıcaklığının da düştüğü tespit edilmiştir. Bunun nedeni, SPA’nın, ötektik FDM’yi oda sıcaklığında tamamen ekzotermik hale getirebilmesidir. Böylece SPA, sadece faz ayrılmasını önlemek için kıvamlaştırıcı olarak değil, aynı zamanda çekirdekleştirici madde olarak kullanılabilir (Fang vd. 2022). Ayrıca, MWCNT ve HNT kütle oranlarının artmasıyla gizli ısı entalpi değerlerinin giderek azaldığı görülmektedir. Ancak entalpi değerleri nispeten hala yüksektir. Bunun sebebi, faz geçiş sıcaklığı sırasında eklenen katkı maddelerinde faz değişikliğinin olmamasından kaynaklanmaktadır.

Yüksek gizli ısı ve düşük erime noktası, enerji depolama sistemlerinde kritik öneme sahiptir. Yüksek gizli ısı, faz değişimi sırasında büyük miktarda enerji depolayabilme kapasitesi sunarak enerji verimliliğini artırır ve depolama sürecini daha etkili hale getirir. Düşük erime noktası ise malzemenin daha düşük sıcaklıklarda erimesine olanak tanır, bu da özellikle düşük sıcaklık uygulamalarında ve enerji tasarrufu gerektiren sistemlerde avantaj sağlar (Simonsen vd. 2023).

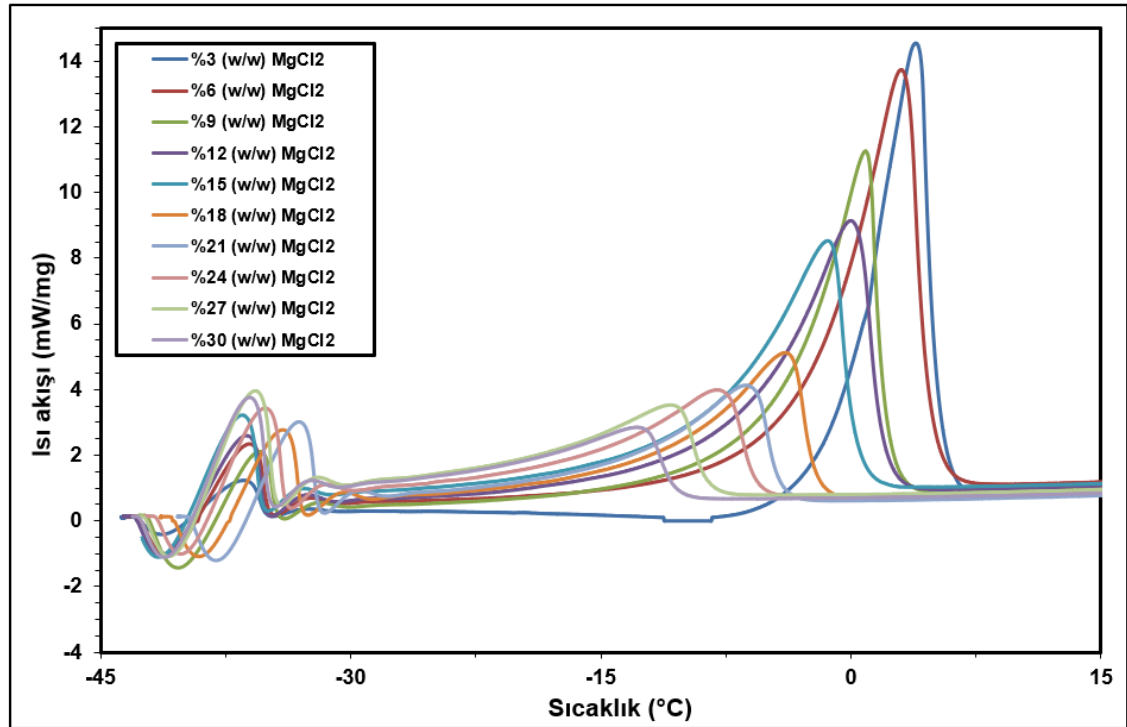
Zhang vd. (2014), stearik asit ve palmitik asit bazlı ötektik karışımlara karbon nanotüpler (CNT) eklemişlerdir. CNT’ler, karışımın erime sıcaklığını düşürmektedir. Gizli ısı ise CNT’lerin enerji depolama kapasitesine bağlı olarak artabilmektedir.

Chen vd. (2018), termal enerji depolama (TED) için ötektik ikili karışımların faz değişim davranışlarına çekirdekletirici ajanların etkisini araştırmışlardır. Çalışmada, NaCl-KCl ötektik karışımı kullanılmış ve çekirdekletirici ajan olarak borik asit (H_3BO_3) ve kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) eklenmiştir. H_3BO_3 ve $CaCO_3$ 'ün çekirdekletirici ajan olarak eklenmesi, NaCl-KCl ötektik karışımının faz geçiş sıcaklığını hafifçe düşürdüğü, ancak gizli ısı kapasitesini önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir.

4.3. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - H_2O Sisteminin Analiz Sonuçları

4.3.1. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - H_2O çözeltilerinin DSC analizi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan magnezyum klorür sulu çözeltilerinin DSC analizi $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, $5\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ 'lik sıcaklık artışıyla, ısıtma hızından sonra soğutma hızına gidilmeden önce 10 dk bekletilerek azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DSC eğrileri, Şekil 4.8'de sunulmuştur. DSC eğrilerinden elde edilen erime sıcaklıkları, Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - H_2O çözeltilerinin DSC eğrileri

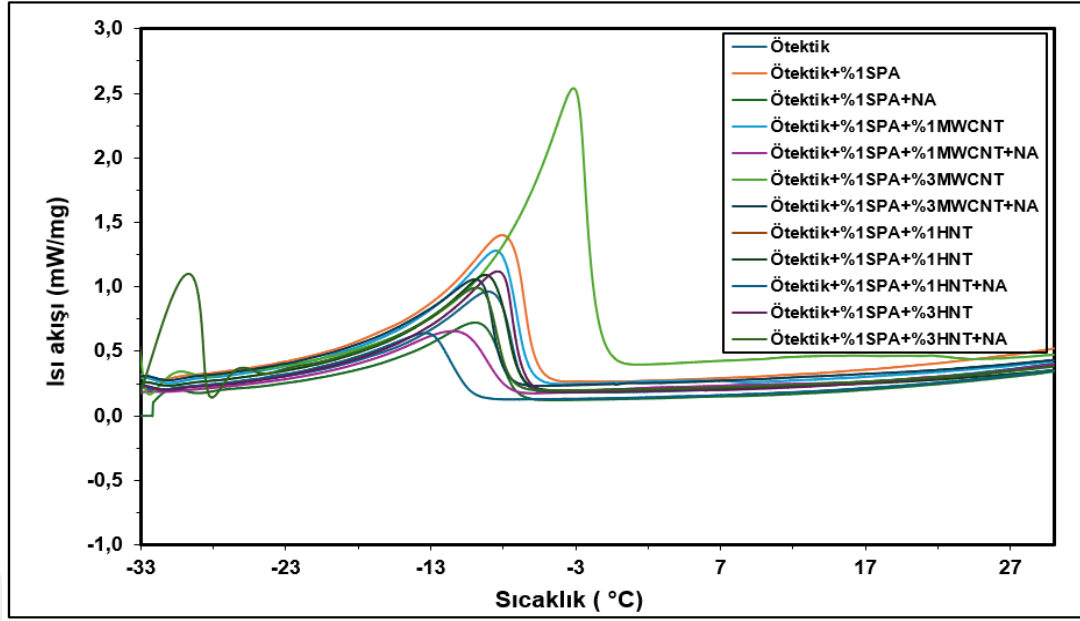
Çizelge 4.4. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - H_2O çözeltilerinin erime sıcaklığı değerleri

