T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOPARTİKÜL KATKILI PARAFİNİN ISIL PERFORMANSININ DENEYSEL ANALİZİ

Nergiz ÜLKER

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR vi
1.GİRİŞ 1
1.1. Termal Enerji Depolama 2
1.1.1. Duyulur Isı Depolama Yöntemi 6
1.1.2. Termokimyasal Isı Depolama Yöntemi 7
1.1.3. Gizli Isı Depolama Yöntemi 8
1.2. Faz Değiştiren Maddeler 11
1.2.1. Termodinamik Özellikler 11
1.2.2. Fiziksel Özellikler 12
1.2.3.Kimyasal Özellikler 12
1.2.4.Ekonomik Özellikler 12
1.3. Faz Değiştiren Maddelerin Kullanım Alanları 13
1.4. Faz Değiştiren Maddelerin Sınıflandırılması 13
1.4.1. Parafinler 14
1.4.2. Yağ Asitleri 17
1.4.3.Tuz Hidratları 18
1.5. Ötektik Karışımlar 19
1.6. Metal ve Alaşımları 20
1.7. Faz Değiştiren Maddelerin Termal Özelliklerinin Geliştirilmesi 20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 23
2.1. Deneysel Çalışmalar 23
2.2. Sayısal Çalışmalar 42
3. MATERYAL ve YÖNTEM 46
3.1. Materyal 46
3.2.Yöntem 47
3.2.1. FDM-Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Hazırlanması 47
3.2.2. Deney Düzeneğinin Kurulumu 50
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 52
3.2.4. Termal İletkenlik Ölçümü 53
3.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 54
3.2.6. Termogravimetrik Analiz (TGA) 55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 57
4.1. SEM Analizi 57
4.2. Erime/Donma Sürecinin İncelenmesi 60
4.3. Termal İletkenlik Ölçümü 67
4.4. DSC Analizi 70
4.5. TGA Analizi 78
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 82
5.1. Sonuçlar 82
5.2. Öneriler 85
KAYNAKLAR 86

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOPARTİKÜL KATKILI PARAFİNİN ISIL PERFORMANSININ DENEYSEL ANALİZİ

Nergiz ÜLKER

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüsamettin BULUT
Yıl:2021, Sayfa:92

Gelişmekte olan sanayi, ekonomi ve teknoloji ile birlikte artan enerji talebi daha fazla fosil yakıtın kullanılmasına yol açmaktadır. Fakat bu durum atmosferdeki CO_2 seviyesini arttırmakta ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Termal enerji depolama sistemleri, enerji arz ve talep arasındaki uyuşmazlığı yok ederek yanan yakıt ihtiyacını azaltmaktadır. Böylece hem çevresel hem de ekonomik açıdan fayda sağlamaktadır. Gizli ısı depolayan madde olan faz değiştiren maddeler (FDM) termal enerji rezervuarı olarak sıkça kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışmada FDM olarak yaygın kullanılan parafinin (PW) termal özelliklerinin geliştirilmesi için ısıl iletkenlik değeri yüksek olan metaloksit nanopartiküller kullanılarak nanopartikül katkılı malzemeler hazırlanmış ve termal özellikleri incelenmiştir. Ağırlıkça %2.5 kütle oranında Al_2O_3, ZnO, MgO, SiO_2, Fe_2O_3, Cu_2O ve grafen (GN) olmak üzere 7 farklı nanopartikül türü ve bu nanopartiküllerin parafin içinde homojen dağılımını sağlayabilmek amacıyla oleik asit (OA) kullanılarak OA'lı ve OA'sız 2 seri halinde nanopartikül katkılı parafin numuneleri hazırlanmıştır. Böylece hem 7 farklı nanopartikül türünün hem de nanopartiküllerin parafin içindeki homojenliğinin termal özellikler üzerindeki etkisi araştırılarak karşılaştırılmıştır. SEM, DSC, TGA analizleri yapılarak termal iletkenlik ölçümleri alınmış ve şarj/deşarj döngüleri incelenmiştir. Sonuç olarak nanopartikül katkılı tüm numunelerin termal iletkenlik değeri PW'ye göre arttırıldığı tespit edilmiştir. DSC analizi ile erime sıcaklığı ve donma başlangıç sıcaklıklarının azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca katılaşma gizli ısı değerlerinin arttığı fakat bazı numuneler için erime gizli ısı değerlerinin azaldığı görülmüştür. TGA analizi ile tüm numunelerin termal stabilitelerinin PW'ye göre iyileştirildiği tespit edilmiştir. Şarj/deşarj döngülerinde ise erime sürelerinin azaldığı, donma başlangıç sürelerinin ise arttığı görülmüştür. Öte yandan OA katkılı tüm numunelerin OA'sız numunelere göre daha iyi termal özelliklere sahip olduğu ortaya konmuş ve homojenliğin termal özellikler üzerindeki olumlu etkisi kanıtlanmıştır. 7 farklı nanopartikül türü içinde termal özellik ve davranış bakımından en iyi gelişme Cu_2O, Fe_2O_3 ve GN nanopartikül katkılı numunelerde görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Gizli Enerji Depolama, Parafin, Nanopartikül, Termal Özellikler.

ABSTRACT

MSc Thesis

EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THERMAL PERFORMANCE OF NANOPARTICLE ENHANCED PARAFFIN

Nergiz ÜLKER

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hüsamettin BULUT
Year:2021, Page:92

Increasing energy demand with developing industry, economy and technology leads to the use of more fossil fuels. However, this situation increases the CO2 level in the atmosphere and causes global warming. Thermal energy storage systems reduce the need for burning fuel by eliminating the mismatch between energy supply and demand. Thus, it provides benefits both environmentally and economically. Phase change materials (FDM), which are latent heat storage materials, are frequently used as thermal energy reservoirs. In this study, nanoparticle doped materials were prepared by using metaloxide nanoparticles with high thermal conductivity in order to improve the thermal properties of paraffin (PW), which is widely used as FDM, and its thermal properties were investigated. 7 different types of nanoparticles, including Al2O3, ZnO, MgO, SiO2, Fe2O3, Cu2O and graphene (GN) at a weight ratio of 2.5% by weight, and oleic acid (OA) in order to ensure the homogeneous distribution of these nanoparticles in paraffin, 2 with and without OA. Paraffin samples containing nanoparticles were prepared in series. Thus, the effects of both 7 different nanoparticle types and the homogeneity of nanoparticles in paraffin on thermal properties were investigated and compared. SEM, DSC, TGA analyzes were made and thermal conductivity measurements were taken and charge/discharge cycles were examined. As a result, it was determined that the thermal conductivity value of all nanoparticle-doped samples was increased compared to PW. With DSC analysis, it was determined that the melting temperature and freezing onset temperatures decreased. In addition, it was observed that the latent heat of solidification increased, but the latent heat of melting decreased for some samples. With TGA analysis, it was determined that the thermal stability of all samples was improved compared to PW. In charge/discharge cycles, it was observed that the melting times decreased and the freezing onset times increased. On the other hand, it has been demonstrated that all OA-added samples have better thermal properties than the OA-free samples, and the positive effect of homogeneity on thermal properties has been proven. Among the 7 different nanoparticle types, the best improvement in thermal properties and behavior was seen in Cu2O, Fe2O3 and GN nanoparticle doped samples.