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$-$\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisindeki $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Konsantrasyonu (w/w)	Erime Sıcaklığı (°C)
%3	3,9
%6	3,0
%9	0,9
%12	0
%15	-1,4
%18	-3,9
%21	-6,3
%24	-8,0
%27	-10,8
%30	-12,9

Şekil 4.8'deki DSC eğrileri incelendiğinde literatür ile uyumlu olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - H_2O sisteminin faz diyagramı oluşturulamamıştır. Literatürde yer alan teorik ötektik nokta (%21,6) baz alınarak ötektik çözelti sistemi ve farklı oranlarda katkı maddeleri içeren ötektik çözelti sistemleri hazırlanarak DSC analizi yapılmıştır.

4.3.2. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - H_2O ötektik çözelti sisteminin ve farklı oranlarda katkı maddeleri kompozit içeren $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - H_2O ötektik çözelti sistemlerinin DSC analizi

Ötektik $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - H_2O çözeltisinin ve MWCNT ile HNT'lerin farklı kütle oranlarını içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri, Şekil 4.9'da sunulmuştur. Erime sıcaklıkları ve gizli ısıları ise, Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.9. Ötektik $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - H_2O çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri

Çizelge 4.5. Ötektik $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - H_2O çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri

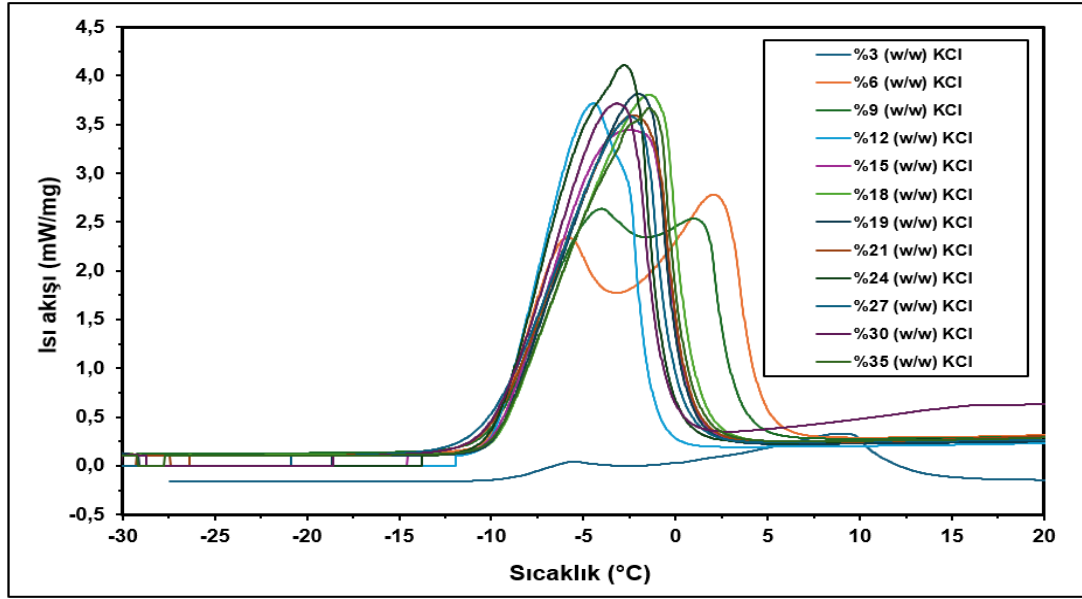
Örnek	Erime Sıcaklığı (°C)	Gizli Isı (J/g)
Ötektik	-9,1	56,5
Ötektik+%1SPA	-8,1	89,3
Ötektik+%1SPA+NA	-10,0	56,6
Ötektik+%1SPA+%1MWCNT	-8,5	84,6
Ötektik+%1SPA+%1MWCNT+NA	-11,5	55,1
Ötektik+%1SPA+%3MWCNT	-3,1	71,6
Ötektik+%1SPA+%3MWCNT+NA	-10,0	57,2
Ötektik+%1SPA+%1HNT	-9,2	87,5
Ötektik+%1SPA+%1HNT+NA	-13,3	46,7
Ötektik+%1SPA+%3HNT	-8,4	67,5
Ötektik+%1SPA+%3HNT+NA	-9,8	94,9

Şekil 4.9’da ötektik tuz çözeltisinin ve MWCNT ve HNT’lerin farklı kütle konsantrasyonları içeren FDM’lerin DSC eğrileri verilmiştir. Kütlece %21,6 MgCl_2 çözeltisinin ötektik sıcaklığı $-9,1^\circ\text{C}$, gizli ısı ise $56,5 \text{ J/g}$ ’dır. Ötektik çözeltiye kıvamlaştırıcı olarak %1SPA eklendiğinde, erime sıcaklığının $-8,1^\circ\text{C}$ ’ye, gizli ısının ise $89,3 \text{ J/g}$ ’ye yükseldiği tespit edilmiştir. Bu çözeltiye çekirdekleştirici ajan olarak NA ilave edildiğinde, erime sıcaklığının $-10,0^\circ\text{C}$ ’ye ve gizli ısının $56,6 \text{ J/g}$ ’ye azaldığı belirlenmiştir. Ötektik+%1SPA çözeltisine kütlece %1 MWCNT eklendiğinde erime sıcaklığı $-8,5^\circ\text{C}$ ’ye, gizli ısı değeri ise $84,6 \text{ J/g}$ ’ye azalmıştır. Ötektik+%1SPA+%1 MWCNT çözeltisine NA ilave edildiğinde erime sıcaklığının $-11,5^\circ\text{C}$ ’ye ve gizli ısının $55,1 \text{ J/g}$ ’ye azaldığı saptanmıştır. Ötektik+%1SPA+%1MWCNT çözeltisinin MWCNT miktarı kütlece %1’den %3’e çıkarıldığında, erime sıcaklığının $-3,1^\circ\text{C}$ ’ye artarken, gizli ısı değerinin $71,6 \text{ J/g}$ ’ye azaldığı tespit edilmiştir. Ötektik+%1SPA+%3MWCNT çözeltisine NA ilave edildiğinde erime sıcaklığının $-10,0^\circ\text{C}$ ’ye, gizli ısı değerinin ise $57,2 \text{ J/g}$ ’ye azaldığı saptanmıştır. Ötektik+%1SPA çözeltisine kütlece %1 HNT eklendiğinde erime sıcaklığı $-9,2^\circ\text{C}$ ’ye ve gizli ısı değeri $87,5 \text{ J/g}$ ’ye azalmıştır. Bu çözeltiye NA eklendiğinde erime sıcaklığı $-13,3^\circ\text{C}$ ’ye ve gizli ısı değeri ise $46,7 \text{ J/g}$ ’ye düşmüştür. Ötektik+%1SPA+%1HNT çözeltisinin HNT miktarı %1’den %3’e artırıldığında erime sıcaklığının $-8,4^\circ\text{C}$ ’ye arttığı ve gizli ısı değerinin ise $67,5 \text{ J/g}$ ’ye azaldığı belirlenmiştir. NA ilave edildiğinde erime sıcaklığının $-9,8^\circ\text{C}$ ’ye azaldığı ve gizli ısı değerinin ise $94,9 \text{ J/g}$ ’ye arttığı saptanmıştır. MWCNT ve HNT’nin kütle oranının artmasıyla birlikte, gizli ısı değeri kademeli olarak azalmış, ancak hala gizli ısı değerlerinin yüksek seviyede olduğu gözlenmiştir. Gizli ısıdaki düşüşün sebebi, FDM’nin faz geçiş sıcaklığı sırasında çekirdekleştirici madde, MWCNT, HNT ve kıvamlaştırıcıda faz değişimi meydana gelmemesidir. Bundan dolayı; katkı maddeleri arttıkça, FDM’lerin entalpisi azalmaktadır.