KEY WORDS: Latent Heat Storage, Paraffin, Nanoparticles, Thermal Properties

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen, sabır ve anlayışıyla beni yönlendiren danışmanım Harran Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Hüsamettin BULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmamın tamamlanmasında önemli katkıları olan Arş. Gör. Yunus DEMİRTAŞ ve Arş. Gör. Gökhan DEMİRCAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma HRÜ Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 19261 no'lu proje ile desteklenmiştir. Çalışmamın tamamlanabilmesi için verdiği maddi destekten dolayı HÜBAK birimine teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen babam AbdulVahap ÜLKER ve annem Ayhan ÜLKER'e gönülden teşekkür ediyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Isı Depolama Yöntemleri 4
Şekil 1.2. Termal Enerji Depolama Sistemlerinin Genel Bileşenleri 5
Şekil 2.1. Faz Değiştiren Maddeler 14
Şekil 2.2. Parafin 15
Şekil 3.1. Çalışmada Kullanılan Parafin ve Nanopartiküller 46
Şekil 3.2. Karıştırma Yöntemi ve Kullanılan Karıştırıcılar 48
Şekil 3.3. Numunelerin Hazırlık Aşamaları 50
Şekil 3.4. Deney Düzeneğinin Şematik Görünümü 51
Şekil 3.5. Deney Düzeneği 51
Şekil 3.6. SEM Cihazı 53
Şekil 3.7. Termal İletkenlik Ölçüm Cihazı 54
Şekil 3.8. DSC Cihazı 55
Şekil 3.9. TGA cihazı 56
Şekil 4.1. Nanopartikül Katkılı Parafin Numuneleri 58
Şekil 4.2. SEM Görüntüleri 59
Şekil 4.3. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Erime Eğrileri 62
Şekil 4.4. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Donma Eğrileri 63
Şekil 4.5. Nanopartikül Katkılı OA'sız Prafinin Erime Eğrileri 64
Şekil 4.6. Nanopartikül Katkılı OA'sız Parafinin Donma Eğrileri 64
Şekil 4.7. Nanopartikül Katkılı OA'lı Parafinin Erime Eğrileri 65
Şekil 4.8. Nanopartikül Katkılı OA'lı Parafinin Donma Eğrileri 65
Şekil 4.9. Termal İletkenlik Değerleri 70
Şekil 4.10. Al_2O_3 Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 71
Şekil 4.11. ZnO Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 72
Şekil 4.12. MgO Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 72
Şekil 4.13. SiO_2 Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 72
Şekil 4.14. Fe_2O_3 Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 73
Şekil 4.15. Cu_2O Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 73
Şekil 4.16. GN Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 73
Şekil 4.17. OA'sız Nanopartikül Katkılı Malzemelerin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 74
Şekil 4.18. OA'lı Nanopartikül Katkılı Malzemelerin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma 74
Şekil 4.19. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin TGA Eğrileri 79
Şekil 4.20. Nanopartikül Katkılı OA'sız Parafinin TGA Eğrileri 80
Şekil 4.21. Nanopartikül Katkılı OA'lı Parafinin TGA Eğrileri 80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Hidrokarbonların Özellikleri 16
Çizelge 2.2. Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri 18
Çizelge 2.3. Faz Değiştiren Madde Olarak Kullanılabilen Bazı Tuz Hidratları 19
Çizelge 3.1. Nanopartiküllerin Özellikleri 47
Çizlelge 4.1. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Erime Süreleri 67
Çizlelge 4.2. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Donma Başlangıç Süreleri 67
Çizlelge 4.3. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Termal İletkenlik Değerleri 69
Çizlelge 4.4. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Termal Özellikleri 77
Çizlelge 4.5. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Erime/Donma Başlangıç Sıcaklıklarının Deneysel ve DSC Analizi Ölçümleri 78
Çizlelge 4.6. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin TGA Analizi Ölçümleri 81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Q_d	Duyulur Isı Miktarı (J)
m	Kullanılan Maddenin Kütlesi (kg)
ΔT	Sıcaklıktaki Değişim Oranı (K)
T_1	İlk Sıcaklık (K)
T_2	Son sıcaklık (K)
C_p	Özgül Isı Kapasitesi (J/kgK)
V	Hacim (m^3)
ρ	Kullanılan Maddenin Yoğunluğu (kg/m^3)
Q_g	Gizli Isı Miktarı (J)
T_i	Başlangıç Sıcaklık (K)
T_s	Son Sıcaklık (K)
T_e	Erime Sıcaklığı (K)
C_s	Sıvı Fazın Özgül Isı Kapasitesi (J/kgK)
H_e	Erime Gizli Isısı (J/g)
FDM	Faz Değiştiren Madde
PW	Parafin Wax
Al_2O_3	Alüminyum Oksit
ZnO	Çinko Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
SiO_2	Silisyum Dioksit
Fe_2O_3	Demir (III) Oksit
Cu_2O	Bakır (II) Oksit
GN	Grafen
OA	Oleik Asit

1.GİRİŞ

Son yıllarda sanayileşme, ekonomi ve teknolojide görülen gelişmelerle birlikte enerji talebi de artmıştır. Buna karşı enerji kaynakları giderek azalmakta ve ihtiyaç duyulan enerji ise genellikle fosil yakıtlar yakılarak karşılanmaktadır. Fosil yakıtların geride kalan 100 yılda artan kullanımı sera gazı etkisi yaratarak atmosfere CO_2 gibi zararlı gazların salınımının artmasına ve kullanılmayan atık ısının çevreye yayılmasına sebep olur. Meydana gelen bu etkiler ise küresel ısınma problemini doğurur. Tüm bu etkilerden dolayı var olan enerjiyi korumak ve onu geliştirmek için çalışmalar yapılmış ve bu yapılan çalışmalar son zamanlarda artmıştır. Sonuç olarak enerjiye olan ihtiyacın fazla, kaynaklarının ise az olması fosil yakıtlardan ziyade daha başka kaynaklara yönelinmesini zorunlu kılmış ve fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olup yenilenememesinden dolayı enerjiyi korumak, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları için bir ihtiyaç doğmuştur. Ayrıca enerji üretim ve tüketiminde dışarıya olan bağlılık ve çevreye olan zararlı etkilerden dolayı da enerji tasarrufu ve verimliliği ön plana çıkmıştır. Bu nedenle enerjinin tasarruflu ve verimli kullanılmasını sağlayan enerji depolama yöntemleri gündeme gelmiştir. Enerjinin depolanması enerji sistemlerinin performansını ve kullanılabilirliğini arttırdığı gibi arz talep dengesini sağlayıp enerjinin korunmasını da sağlar. Bunun yanında bu sistemlerde yakıtların ekonomik kullanımı sağlandığından dolayı, atık enerji azalır ve bu da enerji sistemlerinin ekonomikliğinin artışına yol açar (Jiang ve ark., 2015; Nourani ve ark., 2018; Alva ve ark., 2018).

Enerji depolanmanın birçok yararı vardır. Önceden de belirtildiği gibi enerji depolama vasıtasıyla enerji tasarrufu sağlanmakta ve bunun yanında sistem verimliliği arttırılmaktadır. Isı ile elektrik gibi enerji biçimlerinin depo edilmesi ile fosil yakıların tüketim oranlarının azaltılmaktadır. Böylece küresel ısınmayla sonuçlanan CO_2 ve daha başka sera gazlarının yayılmasının azaltılmasına yardımcı olur. Öte yandan tükenme tehlikesi olan fosil kaynakların da muhafaza edilmesini sağlamaktadır. Yenilenebilir, temiz fakat rüzgar ve güneş enerjisi gibi sürekli olmayan kaynakların sürdürülebilir hale gelmesinde enerji depolama, kilit bir rol

üstlenmektedir. Depolamanın yapılabilmesi için bir ısı kaynağı gerekmektedir. Bu ısı kaynağı, santrallerde meydana gelen atık ısı olabileceği gibi jeotermal enerji, güneş enerjisi gibi ısı kökenli sistemler de olabilir. Zamana bağımlı olarak değişim sergileyen ve sürekli olmayan bir biçime sahip enerji türüdür. Bu özellik sebebiyle çalışması, güneş enerjisine bağımlı olan sistemlerin yük faktörü sürekli yapıdaki enerji çeşitlerine nazaran daha azdır. Güneşten alınan ısı enerjisinin depo edilmesi ile yük faktörü atış gösterir ve bunun sonucu olarak da sistemlerin geri ödeme süreleri azalmaktadır. Böylece uygulamada kullanılan sistemler ekonomik duruma getirilmiş olur (Ceylan ve ark., 2017; Yılmazoğlu, 2010).

Güneş, rüzgar gibi sürekli olmayan enerji kaynaklarının birçoğu mevsimsel, günlük ve yıllık varyasyonlardan dolayı düzgün bir enerji üretimi gerçekleştirememektedir. Enerjinin düzgün bir şekilde üretilebildiği şartlarda ise düzensiz bir enerji tüketimi söz konusu olabilmektedir. Enerji üretiminin düzenli fakat tüketiminin sorun olduğu uygulamalarda ise enerji depolama, kullanılacak olan enerjiyi belli bir düzende ayarlayarak varolan enerji kayıplarını minimuma düşürdüğünden dolayı önem arz etmektedir. Kimi uygulamalarda kısa süreli enerji depolama (birkaç saat kadar) yeterliyken farklı uygulamalarda birkaç aylık enerji depolamasına ihtiyaç duyulabilmektedir (Azarifar ve ark., 2017).

1.1. Termal Enerji Depolama

Bir maddeyi meydana getiren atom ya da moleküllerin kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamı yani maddenin iç enerjisi termal enerjiyi oluşturur. Sıcaklık farklarının oluşması sonucu gerçekleşen ısı geçişi ile bu enerji aktarılmaktadır. Düşük ya da yüksek ısı enerjisinin ihtiyaç duyulduğu vakitte kullanılması amacıyla herhangi bir sistemden kontrol dışında açığa çıkan ya da sistemde kullanılmadan kalan enerjinin değişik metotlarla belli bir süreyle depo edilmesine termal enerji depolama denir. Enerjiye duyulan ihtiyaç ve tüketim arasındaki uyuşmazlık, tasarruflu enerji tüketimini sağlayan termal enerji depolamasına olan ilgi ve ihtiyacı arttırmıştır. Bu da son yıllarda ısıtma, soğutma ve atık ısı kullanımını temel alan uygulamaları arttırarak enerji ihtiyacı ve tüketimi arasındaki uyuşmazlığı çözüp

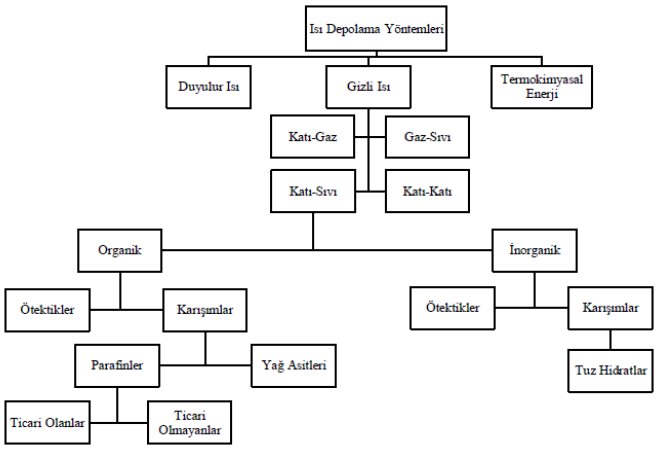
enerjinin tasarruflu kullanımını sağlamıştır. Termal enerji depolamada asıl amaç artan enerjinin depolanmasıyla enerjinin üretilmesi ve tüketilmesi arasındaki süre uyuşmazlığının yok edilmesidir. Termal enerji depolama ile var olan ortamdaki ısı, daha sonra kullanılmak üzere depolanabilmektedir. Bu sistemler ile ozon tabakasını tahrip eden koloroflorokarbon gazlarına ihtiyaç olmaksızın ısıtma veya soğutma yapılabilmektedir. Bu sayede elektriğe olan ihitiyaç azaltılarak elektriğe olan yüklenmelerin önüne geçilmektedir. Bunun yanı sıra enerji santrallerine ve önceden de belirtildiği gibi fosil yakıt kullanımına ihtiyaç kalmadığından daha temiz bir çevrenin varolması sağlanabilmektedir (Ceylan ve ark., 2017; Şahan, 2011; Arzu ve Aksoy, 2012). Böylece yanan yakıtlara olan ihtiyacın azaltılmasıyla beraber hem ekonomik hemde çevresel olarak yarar sağlanmış olunur (Yazıcı, 2013; Prakash, 1985; Maruoka, 2003; Wang, 2008).

Termal enerji depolama kısa süreli (gece-gündüz) ve uzun süreli (mevsimlik) depolama olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Kısa süreli termal depolamada genellikle güneş enerjisi ön plandadır. Bu sistemler birkaç gün için ısı depolayabilmeleri için tasarlanmaktadır. Güneş enerjisinin yoğun ve ihtiyaç duyulan enerji miktarı arasındaki farkın az olması halinde kısa süreli depolama kullanılmaktadır. Uzun süreli termal depolamada amaç yaz mevsiminin sıcağını depo edip kış mevsiminde kullanmak, kış mevsiminin soğuğunu depo edip yaz mevsiminde kullanmaktır. Bu sistemlerde yukarda da belirtildiği gibi güneş enerjisinin yoğun olduğu vakitlerde optimum depolama yapılarak termal enerjinin depolanması ve kullanılması arasındaki süre farkı kapatılmaktadır (Yazıcı, 2013).

Termal enerji depolama için kullanılacak olan malzemelerin uygun erime noktası, yüksek gizli ısı değeri, yüksek ısıl iletkenlik gibi iyi termofiziksel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunun yanında düşük maliyet, kolay kullanılabilirlik, ısıl kararlılık, kimyasal stabilite, zehirli olmaması, düşük yanıcılık, düşük hacim değişiklikleri de istenilen diğer özelliklerdir (Alva ve ark., 2018).

Termal enerjiyi depolayabilmek için esasında 3 yöntem bulunmaktadır; malzemenin sıcaklığının artmasına veya azalmasıyla oluşan sıcaklık değişiminden

faydalanılan duyulur ısı depolama, katıdan sıvıya veya sıvıdan buhar fazına geçerek meydana gelen faz dönüşümüne bağlı olarak gizli ısı depolama ve tersinir kimyasal reaksiyonlardan faydalanılan termokimyasal ısı depolama. Bu metotlar birbirlerinden, birim hacimde depolayabildikleri enerji yönünden ayrılmaktadır. Termal enerji depolama yöntemleri genel olarak Şekil 1.1'de verilmiştir (Taşkıran, 2013; Mahdi ve Nsofor, 2016).



Şekil 1.1. Isı Depolama Yöntemleri (Taşkıran, 2013)

Termal enerji depolama yöntemlerinden hangisinin kullanılacağının belirlenmesinde ısı depolama süresine (günlük veya mevsimsel), uygulanabilirliğine, ekonomikliğine ve işletme koşullarına bakılmaktadır. Bu şartlar ise sistem tasarımına bağlı oldupundan dolayı termal enerji depolama sistemlerinde tasarım kriterlerinde aşağıdakilere dikkat edilmektedir:

1)Kullanılan ısı depolama malzemesinin birim hacim veya kütle başına düşen termal enerji depolama kapasitesi

2)Isıyı depolama ve geri kazanma sıcaklığı, yöntemi ve bu işlemler için gerekli olan enerji ihtiyacı

3)Sıcaklık gradyeni

4)Sistem elemanlarının boyutlandırılması

5)Isı depolama malzemesinin şekli, boyutu ve bunların gereken şekilde düzenlenmesi

6)Depolama ünitesinin yalıtım şartları ve ısı kayıplarının kontrolü

7)Depo edilen enerjinin kullanılacağı mekanın özellikleri

8)Tasarlanan sistemin verimliliği ve uzun ömürlü olması

9)Tasarlanan sitemin toplam maliyeti (Utlu ve ark., 2014).