Katkı maddelerinin kütle oranındaki artış ile gizli ısının azalması arasında çok belirgin bir doğrusal ilişki yoktur. Bunun nedeni, DSC ölçümlerinde yaklaşık 50 mm^3 hacminde alüminyum potaların kullanılması ve numunelerin kütlelerinin sadece yaklaşık 5-12 mg olmasıdır. Katkı maddeleri içeren kompozit FDM’ler hazırlanırken olabildiğince homojen bir şekilde dağıtılmış olmasına rağmen, mikro örnekleme, nanopartiküllerin gizli ısı üzerindeki homojenlik etkisini artırmaktadır (Wu vd. 2020).

4.4. KCl-H₂O Sisteminin DSC Analiz Sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan KCl-H₂O çözeltilerinin termal davranışları Netzsch marka DSC Polyma 214 model DSC kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen DSC eğrileri, Şekil 4.10’da sunulmuştur. DSC eğrilerinden elde edilen erime sıcaklıkları, Çizelge 4.6’da verilmiştir. DSC eğrileri incelendiğinde literatür ile uyumlu olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, ötektik çözelti ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM’lerin hazırlanmasına devam edilmemiştir.



Şekil 4.10. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan KCl-H₂O çözeltilerinin DSC eğrileri

Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan KCl-H₂O çözeltilerinin erime sıcaklığı değerleri

KCl-H ₂ O Çözeltisindeki KCl Konsantrasyonu (w/w)	Erime Sıcaklığı (°C)
%3	-5,5
%6	-5,8
%9	-4,0
%12	-4,4
%15	-2,5
%18	-1,4
%19	-2,0
%21	-2,3
%24	-2,8
%27	-2,5
%30	-3,2
%35	-1,4

4.5. LA-KA Sisteminin Analiz Sonuçları

4.5.1. LA-KA ikili ötektik kütle oranının teorik tahmini

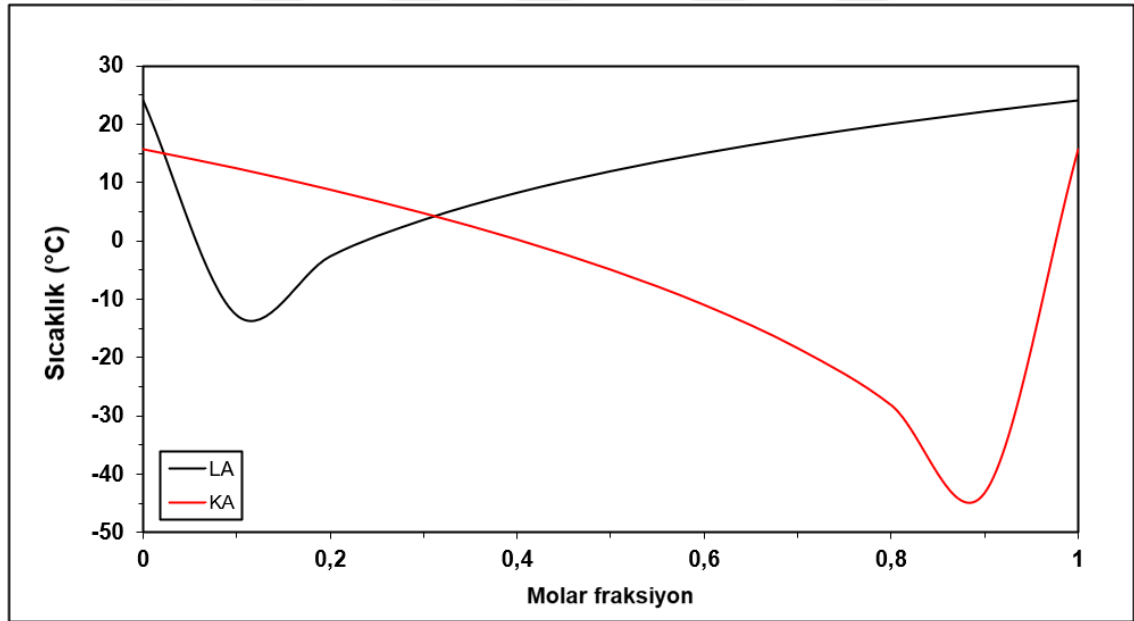
LA-KA ikili ötektik kütle oranının teorik tahmini için Eşitlik (4.1) kullanılarak molar fraksiyona karşı sıcaklık grafiği çizilmiştir. Eşitlik (4.1)'e göre, LA ve KA ikili ötektik sisteminin faz diyagramı, Şekil 4.11'de sunulmuştur. Grafikte üzerinde kesişen nokta, ötektik molar fraksiyonu göstermektedir.

$$T_m = \left[\frac{1}{T_i} - \frac{R \ln X_i}{H_i} \right]^{-1} \quad (4.1)$$

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \frac{X_i H_i}{T_i} \quad (4.2)$$

Burada, T_i , i bileşenin erime sıcaklığını; H_i , i bileşenin gizli ısısını; T_m , ötektik karışımlarının erime sıcaklığını; X_i , i bileşenin molar fraksiyonunu; R , gaz sabitini (8.314 J/K·mol) ve H_m , ötektik karışımlarının erime entalpisini (J/mol) ifade etmektedir.

LA'nın teorik erime sıcaklığı ve erime entalpisini 23,7°C ve 217,69 J/g, KA'nın teorik erime sıcaklığı ve erime entalpisini ise 15,78°C ve 149 J/g'dır (Yuan ve Yanghua, 2020).



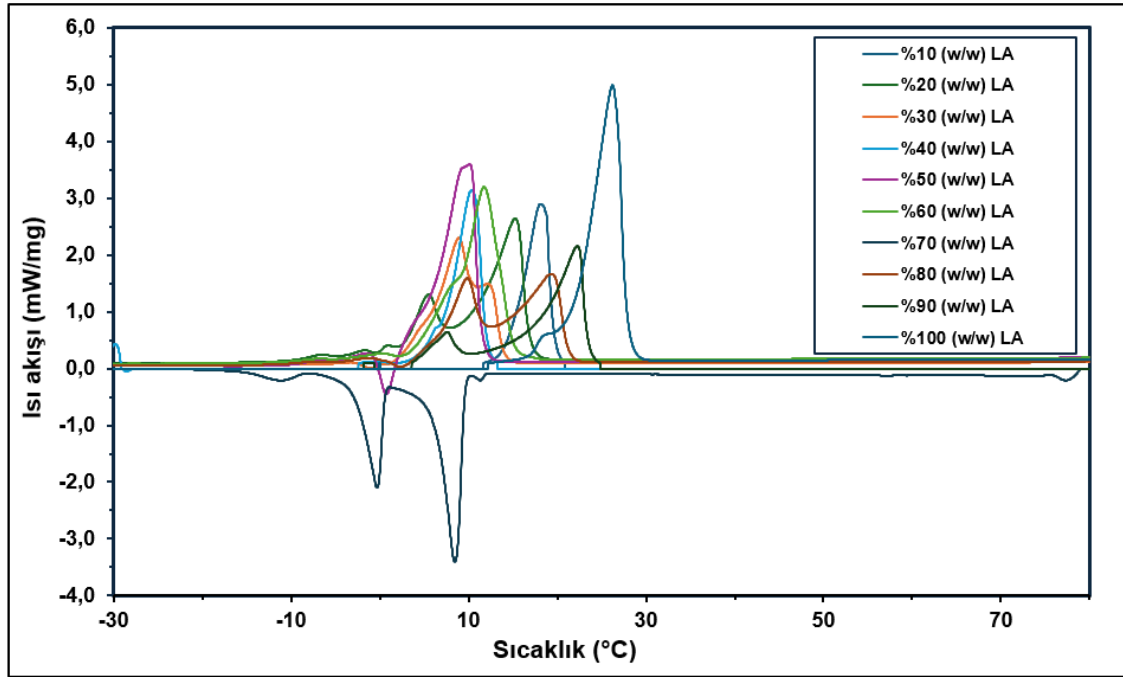
Şekil 4.11. LA-KA ikili ötektik sisteminin tahmini faz diyagramı

Şekil 4.11'de molar fraksiyon ile sıcaklık arasındaki ilişki gösterilmektedir. LA ve KA'nın erime sıcaklıklarının çakıştığı ötektik noktada, LA bileşenin molar fraksiyonunun %30 (kütlece %35,5) olduğu tespit edilmiştir. LA-KA karışımının bu

ötektik noktada erime entalpisi, Eşitlik (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, teorik olarak ötektik karışımın erime entalpisi 44,98 J/g olarak belirlenmiştir.

4.5.2. LA-KA çözeltilerinin DSC analizi

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan LA-KA çözeltilerinin termal davranışları DSC cihazı kullanılarak, 5°C/dk ısıtma hızında, -30°C ile +70°C aralığında ve azot atmosferinde incelenmiştir. İlk olarak ısıtma hızında ısıl işlem uygulanmış, ardından soğutma hızına geçilmeden önce 10 dakika bekleme süresi sağlanmıştır. Elde edilen DSC eğrileri, Şekil 4.12’de sunulmuş ve erime sıcaklıkları, Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan LA-KA çözeltilerinin DSC eğrileri

Çizelge 4.7. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan LA-KA çözeltilerinin erime sıcaklığı değerleri

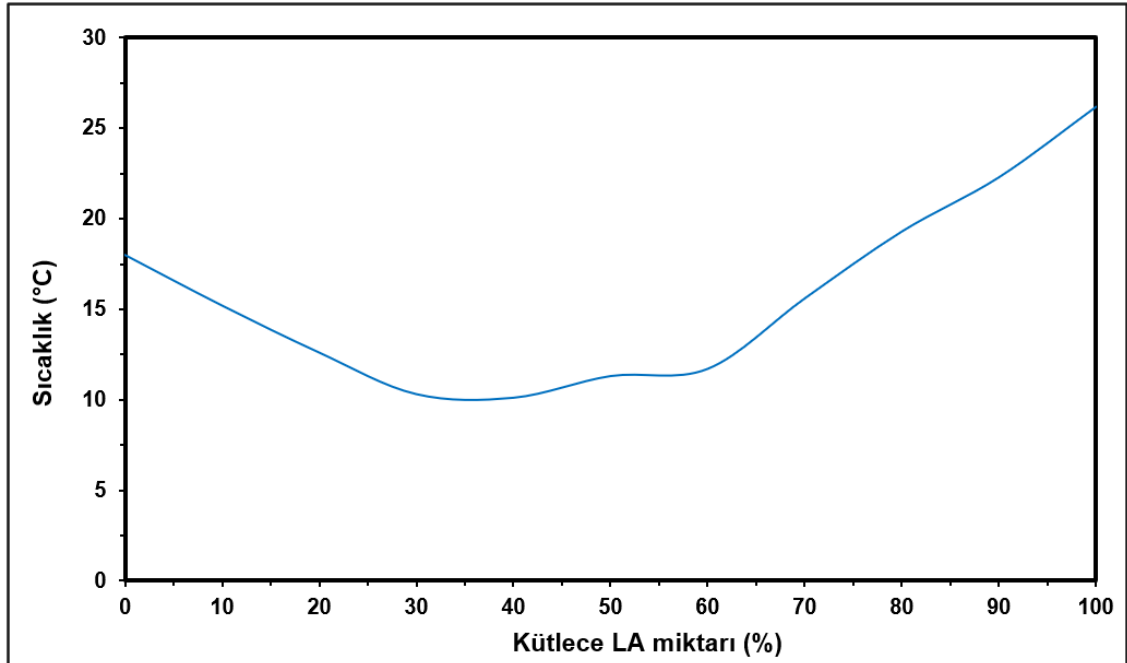
LA-KA Çözeltisindeki LA Konsantrasyonu (w/w)	Erime Sıcaklığı (°C)
%0	18,0
%10	15,2

Çizelge 4.7.'nin devamı

%20	12,6
%30	10,3
%40	10,1
%50	11,3
%60	11,7
%70	15,6
%80	19,3
%90	22,3
%100	26,2

4.5.3. LA-KA sisteminin deneysel faz diyagramı

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan LA-KA çözeltilerinin endotermik pik sıcaklıklarına karşılık gelen yüzde kütle oranları ile faz diyagramı çizilmiştir ve ötektik nokta belirlenmiştir. Faz diyagramı Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



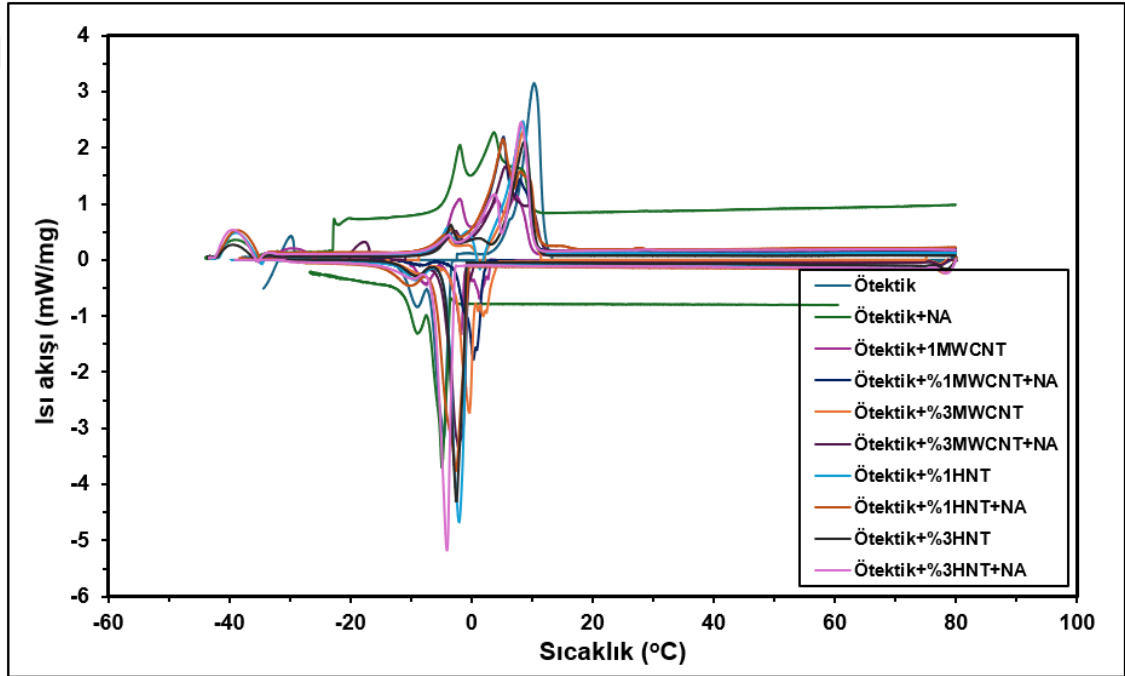
Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan LA-KA çözeltilerinin faz diyagramı