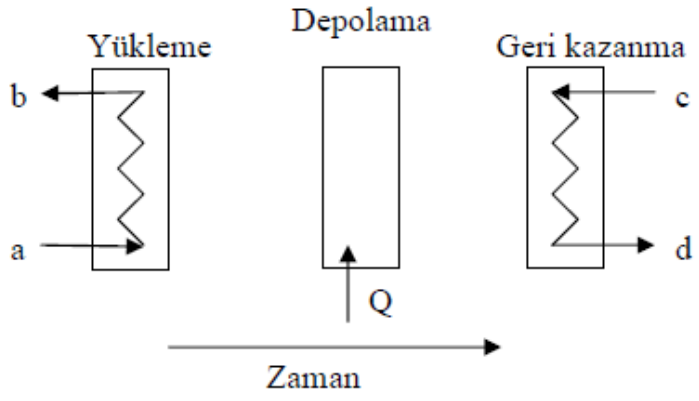
Termal enerji depolama sistemlerinin esasında enerjinin depolama sistemine verilmesi, verilen bu enerjinin depo edilmesi ve depo edilen enerjinin gerekli olan zamanlarda kullanılmasına dayanmaktadır. Yani; yükleme, depolama ve geri kazanma olarak anlatılabilecek bir prosestir. Pasif sistemli bir ısı depolama ünitesinde en az iki, aktif ısı depolama sisteminde ise en az üç segmenti içermelidir (Mazman, 2006):

→ Isı depolama maddesi: Çalışma sıcaklık aralığında sisteme verilen ısı, meydana gelen faz dönüşümü ile erime gizli ısısı şeklinde depo edilir.

→ Isı depolama maddesinin yerleştirileceği depo ortamı

→ Sistemde ihtiyaç duyulan ısıl dönüşümleri yapacak bir ısı değiştiricisi

Tüm bu işlemler Şekil 1.2. de şematik olarak gösterilmektedir. (Mazman, 2006).



Şekil 1.2. Termal Enerji Depolama Sisteminin Genel Bileşenleri (Mazman, 2006).

1.1.1. Duyulur Isı Depolama Yöntemi

Duyulur ısı depolamada termal enerjiyi depo eden materyalin sıcaklığının değiştirilmesiyle, materyalin değişen kinetik enerjisinden faydalanılır. Materyalin sıcaklığında meydana gelen bu değişim ile oluşan ısı kullanılır. Yani bir katı veya sıvının sıcaklığı arttırılarak termal enerji depo edilir. Duyulur ısı sistemlerinde yükleme ve boşaltma işlemlerinde ısı kapasitesi ve malzemenin sıcaklığında meydana gelen değişimler kullanılır. Duyulur ısı depolayan malzemeler faz değişiminin gerçekleşmediği sıcaklık aralığında çalışıp ısıyı depo ederler. Duyulur ısı depolama yöntemi için kullanılabilecek olan materyaller, katı veya sıvı materyallerdir. Bunların yanısıra katı ile sıvı materyallerinin birleşiminden oluşan hibrit materyaller de kullanılabilir. Depo edilebilecek ısı miktarı; oluşan sıcaklık farkına (ΔT) , ortamın barındırdığı özgül ısı kapasitesine (C_p) ve enerji depolama uygulamasında kullanılan materyale ve materyalin kütlesine (m) bağlıdır (Konuklu, 2008; Yılmaz, 2008; Yazıcı, 2013).

$$Q = m.\ C_p.\ \Delta T = V.\ \rho.\ C_p\ (T_2 - T_1) \qquad (1.1)$$

Yukarıdaki formülde V (m^3) materyalin hacmini, ρ (kg/m^3) materyalin yoğunluğunu, C_p (kJ/kg) materyalin sabit basınçtaki özgül ısısını ifade etmektedir. Bu formüle göre depo edilen enerji, giriş-çıkış sıcaklığı arasındaki farka, depolama ortamının büyüklüğüne ve ortamın ısı kapasitesiyle orantılıdır. Duyulur ısı depolamada ihtiyaç duyulan ısı deposunun hacmi büyüktür. Bu özelliği ile duyulur ısı depolama yöntemi mevsimlik yeraltı depolama sistemlerinde kullanılırken bir dezavantaj olmaktadır (Yazıcı, 2013).

Duyulur ısı, katı veya sıvı ortamlarda depo edilir. Burada enerji; su, su-etilen glikol, ötektik karışımlar ile toprak, kum, hava gibi depolama ortamlarında meydana gelen ısı farkıyla depo edilir. Her sistemin kendine göre olumlu ve olumsuz tarafları mevcuttur. Örnek olarak yüksek ısıtma kapasitesine (4.2 kJ/kg$^{\circ}$C) sahip olan su, kaya ve toprağın belli sıcaklık aralığında depoladığı enerjiden daha fazla enerji depolar ve binaların ısıtılması ve soğutulmasında ısı depolama sistemlerini su tankları oluşturur.

Bu malzemeler içerisinde su ve çakıl taşı, uygulamada daha kolay temin edinebilme ve ucuzluğu sebebiyle daha çok tercih edilmektedir (Paksoy, 1992; Ataer, 2006).

Duyulur ısının depolandığı uygulamalarda oluşabilecek bazı problemler şunlardır:

→ Termal enerji depolama işlemi boyunca depolama sıcaklığı devamlı arttığından dolayı ısı kayıplarında artış olmaktadır. Bu da ısı deposunda yalıtımı gerektirdiğinden dolayı sistemin maliyetini arttırmaktadır.

→ Isının geri kazanımı esnasında depolama sıcaklığı devamlı azaldığından dolayı ısı dağılımı gizli ısıya nazaran daha kararsız olur ve bunun yanında sistemin ısıl etkinliğinde de azalma meydana gelir (Dinçer ve Dost, 1996).

1.1.2. Termokimyasal Isı Depolama Yöntemi

Gerçekleşen kimyasal bir tepkime esnasında depo edilen veya verilen ısı enerjisinin ihtiyaç duyulan anlarda kullanılmak üzere depo edildiği yöntemdir. Isı enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülmesiyle elde edilen enerji uzun süre depo edilebilir. Termokimyasal ısı depolama yönteminin temel prensibi, tepkimeye ekzotermik olarak giren birden çok kimyasal bileşikte meydana gelen tersinir tepkimeler boyunca kimyasal bağlarda ısı enerjisinin depo edilmesidir. Kimyasal bağların tersinir olarak gerçekleşmesinden dolayı ısı değeri yüksek olan kimyasal tepkimeler meydana gelir ve bu da ısı depolama kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu yöntemde ortam koşullarına bağlı olarak yüksek oranlarda ısı depolanabilir. Bazı kimyasalların maliyet açısından uygun olması sebebiye bu sistemler diğer birçok sisteme göre daha az maliyetli olabilmektedir (Öztürk, 2008; Yazıcı, 2013).

Termokimyasal ısı depolama sistemlerinde yüksek sıcaklıktaki ortamdan Q miktarında ısı alarak tepkimeye giren ‘‘MN’’ kimyasal maddesi, MN+Q↔M+N şeklinde tersinir bir tepkime ile M ve N bileşenlerine ayrışır. Bu sistemlerde en önemli şey tepkimenin tersinir olmasıdır. Bunun yanında gerçekleşen tersinir

tepkimede yan tepkimeler meydana gelmemelidir. Bu sistemdeki bileşenlerin kendi aralarında da bir etkileşimde olmamaları önemlidir. Bu sistemler gizli ısı depolama sistemlerine göre daha karmaşıktır (Öztürk, 2008).

Termokimyasal ısı depolama sistemleri tasarlanırken, tepkimenin meydana gelme hızına ve kontrolüne dikkat edilir. Tepkimenin bir katalizöre ihtiyaç duyup duymadığı da önemlidir. Bu sitemlerin maliyetinin belirlenmesinde ise uygulanacak olan teknolojiler ve tepkime sonucunda ayrışarak meydana gelen ürünlerin depo edilmesi önemli iki etkendir (Öztürk, 2008).