Şekil 4.13'te verilen faz diyagramını incelendiğinde, LA-KA ötektik noktasının kütlece %30 ve erime noktasının $10,3^{\circ}\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. LA-KA ikili ötektik kütle oranının teorik tahmini %35,5 olarak hesaplanırken, deneysel çalışmada ise %30 olduğu saptanmıştır.

Zuo ve ark. (2011) LA-KA ötektik noktasını kütlece %30 ve erime noktasını ise $6,52^{\circ}\text{C}$ olarak saptamışlardır. Yuan ve Yanghua (2020) ise LA-KA ötektik noktasını kütlece %36,3, erime noktasını ise $-0,21^{\circ}\text{C}$ olarak belirlemişlerdir.

4.5.4. LA-KA ötektik çözelti sisteminin ve farklı oranlarda katkı maddeleri içeren kompozit LA-KA ötektik çözelti sistemlerinin DSC analizi

Ötektik LA-KA çözeltisinin ve MWCNT ile HNT'lerin farklı kütle oranlarını içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri, Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14. Ötektik LA-KA çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin DSC eğrileri

Ötektik LA-KA çözeltisinin ve MWCNT ve HNT'lerin farklı kütle oranlarını içeren kompozit FDM'lerin erime sıcaklıkları, erime sıcaklığının gizli ısıları, donma sıcaklıkları, donma sıcaklığının gizli ısıları ve aşırı soğuma sıcaklıkları, Çizelge 4.8'de sunulmuştur. Aşırı soğuma sıcaklığı, erime sıcaklık değeri ile donma sıcaklık değerinin farkı alınarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. Ötektik LA-KA çözeltisinin ve farklı kütle oranlarında katkı maddeleri içeren kompozit FDM'lerin erime sıcaklığı, erime sıcaklığının gizli ısı, donma sıcaklığı, donma sıcaklığının gizli ısı ve aşırı soğuma sıcaklığı değerleri

Örnek	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Sıcaklığının Gizli Isısı (J/g)	Donma Sıcaklığı (°C)	Donma Sıcaklığının Gizli Isısı (J/g)	Aşırı Soğuma Sıcaklığı (°C)
Ötektik	10,3	135,6	-2,8	132,4	13,1
Ötektik+ NA	3,7	148,2	-4,9	127,7	8,6
Ötektik+%1 MWCNT	7,4	142,3	1,7	112,3	5,7
Ötektik+%1MWCNT+ NA	5,3	143,7	0,3	107,7	5,0
Ötektik+ %3 MWCNT	4,2	107,5	-0,4	120,2	4,6
Ötektik+%3 MWCNT+NA	-5,4	133,7	2,2	130,4	-7,6
Ötektik+ %1 HNT	-4,0	142,8	-2,1	138,2	-1,9
Ötektik+%1 HNT+ NA	-7,8	185,2	-2,6	170,9	-5,2
Ötektik+%3 HNT	-3,4	127,0	-2,5	124,6	-0,9
Ötektik+ %3HNT+ NA	-3,8	142,7	-4,1	138,2	0,3

Çizelge 4.8'deki veriler incelendiğinde, LA-KA ötektik çözeltisinin erime sıcaklığının 10,3°C, erime sıcaklığının gizli ısının 135,6 J/g, donma sıcaklığının -2,8°C ve donma sıcaklığının gizli ısının 132,4 J/g olduğu görülmektedir. Ötektik çözeltiye çekirdekleştirici ajan olarak NA eklendiğinde, erime sıcaklığı 3,7°C'ye, donma sıcaklığı -4,9°C'ye ve donma sıcaklığının gizli ısı 127,7 J/g'ye düşmektedir; erime sıcaklığının gizli ısı ise 148,2 J/g'ye arttığı tespit edilmiştir. Ötektik çözeltinin termal iletkenliğini artırmak amacıyla, kütlece %1 MWCNT ilave edildiğinde, erime sıcaklığı 7,4°C, erime sıcaklığının gizli ısı 142,3 J/g, donma sıcaklığı 1,7°C ve donma sıcaklığının gizli ısı 112,3 J/g olan ötektik+%1MWCNT çözeltisi elde edilmiştir. Ötektik+%1MWCNT

çözeltiye NA eklendiğinde ise, erime sıcaklığı $5,3^{\circ}\text{C}$ 'ye, donma sıcaklığı $0,3^{\circ}\text{C}$ 'ye ve donma sıcaklığının gizli ısı $107,7 \text{ J/g}$ 'ye düşerken, erime sıcaklığının gizli ısı $143,7 \text{ J/g}$ 'ye artmıştır. Ötektik+%1MWCNT çözeltisinin MWCNT miktarı %1'den %3'e çıkarılmasıyla, erime sıcaklığı $4,2^{\circ}\text{C}$ 'ye, donma sıcaklığı $-0,4^{\circ}\text{C}$ 'ye ve erime sıcaklığının gizli ısı $107,5 \text{ J/g}$ 'ye düşerken, donma sıcaklığının gizli ısı $120,2 \text{ J/g}$ 'ye yükselmiştir. Bu çözeltiye NA eklendiğinde ise, erime sıcaklığı $-5,4^{\circ}\text{C}$, donma sıcaklığı $2,2^{\circ}\text{C}$, erime sıcaklığının gizli ısı $133,7 \text{ J/g}$ ve donma sıcaklığının gizli ısı $130,4 \text{ J/g}$ olarak belirlenmiştir. Ötektik çözeltiye %1 HNT ilave edildiğinde, erime sıcaklığı $-4,0^{\circ}\text{C}$ 'ye düşerken, donma sıcaklığı $-2,1^{\circ}\text{C}$ 'ye; erime sıcaklığının gizli ısı $142,8 \text{ J/g}$ 'ye ve donma sıcaklığının gizli ısı $138,2 \text{ J/g}$ 'ye yükselmiştir. Ötektik+%1HNT çözeltisine NA eklendiğinde, erime sıcaklığı $-7,8^{\circ}\text{C}$ 'ye ve donma sıcaklığı $-2,6^{\circ}\text{C}$ 'ye düşerken, erime sıcaklığının gizli ısı $185,2 \text{ J/g}$ 'ye ve donma sıcaklığının gizli ısı ise $170,9 \text{ J/g}$ 'ye yükselmiştir. Ötektik+%1HNT çözeltisinin HNT miktarı %3'e çıkarılmasıyla, ötektik+%3MWCNT çözeltisinin erime sıcaklığı $-3,4^{\circ}\text{C}$, erime sıcaklığının gizli ısı $127,0 \text{ J/g}$, donma sıcaklığı $-2,5^{\circ}\text{C}$ ve donma sıcaklığının gizli ısı $124,6 \text{ J/g}$ olarak tespit edilmiştir. Bu çözeltiye NA ilave edildiğinde ise, erime sıcaklığı $-3,8^{\circ}\text{C}$ 'ye, donma sıcaklığı $-4,1^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmüş; erime gizli ısı $142,7 \text{ J/g}$ 'ye, donma gizli ısı ise $138,2 \text{ J/g}$ 'ye yükselmiştir.

NA, çözeltide kristalleşmeyi teşvik eder ve çekirdeklenme noktalarının artmasıyla kristal oluşumunu hızlandırır. Bu durum, erime ve donma sıcaklıklarının değişmesine neden olur. Ayrıca, NA'nın varlığı termal iletkenliği artırarak gizli ısının artmasına yol açar. Gizli ısının artması, çözeltinin daha fazla enerji depolayabileceği anlamına gelir. MWCNT'ler, yüksek termal iletkenlik özellikleriyle bilinir. Çözeltiye MWCNT eklenmesi, çözeltinin termal iletkenliğini artırarak ısı transferini iyileştirir ve bu da erime ve donma sıcaklıklarının değişmesine neden olur. HNT ise, çözeltinin kristal yapısını etkileyebilir. Kristal yapısındaki bu değişiklik, faz geçiş sıcaklıklarının ve gizli ısının değişmesine yol açar. Her bir katkı maddesi, çözeltinin fiziksel ve kimyasal yapısını etkileyerek faz geçiş sıcaklıkları ve gizli ısı üzerinde farklı etkiler oluşturur. Ayrıca, katkı maddelerinin konsantrasyonları da bu etkilerin büyüklüğünü belirleyebilir. NA, MWCNT ve HNT'nin birlikte kullanılması, her birinin tek başına yaptığı etkilerin birleşimine yol açabilir. Bu sinerjik etki, termal özelliklerde daha belirgin değişiklikler yapabilir (Rathod ve Baerjee, 2013; Rathod, 2018).

Aşırı soğuma sıcaklığı, FDM uygulamalarında önemli olduğu için tespit edilmesi gereken önemli bir parametredir. Donma sürecinin stabilitesini gösterir ve daha düşük aşırı soğuma sıcaklığı, malzemenin daha stabil bir donma sıcaklığına sahip olduğunu belirtir. LA-KA ötektik çözeltisinin ve farklı katkı maddeleri içeren örneklerin aşırı soğuma sıcaklıkları, Çizelge 4.8'de verilmiştir. Katkı maddesi içermeyen, kütlece %30 LA içeren ötektik çözeltisinin aşırı soğuma sıcaklığı yaklaşık olarak $13,1^{\circ}\text{C}$ 'dir. Ötektik çözeltiye NA eklendiğinde bu sıcaklık $8,6^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmektedir. Ayrıca, ötektik çözeltiye kütlece %1 ve %3 MWCNT ilave edildiğinde ise aşırı soğuma sıcaklıkları sırasıyla $5,7^{\circ}\text{C}$ ve $4,6^{\circ}\text{C}$ 'ye azalmaktadır. Bu sonuçlar, MWCNT'lerin belirli bir dereceye kadar çekirdekleştirici ajan olarak rol oynayabileceğini göstermektedir. MWCNT'lerin büyük

spesifik yüzey alanları, FDM'ler için daha fazla çekirdeklenme noktası sağlayabilir, üniform olmayan çekirdeklenme sürecini teşvik edebilir ve aşırı soğuma sıcaklığını azaltma etkisini elde etmek için çekirdeklenmenin potansiyel engellerini azaltabilir. Ötektik+%1MWCNT çözeltisine NA ilave edildiğinde, aşırı soğuma sıcaklığı 5,0°C'ye düşerken, ötektik+%3MWCNT çözeltisine NA eklendiğinde ise aşırı soğuma sıcaklığı -7,6°C olarak ölçülmüştür. Ayrıca, ötektik çözeltiye kütlece %1 ve %3 HNT ilave edildiğinde aşırı soğuma sıcaklıkları sırasıyla -1,9°C ve -0,9°C'ye düşmektedir. Ötektik+%1 HNT ve ötektik+%3 HNT çözeltilerine NA eklendiğinde ise aşırı soğuma sıcaklıkları sırasıyla -5,2°C ve 0,3°C olarak tespit edilmiştir.

Çekirdekleştirici madde ile birlikte kütlece %1 ve %3 oranlarında MWCNT veya HNT kullanıldığında, aşırı soğuma sıcaklığı ötektik çözeltinin aşırı soğuma sıcaklığına göre daha düşük olmaktadır. Ayrıca, MWCNT ve HNT katkı maddelerinin miktarları kütlece %1'den %3'e çıkarıldığında, aşırı soğuma sıcaklıklarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, eklenen maddelerin FDM'nin çekirdekleşme süreçlerini hızlandırdığı ve daha düşük bir sıcaklık farkıyla katılaşmasına yol açtığını göstermektedir. Sonuç olarak, katkı maddelerinin miktarındaki artış, FDM'nin aşırı soğuma eğilimini azaltarak daha stabil ve kontrollü bir faz geçişi sağlamaktadır.

Kim ve Lee (2019), çalışmalarında çekirdekleştirici ajanların ötektik FDM'lerin erime ve donma özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Özellikle farklı çekirdekleştirici ajanların FDM'lerin aşırı soğuma sıcaklıklarını nasıl değiştirdiği ve bu değişikliklerin malzeme performansını nasıl etkilediği araştırmışlardır. Çekirdekleştirici ajanlar olarak CaCl_2 , Ca(OH)_2 vb. kullanılmıştır. Sonuçlara bakıldığında kullanılan çekirdekleştirici ajanların FDM'lerin aşırı soğuma sıcaklıklarını önemli ölçüde azalttığını bulunmuştur.

Ramaraj ve Kottala (2023), orta sıcaklıktaki termal enerji depolama sistemleri için yeni bir kompozit faz değişim malzemesi geliştirmiştir. Bu malzeme, LiNO_3 ve NaCl 'den oluşan ikili ötektik FDM kullanılarak hazırlanmış ve destekleyici olarak aktif biyokömür ve termal iletkenliği artırmak için MWCNT eklenmiştir. Aktif biyokömür ve MWCNT'nin kullanılması sonucunda, FDM'nin gizli ısı değerinde bir düşüş olduğu belirlenmiş, termal iletkenliğin ise belirgin şekilde iyileştiği tespit edilmiştir.

Tang vd. (2016), miristik-stearik asit ikili ötektik sistemini teorik hesaplamalara dayanarak hazırlamışlardır. Ötektik sisteminin termal iletkenliğini artırmak amacıyla, CNT kullanılmış ve CNT'nin, miristik-stearik asit ötektik sisteminin termal iletkenliği üzerindeki etkileri deneysel olarak incelenmiştir. DSC sonuçları incelendiğinde FDM'lerin aşırı soğuma sıcaklıklarının CNT içeriğinin artmasıyla belirgin şekilde azaldığı saptanmıştır.