1.1.3. Gizli Isı Depolama Yöntemi

Isı depolamada kullanılacak olan materyallerin iç enerjisinin büyük miktarda değişmesiyle gerçekleşen faz değişimi sırasında malzemelerin aldığı veya verdiği ısıya gizli ısı denir. Gizli ısının temelinde faz değişimi yattığından dolayı moleküller arasındaki çekime bağlı olarak değişen bir kavram olmaktadır. Dolayısıyla bu faz değişimi anında düzensizliğin arttığı erime, kaynama durumlarında sistemden enerji alınırken donma, düzensizliğin azaldığı yoğunlaşma durumunda ise ısı verir. Erime veya donma işlemleri sabit bir sıcaklıkta meydana geldiğinden dolayı dar bir sıcaklık aralığı ve yüksek termal enerji depolama yoğunluğu sağlamaktadır (Şahan, 2011; Chen ve ark., 2019)

Gizli ısı ile depo edilen enerji, depolama materyalinin miktarına, ortamın özgül ısısına ve sıcaklık değişimine bağlıdır (Sharma ve ark., 2009):

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} mc_p dT \tag{1.2}$$

$$Q = mc_p(T_s - T_i) \tag{1.3}$$

Gizli ısı depolama sisteminin depolama kapasitesi (Sharma ve ark., 2009):

$$Q = \int_{T_i}^{T_e} m.C_p.dT + m.H_e + \int_{T_e}^{T_s} m.C_s.dT \tag{1.4}$$

$$Q = m[C_k(T_e - T_i) + H_e + C_s(T_f - T_e)] \quad (1.5)$$

Yukarıdaki formüllerde; T_i (K) başlangıç sıcaklığı, T_e (K) erime sıcaklığını, T_s (K) son sıcaklığı, C_p (kJ/kgK) maddenin katı fazının sabit basınçtaki özgül ısısını, C_s (kJ/kgK) maddenin sıvı fazının sabit basınçtaki özgül ısısını ve H_e (kJ/kg) erime gizli ısısını temsil etmektedir (Mazman, M., 2006).

Gizli ısı depolama materyalleri faz değişimi sırasında sabit bir sıcaklıkta ısı depolarlar. Gizli ısıyı depolayan maddelere faz değiştiren maddeler (FDM) denir. FDM'ler faz değişiminin gerçekleştiği sıcaklık aralığında bulunduğu fazdan başka bir faza dönüşüm yapar. Faz dönüşümünün dört türü vardır: katı-katı, katı-sıvı, sıvı-gaz ve katı-gaz. Gizli ısı depolama, bu faz dönüşümleri vasıtasıyla gerçekleşmektedir.

Faz değişimi esas olduğundan dolayı ısı depolamak amacıyla belli sıcaklık aralıklarında erime, donma gibi faz değişimlerine uğrayan ve ısı depolama kapasiteleri yüksek olan materyaller kullanılır. Depolama katı-katı, katı-sıvı, sıvı-buhar ve buhar-katı dönüşümlerinin gerçekleştirilmesi ile sağlanır. Katı-buhar ve sıvı-buhar dönüşümleri diğer faz dönüşümlerine göre daha yüksek erime gizli ısısına sahiptir. Fakat faz dönüşümü esnasında meydana gelen büyük hacim değişimleri yüksek basınçlı kapları gerektirdiğinden ısıl depolamaya uygun değildir. Çünkü bu aynı zamanda sistem tasarımını da karmaşık hale getirmektedir. Bu da maliyeti arttıracağından sistemi uygulanabilir kılmamaktadır. Sıvı-sıvı faz dönüşümünde depo edilen enerji miktarı yeterli olmadığından, bu sistemler çok tercih edilmemektedir. Bu dönüşümlerden katı-katı ve katı-sıvı dönüşümleri daha uygulanabilirdir. Bu iki dönüşümden ise katı-sıvı dönüşümü, yapılabilmesi kolay olduğundan, bu dönüşümü yapabilen maddelerin yüksek ısıl kapasiteye sahip olmalarından ve faz değişimi esnasında hacimlerinde büyük değişimler olmadığından dolayı daha sık tercih edilmektedir (Yılmaz, 2008; Lane, 1983; Hasnain, 1998; Sarı, 2000).

Gizli ısı depolama yönteminin avantajları şöyledir (Taşkıran,A., 2013):

→ Gizli ısı depolamanın diğer enerji depolama yöntemlerine göre termal enerji depolama kapasitesi daha yüksektir. Çünkü FDM olarak kullanılan malzemelerin termal enerji depolama kapasiteleri birim kütle için daha yüksektir.

→ Gizli ısı depolama yöntemi, diğer depolama yöntemlerine göre daha az depolama hacmi gerektirir.

→ FDM'lerin faz değişim sıcaklıkları sabit sıcaklıkta depo etme ve geri kazanma için uygun aralıktadır. Yani enerji depolama süreci izotermiktir.

→ Gizli ısı depolama sistemlerinde depolanan enerjinin geri verilmesinde küçük sıcaklık değişimleri meydana gelmektedir

→ Bu yöntem, sabit sıcaklıkta ısı gereksinimi duyan maddeler için elverişlidir (Taşkıran,A., 2013).

Gizli ısı depolama yönteminin dezavantajarı şöyledir:

→ Isı depolama anında yoğunluğun değişme ihtimali vardır.

→ FDM'ler düşük termal iletkenlik değerlerine sahiptir.

→ Uzun vadeli uygulamalarda malzemelerin yapısında kararsızlıklar meydana gelir.

→ FDM'lerde faz ayrışması ya da aşırı soğuma durumları söz konusu olabilir (Sarı ve Karaipekli, 2007; Taşkıran, 2013; Öztürk, 1997).

Gizli ısı depolaması şu durumlarda uygulanmaktadır:

→ Kısa vadeli depolamada

→ Yüksek enerji kapasitesi veya yüksek enerji yoğunluğu ihtiyacında

→ Depo hacminin küçük olması gerektiği uygulamalarda

→ Enerji depolamak için sabit veya düşük bir sıcaklık aralığının olduğu durumlarda (Abhat, 1983).

1.2. Faz Değiştiren Maddeler

Faz dönüşümü sürecinde sabit sıcaklıkta önemli miktarda ısıyı enerji olarak depo edebilen maddelere faz değiştiren maddeler (FDM) denir. FDM'ler özelliklerine göre gerekli olan miktarlarda ısı alarak faz değiştirir. Bu faz değişimini gerçekleştiren ısı ise gizli ısıdır. FDM düşük erime ve katılaşma sıcaklığına sahip olması, yüksek enerji depo edebilme özelliğini barındırmalarının yanı sıra küçük hacim değişimleri gösteriyor olmalarından dolayı birçok alanda tercih edilmektedir. Bu nedenle hem ısıtma hem de soğutma sistemlerinin uygulamalarında kullanılabilirler (Aydın, 2010).

FDM'ler başlangıçta herhangi bir ısı depolama materyali gibi ısıyı absorbe ettikçe sıcaklığını arttırır. Fakat diğer materyallerden farklı olarak FDM faz dönüşüm sıcaklığına geldiğinde erimeye başlar ve bu erime süreci boyunca net bir sıcaklık değişimi göstermeden önemli miktarda enerjiyi absorbe eder. Bu enerjiyi, materyalin bulunduğu ortamın sıcaklığının düşmesiyle ortama geri iade eder (Aydın, 2010; Sharma ve ark., 2009).

FDM seçiminde kritik olan 2 özellik vardır. Birincisi seçilen materyalin yüksek gizli ısı değerine; ikincisi ise seçilen bu materyalin uygun faz değişim sıcaklık aralığına sahip olmasıdır. Bu iki özellik seçilen FDM'nin ana termofiziksel özelliklerinin sınırlarını belirlemektedir. Fakat bu iki özelliğin yanı sıra FDM'de olması gereken diğer özellikler aşağıda sıralanmıştır (Aydın, 2010):

1.2.1. Termodinamik Özellikler

→ Çalışma sıcaklık aralığına uygun olan bir erime sıcaklığına sahip olmalıdır.