5. SONUÇLAR

Soğuk depolama ve taşıma sıcaklıklarına sahip ürünler için elverişli özelliklere sahip kompozit faz değişim malzemeleri başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

Kütlece %20 AA kullanılarak sentezlenen SPA polimerinin şişme oranının kütlece %30 AA ve kütlece %40 AA kullanılarak sentezlenen SPA'lardan daha büyük olduğu saptanmış ve % şişme değerleri sırasıyla 3954, 3680 ve 3541 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kütlece %40 AA ile sentezlenen SPA polimerinin termal kararlılığı kütlece %20 ve kütlece %30 AA ile hazırlanan SPA'lardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kütlece %20, %30 ve %40 AA ile hazırlanan SPA'ların bozunma sıcaklıkları sırasıyla 414,6, 418,3 ve 427,4°C olarak saptanmıştır.

NaCl-H₂O ötektik çözelti sistemi için en düşük erime sıcaklığı -17,3°C ile ötektik+%1SPA+%3HNT+NA kompozit FDM'de saptanmıştır. En yüksek gizli ısı değerleri ötektik+%1SPA, ötektik+%1SPA+NA, ötektik+%1SPA+%1MWCNT ve ötektik+%1SPA+%1MWCNT+NA kompozit FDM'lerde sırasıyla 199,3 J/g, 200,1 J/g, 199,1 J/g ve 195,9 J/g olarak tespit edilmiştir. En yüksek gizli ısı değerine (200,1 J/g) sahip ötektik+%1SPA+NA kompozit FDM'nin erime sıcaklığı -16,6°C olarak belirlenmiştir.

MgCl₂.6H₂O-H₂O ötektik çözelti sistemi için 94,9 J/g ile en yüksek gizli ısı değerine sahip kompozit FDM, ötektik+%1SPA+%3HNT+NA olarak tespit edilmiş olup, bu kompozit FDM'nin erime sıcaklığı -9,8°C olarak bulunmuştur. En düşük erime sıcaklığı -13,3°C olarak ötektik+%1SPA+%1HNT+NA kompozit FDM sistemi için belirlenmiş olup, bu kompozit FDM'nin gizli ısı değeri ise 46,7 J/g olarak saptanmıştır.

LA-KA ötektik çözelti sistemi için -7,8°C ile en düşük erime sıcaklığına sahip FDM, ötektik+%1HNT+NA kompozit FDM olarak belirlenirken, en düşük donma sıcaklığı ise -4,9°C ile ötektik+NA kompozit FDM için saptanmıştır. Erime sıcaklığı ve donma sıcaklığındaki en yüksek gizli ısı değerleri sırasıyla 185,2 J/g ve 170,9 J/g olarak ötektik+%1HNT+NA kompozit FDM için belirlenmiş ve bu FDM'nin aşırı soğuma sıcaklığı -5,2°C olarak tespit edilmiştir. En düşük aşırı soğuma sıcaklığı ötektik+%3HNT+NA kompozit FDM için 0,3°C olarak saptanmıştır.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında geliştirilen kompozit FDM'lerin, soğuk depolama ve taşıma uygulamalarında, ürünlerin güvenli ve etkili bir şekilde saklanması ve taşınmasını sağlayabilme ve lojistik süreçlerin verimliliğini artırarak, ürün kayıplarını ve kalite sorunlarını azaltabilme potansiyeline sahip oldukları gösterilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Akeiber, H., Nejat, P., Majid, M. Z. A., Wahid, M. A., Jomehzadeh, F., Famileh, I. Z., Calautit, J. K., Hughes, B. R., and Zaki, S. A. (2016). A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 1470-1497.
- Alva, G., Lin, Y., and Fang, G. (2018). An overview of thermal energy storage systems. *Energy*, 144, 341-378.
- Ban, I., Markuš, S., Gyergyek, S., Drofenik, M., Korenak, J., Helix-Nielsen, C., and Petrinić, I. (2019). Synthesis of poly-sodium-acrylate (PSA)-coated magnetic nanoparticles for use in forward osmosis draw solutions. *Nanomaterials*, 9(9), 1238.
- Beaupere, N., Soupremanien, U., and Zalewski, L. (2018). Nucleation triggering methods in supercooled phase change materials (PCM), a review. *Thermochimica Acta*, 670, 184-201.
- Chen, S., Liu, Z., and Liu, X. (2018). Thermal properties and thermal reliability of, NaCl-KCl eutectic salt mixtures with nucleating agents for high-temperature latent heat storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, 462-469. doi:10.1016/j.solmat.2017.09.024.
- Din, I., and Rosen, M. A. (2011). *Thermal energy storage: systems and applications*. John Wiley & Sons.
- Dixit, P., Reddy, V. J., Parvate, S., Balwani, A., Singh, J., Maiti, T. K., Dasari, A., and Chattopadhyay, S. (2022). Salt hydrate phase change materials: Current state of art and the road ahead. *Journal of Energy Storage*, 51, 104360.
- Fang, M., Zhang, X., Ji, J., Hua, W., Zhao, Y., and Liang, J. (2022). Optimal selection of thickeners for the phase change material of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-12.
- Fukai, J., Hamada, Y., Morozumi, Y., and Miyatake, O. (2002). Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(24), 4781-4792.
- H Abedin, A. and A Rosen, M. (2011). A critical review of thermochemical energy storage systems. *The Open Renewable Energy Journal*, 4(1), 42-46.
- Haryanto, Kim, S., Kim, J. H., Kim, J. O., Ku, S., Cho, H., Han, D. H., and Huh, P. (2014). Fabrication of poly (ethylene oxide) hydrogels for wound dressing application using E-beam. *Macromolecular Research*, 22, 131-138.
- Hyman, L. B. (2011). *Sustainable Thermal Storage Systems: Planning, Design, and Operations*. CRC Press.
- Jiang, Y., Liu, M., and Sun, Y. (2019). Review on the development of high temperature phase change material composites for solar thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 203, 110164.