→ Birim kütle ve hacminin termal enerji depolama kapasitesi yüksek olmalıdır.

→ Yüksek yoğunluk ve özgül ısıya sahip olmalıdır.

→ Isıyı absorbe edip daha sonra bu ısıyı salma sırasında sıcaklık gradyanlarının düşük olmasından dolayı ısıl iletkenliklerinin yüksek olması gerekir.

→ Faz değişimi sırasında hacimde meydana gelen değişimler ve buhar baskısı düşük olmalıdır.

→ Düzenli bir erime ve katılaşma tutumu sergilemelidir (Abhat 1983; Mert ve ark., 2018).

1.2.2. Fiziksel Özellikler

→ Donma sırasında FDM'nin aşırı soğuma göstermemesi gerekir. Erimiş halde olan sıvı fazın aşırı soğumasının önüne geçmek için materyalin çekirdekleşme hızı yüksek olmalıdır.

→ Kullanılan FDM'de faz ayrışması olmamalıdır.

→ Isının olabildiğince hızlı geri kazanılabilmesi için materyalin kristal büyüme hızının yüksek olması gerekir

→ Saklama kabının boyutunun daha küçük olabilmesi için seçilen FDM'nin yüksek yoğunluklu olması gerekir.

→ Muhafaza etme probleminin önüne geçebilmek için küçük hacim değişikliği gösterip çalışılan sıcaklık aralığında düşük buhar basıncına sahip olmalıdır (Sharma ve ark., 2009; Mert ve ark., 2018).

1.2.3.Kimyasal Özellikler

→ Sistemin kullanım ömrü boyunca materyalin kimyasal yapısının bozulmaması gerekir. Bu nedenle uygulamada kullanılacak olan FDM'nin kimyasal açıdan kararlı olması gerekir.

→ Beraber kullanıldığı yapı malzemelerini korozyona uğratmamaları gerekir.

→ Kullanılan FDM'nin yanıcı, zehirleyici ve patlayıcı özelliklerinin olmaması gerekir (Şahan, 2011; Mert ve ark., 2018).

1.2.4.Ekonomik Özellikler

→ Kullanılacak olan materyalin kolay bulunabilir olması gerekir.

→ Maliyet açısından uygun olması gerekir (Şahan, 2011).

1.3. Faz Değiştiren Maddelerin Kullanım Alanları

Uygulama alanına göre FDM depolama ortamında aşağıdaki özellikler aranır:

→ Kuvvet, esneklik, korozyona dirençli ve ısısal anlamda kararlı olma özelliklerine sahip olmalıdır.

→ FDM'yi çevresel etkilerden muhafaza edecek düzeyde dış ortamda ayırmalıdır.

→ Yeterli yüzey alanı sağlayarak ısı transferini olumlu yönde etkilemelidir.

→ Yapısal olarak kararlı ve ele alınabilirliği kolay olmalıdır (Aydın, 2010).

Genel olarak FDM'lerin kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır:

→ Isınma ve kullanım sıcak suyunda

→ Güneş enerjisinin termal depolanmasında

→ Binalarda kullanılan yapı malzemelerinde (pasif ısı depolama)

→ Isıtma ve soğutma yükünün düşürülmesinde,

→ Elektronik aygıtların aşırı ısınmasının önüne geçilmesinde,

→ Tekstil sektörü için sıcak/soğuk iklim kıyafetlerinde,

→ Gıda sektörü için ürünlerin soğuk tutulmasında,

→ Tıbbi uygulamalar için kan ve organ taşınmasında,

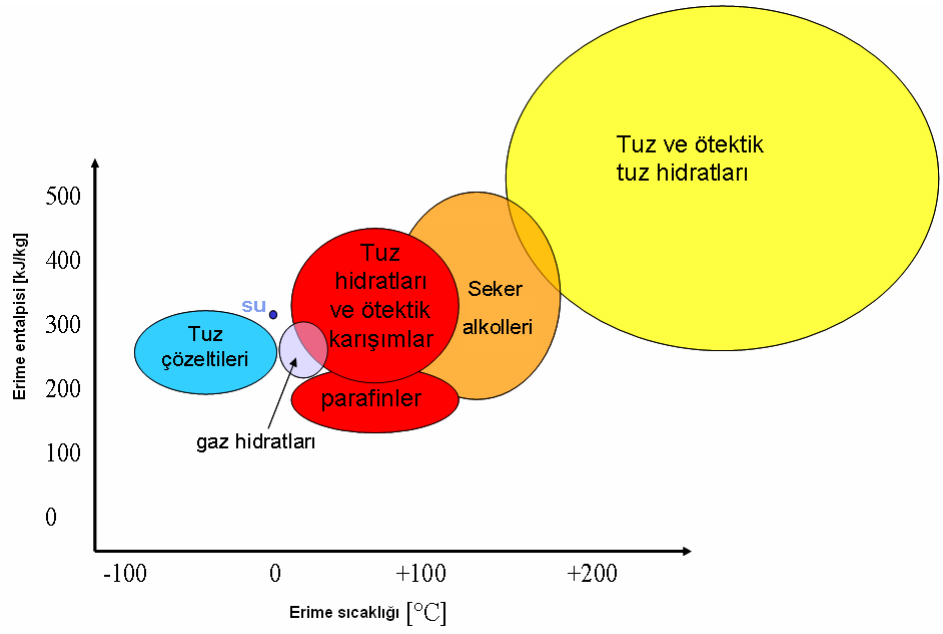
→ Motorların ve fotovoltaik elemanların soğutulmasında

→ Arabalarda termal konforun sağlanmasında (Konuklu ve ark., 2017; Aydın, 2010).

1.4. Faz Değiştiren Maddelerin Sınıflandırılması

FDM faz değişim biçimi açısından üçe ayrılır; katı-katı FDM, katı-sıvı FDM ve sıvı-gaz FDM. Bu üç grup içerisinde ısıl enerji depolama açısından en uygun olanı katı-sıvı FDM'dir. Bu katı-sıvı FDM organik, inorganik ve ötektik olmak üzere üç gruptadır. Erime noktaları, korozif olmamaları ve donma sırasında aşırı soğumanın çok az veya hiç olmamasını sağlayan çekirdeklenme (kendiliğinden kristallenme)

özelliklerinden dolayı depolama materyali olarak organik FDM grubu önemlidir. Tüm organik ve inorganik bileşiklere bakıldığında ise inorganik bileşiklerin (250-400 kg/dm^3) organik bileşiklerden (128-200 kg/dm^3) yaklaşık 2 kat daha fazla gizli ısı depolama kapasitesine sahiptir. Fakat inorganik FDM'lerin en önemli 2 dezavantajı korozif olmaları ve aşırı soğuma göstermeleridir. Bu maddelerden parafinler ve yağ asitleri organik FDM'yi; tuz hidratları inorganik FDM'yi ve ötektik karışımlar ise ötektik FDM'yi oluşturur (Li, 2013, Sharma ve ark., 2009; Ceylan ve ark., 2017; Farid ve ark., 2004).



Şekil 2.1. Faz Değiştiren Maddeler (Konuklu, Y., 2008)

1.4.1. Parafinler

Organik FDM grubuna girerler. Genelde petrol türevlerinden meydana gelirler. Çok sayıda alkanın meydana getirdiği doymuş hidrokarbonlardan oluşan karışımlardır. Ergime ısıları ve ergime noktaları molekül ağırlıklarıyla beraber arttığından dolayı karbon oranlarına bağlı olarak %14-40 aralığındaki alkanların erime noktaları 6-80 $^{\circ}$C aralığında olup bu alkanlar parafin olarak adlandırılırlar (Beyhan, 2010).

Saf parafinin pahalı olmasından dolayı gizli ısı depolama uygulamalarında genellikle parafin wax kullanılmaktadır. Mumsu bir yapıya sahiptirler. Geniş bir sıcaklık aralığına sahiptirler. Ayrıca gizli ısı değerleri yüksektir. Aşırı soğuma göstermezler ve kendi kendilerine çekirdekleşebilirler. Ucuz olup bol miktarda bulunması, faz dönüşümlerinde faz ayrılmalarının olmaması ve kimyasal açıdan kararlı davranmaları sebebiyle ısı depolamada yaygın bir şekilde kullanılırlar. Uzun ömürlüdürler ve sabit sıcaklıkta yüksek enerji depo edebilme yoğunluğuna sahiptirler. Faz değişimi esnasında büyük hacim değişimleri göstermezler. Erime durumunda düşük buhar basıncına sahiptirler (Koşan ve Aktaş, 2018; Yılmaz, 2008; Aydın, 2010).



Şekil 2.2. Parafin

Parafinler düz zincirli yapıya sahip olup karbon zincirinin uzunluğu yani karbon sayısı ve moleküler ağırlığı arttıkça erime sıcaklığı, donma sıcaklığı, erime ısıları ve faz değişim entalpileri de artar. Düz zincir yapısındaki bu parafinlerin kristallenmeleri sırasında yüksek oranda gizli ısı açığa çıkmaktadır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından birçok uygulamada kullanımı uygundur. Özellikle yüksek oranda ısı depolayabildiklerinden dolayı termal enerji depolama sistemlerinde sıkça tercih edilmektedirler. Belli bir erime sıcaklığı aralığında eridiklerinden dolayı termal enerji depolama sisteminde uygulanacak olan alan içerisinde bir üstünlük sağlamaktadır (Yılmaz, 2008; Mazman, 2006).

Parafinlerin termal enerji depolama sistemlerinde FDM olarak kullanılmasında plastik kapla uyumlu olmamaları, orta yanıcılıkta olmaları ve en önemlisi düşük ısıl iletkenliğe (0,21-0.24 W/mK) sahip olmaları gibi problemleri vardır. Bu problemlerin önüne geçmek için yani parafinlerin FDM olarak kullanıldığında meydana gelen ısı akışını iyileştirmek için bazı metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar; FDM'ye metal gömülmesi, kullanılan FDM'den daha iyi ısıl iletkenliğe sahip metal parçacıkların FDM'ye ilave edilmesi, FDM'nin mikro ve makro olarak kapsüllenmesi, FDM'nin makro-kompozit veya nano-kompozit formunda hazırlanıp kullanılması ve bunların yanında farklı tasarımlara sahip kanatçıklı eşanjör kullanılmasıdır (Koşan ve Aktaş, 2018).

Aşağıda Çizelge 2.1.'de bazı hidrokarbonların özellikleri verilmiştir. Çizelgeye göre kullanım hedefi doğrultusunda farklı sıcaklıklarda faz dönüşümü yapan farklı hidrokarbonlar tercih edilebilir. Hidrokarbonların öne çıkan özelliği yüksek faz geçiş ısısını barındırmalarıdır (Ceylan, 2010).

Çizelge 2.1. Hidrokarbonların Özellikleri (Ceylan, 2010)

Hidrokarbonlar	Formülü	Mol ağırlığı ($g\ mol^{-1}$)	Erime sıcaklığı	Kaynama sıcaklığı	Yoğunluk ($g\ mL^{-1}$)
Metan	CH_4	16	-183	-162	Gaz
Etan	C_2H_6	30	-172	-89	Gaz
Propan	C_3H_8	44	-188	-42	Gaz
Bütan	C_4H_{10}	58	-135	-0.5	Gaz
Pentan	C_5H_{12}	72	-130	36	0,63
Hekzan	C_6H_{14}	86	-95	69	0,66
Heptan	C_7H_{16}	100	-91	98	0,68
Oktan	C_8H_{18}	114	-57	126	0,7
Nonan	C_9H_{20}	128,26	-53	151	0,718
Dekan	$C_{10}H_{22}$	142,29	-30	174	0,73
Undekan	$C_{11}H_{24}$	156,31	-26	196	0,74
Dodekan	$C1_2H_{26}$	170,34	-9,6	216,2	0,75
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	184,37	-5	234	0,758
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	198,39	5,5	253	0,763

Çizelge 2.1. Hidrokarbonların Özellikleri (devam) (Ceylan, 2010)

Hidrokarbonlar	Formülü	Mol ağırlığı (g mol^{-1})	Erime sıcaklığı	Kaynama sıcaklığı	Yoğunluk (g mL^{-1})
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	212,42	9,9	268–270	0,769
Hekzadekan	$C_{16}H_{34}$	226,45	18	287	0,773
Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	240,47	21	302	0,777
Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	254,5	28–30	317	0,781
Nonadekan	$C_{19}H_{40}$	268,53	32–34	330	0,785
Eikosan	$C_{20}H_{42}$	282,55	36,7	342,7	0,788
Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	296,58	40,5	356,5	0,792
Dokosan	$C_{22}H_{46}$	310,61	42	368	0,795
Trikosan	$C_{23}H_{48}$	324,63	48–50	380	0,797
Tatrakosan	$C_{24}H_{50}$	338,66	52	391,3	0,8
Pentakosan	$C_{25}H_{52}$	352,69	54	401,9	0,801
Hekzakosan	$C_{26}H_{54}$	366,71	56,4	412,2	0,803
Heptakosan	$C_{27}H_{56}$	380,74	59,5	442	0,805
Octakosan	$C_{28}H_{58}$	394,77	64,5	431,6	0,807
Nonakosan	$C_{29}H_{60}$	408,8	63,7	440,8	0,808
Triakontan	$C_{30}H_{62}$	422,82	65,8	449,7	0,81

1.4.2. Yağ Asitleri

Yağ asitleri bitkisel ve hayvansal kökenlidirler. Zincirlerinde 4-24 adet karbon atomu bulunan organik asitlerdir. Parafinler gibi organik FDM grubunda yer alırlar. Yağ asitleri, parafin ve inorganik tuz hidratlarına alternatif olan biomateryallerdir. Genellikle soğutma uygulamaları için tercih edilmektedirler. Çoğu oda sıcaklığı veya altındaki erime aralığına sahip olup düşük sıcaklıkta gizli ısı depolama sistemlerinde kullanılmak için uygun özelliktedirler. Maliyet açısından uygun, parafinlere göre daha yüksek füzyon ısı değerlerine sahip, düşük ısıl iletkenlikte, değişen toksisite seviyelerine sahip ve yüksek sıcaklıkta kararsız olup ısıl özellikleri iyi ve güvenilirdirler. Bunun yanı sıra hafif aşındırıcıdırlar. Ergime ve donma özelliklerine ve düşük seviyelerde aşırı donma özelliğini barındırdıklarından dolayı FDM olarak uygun özelliktedirler. Olumsuzluklarından biri de maliyet olarak parafinlerden 2-2,5

kez daha fazla olmasıdır (Yılmaz, 2008; Suppess ve ark., 2003; Sharma ve ark., 2009).

Kaprik asit, laurik asit, stearik asit ve bu maddelerin ikili karışımların termal özellikleri incelendiğinde bu maddelerin ısıtma uygulamalarında gizli ısı depolama materyali olan uygun olduğu belirlenmiştir. Yağ asitlerinin erime sıcaklıkları 30-65°C; gizli ısı değerleri ise 153-182 kJ/kg arasındadır (Aydın, 2010).