- Kim, H. And Lee, J. (2019). The effects of nucleating agents on the melting and freezing properties of eutectic FDMs. *Journal of Materials Science*, 54(3), 1234-1245.
- Konstantinidis, C. V. (2010). *Integration of thermal energy storage in buildings* (Doctoral dissertation).
- Kuznik, F., David, D., Johannes, K., and Roux, J. J. (2011). A review on phase change materials integrated in building walls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 379-391.
- Lee, M., Hong, J., Seo, D. H., Nam, D. H., Nam, K. T., Kang, K., and Park, C. B. (2013). Redox cofactor from biological energy transduction as molecularly tunable energy-storage compound. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(32), 8322-8328.
- Lefebvre, D., and Tezel, F. H. (2017). A review of energy storage technologies with a focus on adsorption thermal energy storage processes for heating applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 116-125.
- Li, C., Peng, M., Xie, B., Li, Y., and Li, M. (2024). Novel phase change cold energy storage materials for refrigerated transportation of fruits. *Renewable Energy*, 220, 119583.
- Li, G., Hwang, Y., Radermacher, R., and Chun, H. H. (2013). Review of cold storage materials for subzero applications. *Energy*, 51, 1-17.
- Liu, Y., Li, M., Ma, X., Zhang, Y., Wang, Y., Li, G., Thang, R., Zhang, S., Zhao, H., and Zhu, Y. Surfactant hydrophilic modification of expanded graphite to fabricate water-based composite phase change material with high latent heat for cold energy storage. Available at SSRN 4829822.
- Lu, Z., Wang, S., Ying, H., Liu, B., Jia, W., Xie, J., and Sun, Y. (2024). Preparation and thermal properties of eutectic phase change materials (EPCMs) with nanographite addition for cold thermal energy storage. *Energy*, 290, 130148.
- Ma, X., Wei, R., Cheng, J., Cai, J., and Zhou, J. (2011). Synthesis and characterization of pectin/poly (sodium acrylate) hydrogels. *Carbohydrate polymers*, 86(1), 313-319.
- Man, X., Lu, H., Xu, Q., Wang, C., and Ling, Z. (2023). Review on the thermal property enhancement of inorganic salt hydrate phase change materials. *Journal of Energy Storage*, 72, 108699.
- Mei, D., Zhang, B., Liu, R., Zhang, H., and Liu, J. (2011). Preparation of stearic acid/halloysite nanotube composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *International Journal of Energy Research*, 35(9), 828-834.
- Mohamed, S. A., Al-Sulaiman, F. A., Ibrahim, N. I., Zahir, M. H., Al-Ahmed, A., Saidur, R., Yılbaş, B. S., and Sahin, A. Z. (2017). A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1072-1089.
- N'tsoukpoe, K. E., Liu, H., Le Pierres, N., and Luo, L. (2009). A review on long-term sorption solar energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2385-2396.

- Nazir, H., Batool, M., Osorio, F. J. B., Isaza-Ruiz, M., Xu, X., Vignarooban, K., Phelan, P., Inamuddin, and Kannan, A. M. (2019). Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 129, 491-523.
- Oró, E., De Gracia, A., Castell, A., Farid, M. M., and Cabeza, L. F. (2012). Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications. *Applied Energy*, 99, 513-533.
- Pasarkar, N. P., Yadav, M., and Mahanwar, P. A. (2023). A review on the micro-encapsulation of phase change materials: classification, study of synthesis technique and their applications. *Journal of Polymer Research*, 30(1), 13.
- Pielichowska, K., and Pielichowski, K. (2014). Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 65, 67-123.
- Ramaraj, B. K., and Kottala, R. K. (2023). Preparation and characterisation of binary eutectic phase change material/activated porous bio char/multi walled carbon nano tubes as composite phase change material. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 31(1), 75-89.
- Rathod, M. K. (2018). *Thermal stability of phase change material*. IntechOpen.
- Rathod, M. K., and Banerjee, J. (2013). Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 18, 246-258.
- Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R., and Buddhi, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 13(2), 318-345.
- Sharma, A., Won, L. D., Buddhi, D., and Park, J. U. (2005). Numerical heat transfer studies of the fatty acids for different heat exchanger materials on the performance of a latent heat storage system. *Renewable Energy*, 30(14), 2179-2187.
- Shchukina, E. & Graham, M. and Zheng, Z. Shchukin, D. (2018). Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems. *Chemical Society Reviews*, 47;4156.
- Simonsen, G., Ravotti, R., O'Neill, P., and Stamatiou, A. (2023). Biobased phase change materials in energy storage and thermal management technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 184, 113546.
- Su, H., Lin, P., Li, D., and Chen, Y. (2024). Reduced graphene oxide/cellulose sodium aerogel-supported eutectic phase change material gel demonstrating superior energy conversion and storage capacity toward high-performance personal thermal management. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(3), 3334-3347.
- Su, W., Darkwa, J., and Kokogiannakis, G. (2015). Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 373-391.
- Tang, Y., Alva, G., Huang, X., Su, D., Liu, L., and Fang, G. (2016). Thermal properties and morphologies of MA–SA eutectics/CNTs as composite PCMs in thermal energy storage. *Energy and Buildings*, 127, 603-610.

- Thakkar, J., Annavajjala, S. B., Kosny, J., and Sobkowicz, M. J. (2024). Stabilizing a low temperature phase change material based on Glaubers salt. *Journal of Energy Storage*, 91, 111936.
- Ugur, B. (2013). *Thermal energy storage in adsorbent beds* (Doctoral dissertation, Université d'Ottawa/University of Ottawa).
- Wu, T., Xie, N., Niu, J., Luo, J., Gao, X., and Zhang, Z. (2020). Preparation of a low-temperature nanofluid phase change material: $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ eutectic salt solution system with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). *International Journal of Refrigeration*, 113, 136-144.
- Xu, J., Wang, R. Z., and Li, Y. (2014). A review of available technologies for seasonal thermal energy storage. *Solar Energy*, 103, 610-638.
- Yadav, A., Singh, J., Reddy, V. J., and Chattopadhyay, S. (2024). A novel approach to control the temperature of chocolate in a packaging box using ultrasound-assisted nanoencapsulated eutectic phase change materials powder. *Powder Technology*, 435, 119375.
- Yan, T., Wang, R. Z., Li, T. X., Wang, L. W., and Fred, I. T. (2015). A review of promising candidate reactions for chemical heat storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 13-31.
- Yuan, L. I. U., and Yanghua, C. H. E. N. (2020). Preparation and properties of lauryl alcohol-caprylic acid eutectics/activated charcoal composites as shape-stabilized phase change materials for cold energy storage. *Materials Science*, 26(3), 300-307.
- Yuan, Y., Zhang, N., Tao, W., Cao, X., and He, Y. (2014). Fatty acids as phase change materials: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 482-498.
- Zare, M., and Mikkonen, K. S. (2023). Phase change materials for life science applications. *Advanced Functional Materials*, 33(12), 2213455.
- Zhang, N., Yuan, Y., Yuan, Y., Cao, X., and Yang, X. (2014). Effect of carbon nanotubes on the thermal behavior of palmitic–stearic acid eutectic mixtures as phase change materials for energy storage. *Solar Energy*, 110, 64-70.
- Zhang, S., Zhang, X., Xu, X., and Zhao, Y. (2020). Preparation and properties of decyl–myristyl alcohol/expanded graphite low temperature composite phase change material. *Phase Transitions*, 93(5), 491-503.
- Zhao, Y., Zhang, X., Xu, X., and Zhang, S. (2020). Development of composite phase change cold storage material and its application in vaccine cold storage equipment. *Journal of Energy Storage*, 30, 101455.
- Zhao, Y., Zhang, X., Xu, X., and Zhang, S. (2021). Development, characterization and modification study of eutectic fatty alcohol for cold energy storage application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 146, 1133-1147.
- Zheng, Y., Li, P., Zhang, J., and Wang, A. (2007). Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly (sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites. *European Polymer Journal*, 43(5), 1691-1698.

Zuo, J., Li, W., and Weng, L. (2011). Thermal performance of caprylic acid/1-dodecanol eutectic mixture as phase change material (PCM). *Energy and buildings*, 43(1), 207-210.



ÖZGEÇMİŞ

HÜLYA GÜZEL

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2020-2024	Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A. B. D., Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2016-2020	Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

AR-GE PROJE SORUMLUSU	MYK KİMYA ANONİM ŞİRKETİ
2022-2023	
AR-GE PROJE SORUMLUSU	ERDENİZ KİMYEVİ TEMİZLİK MADDELERİ
SORUMLU TEKNİK ELEMAN	KOZMETİK TİCARET SANAYİ LİMİTED ŞİRKETİ
2024-	