Çizelge 2.2. de bazı yağ asitleri verilmiştir

Çizelge 2.2. Bazı Yağ Asitlerinin Özellikleri (Mazman, 2006)

Yağ Asitleri	Ergime Sıcaklığı (°C)	Ergime Isısı (kJ/kg)	Yoğunluk (kg/dm^3)	Özgül Isı (kJ/kgK)	Isı İletimi (W/mK)
Kaprik Asit	31,5	153	0,886	-	0,149
Laurik Asit	42-44	178	0,870	1,6	0,147
Palmitik Asit	63	187	0,847	-	0,165
Stearik Asit	70	203	0,941	2,35	0,172

1.4.3.Tuz Hidratları

İnorganik FDM grubundadırlar. $M.nH_2O$ ile gösterilirler (Çizelge 2.2.). M burada inorganik bileşiktir. 0°C ile 150°C sıcaklık aralığında hacimsel ısı depolama kapasitelerinin yüksek olmasından dolayı inorganik FDM grubunun en önemli materyalidir. Gizli ısı depolayabilme açısından önemli özellikleri şöyledir:

→ Ergime gizli ısıları yüksektir.

→ Erime/donma işlemleri sonucunda hacim değişimleri azdır.

→ Kimyasal yapıları iyonik olduğundan dolayı ısıl iletkenlikleri yüksektir (parafinin yaklaşık 2 katı).

→ Maliyet açısından uygundurlar (Mazman, 2006).

Fakat uygulamaya gelindiğinde FDM'nin bazı birkaç özelliğinden dolayı olumsuzluklarla karşılaşılmaktadır. Bu olumsuzluklar Farid ve arkadaşları tarafından 2004 senesinde yayımlanan çalışmalarıyla şöyle belirtilmiştir: Tuz hidratları

parafinlere nazaran daha fazla enerji depo edebilme kapasitesine ve daha yüksek ısıl iletkenlik değerine sahiptirler. Fakat erime/donma prosesi boyunca aşırı soğuma ve faz ayrışması gerçekleştiğinden dolayı bazı çekirdekleştirici maddelerin ve kalınlaştırıcı ajanların kullanımını zorunlu kılmıştır. Diğer bir dezavantajı ise korozif olmalarıdır (Farid ve ark., 2004).

Aşırı soğumanın önüne geçebilmek için uygulanabilecek yöntemler şunlardır:

→ FDM olarak kullanılan malzeme ile benzer bir kristal yapıya sahip çekirdekleştirici kullanmak

→ FDM içinde kristal aşısı kullanmak

→ Pürüzlü metalik ısı değiştirici yüzeyi kullanmak tuz hidratlarında heterojen çekirdekleşmenin oluşmasını sağlar (Mazman, 2006).

Çizelge 2.3.'te bazı tuz hidratları verilmiştir.

Çizelge 2.3. Faz Değiştiren Madde Olarak Kullanılabilen Bazı Tuz Hidratları (Mazman, 2006)

Tuz Hidratları	Ergime Sıcaklığı	Ergime Isısı	Yoğunluk (kg/dm^3)	Özgül Isı
$CaCl_2.6H_2O$	29,7	171	1,71	1,45
$NaSO_4$. 10 H_2O	32,4	254	1,485	1,93
$Na_2S_2O_3$. $5H_2O$	48	201	1,73	1,46
$NaHPO_4$. $12H_2O$	35	281	1,52	1,7
$Zn(NO_3)_2$. $6H_2O$	36,4	147	2,065	1,34
$Ba(OH)_2$. $8H_2O$	78	267	2,18	1,17
$MgCl_2$. $8H_2O$	116	165	1,57	1,72

1.5. Ötektik Karışımlar

Ötektik FDM, gerekli olan erime sıcaklığını elde edebilmek için iki ya da daha fazla FDM'nin karıştırılmasıyla oluşur. Bu karışım organik ve inorganik maddelerle elde edilebilir. Oluşturulan ötektik karışımlar tıpkı saf madde de olduğu gibi sabit bir erime/donma noktasına sahiptirler. Ötektik karışımlar hemen hemen her zaman faz ayrışması olmadan dönüşümü gerçekleştirir. Ötektik karışımlar FDM'lerin faz değişim sıcaklığı aralığını arttırmaktadır (Alva ve ark., 2018; Konuklu ve ark., 2017).

1.6. Metal ve Alaşımları

Metal ve alaşımları birim hacim başına en yüksek ısı depolama kapasitesine ve en yüksek termal iletkenliğe sahip olması sebebiyle FDM olarak kullanılabilmektedirler. Bu materyallerin maliyeti yüksektir. Fakat hacim, belirleyici faktör olduğunda ısıl enerji depolama için ideal bir seçimdir. Metal ve alaşımlarının ağırlıkça termal enerji depolama kapasiteleri düşüktür. Bu nedenle uygulamalarda gram olarak fazla kullanılması gerektiğinden problem yaratmaktadır. Metaller ve alaşımları termal enerji depolama sistemlerinde FDM olarak kullanılabilme potansiyelleri fazladır. Ancak bununla birlikte dikkat edilmesi gereken hususlar mevcuttur. Tekrar edilen ısıl çevrimler sonucunda FDM olarak kullanılmış olan metal ve alaşımlarının mikroyapılarında değişiklikler (çökelme, oksidayon, ayrışma vb.) meydana gelmektedir. Bu da faz değişim sıcaklıklarını ve gizli ısı değerlerini etkilemektedir. Oksitlenme sorununun önüne geçebilmek için inert bir atmosfer gerekir fakat kullanılan bu inert gazlar erime-donma sürecinde metaller tarafından emilerek metal ve alaşımlarının termofiziksel özelliklerinin değişimine neden olur. Metal ve alaşımların ısıl genleşme katsayılarındaki farklılıklar sebebiyle kaplarda gerilme ve yırtılmalar oluşabileceğinden makro kapsülleme veya oksit kaplama gibi teknikler kullanılarak metal veya seramik kap içerisinde kullanılırlar. Tüm bu sebepler göz önüne alındığında metal ve alaşımlarının termal enerji depolamada FDM olarak kullanılması durumunda kullanılan malzemenin metalurjisinin tam olarak anlaşılması gerektiğinin önemi ortaya çıkmaktadır (Fernandez ve ark., 2017).

1.7. Faz Değiştiren Maddelerin Termal Özelliklerinin Geliştirilmesi

FDM'ler arasında parafin düşük sıcaklıkta çalışması, maliyet açısından uygunluğu, yüksek gizli ısı değeri, stabilite ve korozyon direncinden dolayı çoğunlukla tercih edilmektedir. Ancak FDM'lerin erime-donma işlemleri esnasında ısı transfer hızını kısıtlamasına ve termal enerji depolama sistemlerinin verimliliğini sınırlamasına sebep olan düşük iletkenliğe sahip olması, önemli bir problemdir. Çünkü yüksek termal iletkenlik FDM'lerin gizli ısıyı kısa bir zamanda depolama hacminde saklayıp salma kabiliyetini etkilemektedir. Bunun için araştırmacılar

yıllardır yaptıkları çalışmalar ile FDM'nin ısıl iletkenliğini arttırarak bu eksikliğin üstesinden gelmenin yollarını araştırmıştır (Sebtı ve ark., 2013; Dhaidan, 2017).

Isıl iletkenliği ve ısı transfer hızını arttırmak için 2 yöntem ön plana çıkmaktadır. Birincisi, ilave ısı transfer alanı mantığı üzerinden gidilerek, etkin termal iletkenliği ve doğal taşınımla beraber ısı transferini arttırmak üzere gerekli olan şekilleri çeşitli yapılarda (yüzgeçler, dolgular, petek, yün, fırça vb.) kullanarak sistemin geometrik bir yaklaşımla tasarlanmasıdır. İkincisi ise tamamen ısıl iletkenliği arttırmak amacıyla FDM içerisine dağıtılmak üzere karbon bazlı nano yapıların (nanofiberler, nanopalteletler ve grafen), metaloksit nanopartiküllerinin (Al2O3, CuO, MgO), gümüş nanotellerin ve hem metalik (Ag, Al, C/Cu ve Cu) hem de nanofiberler gibi yüksek iletkenli nanoyapıların kullanılmasıdır. Bunların yanı sıra FDM'nin erimesinden sonra meydana gelen sızıntı sorununun önüne geçmek adına mikro/makro kapsülleme de yapılabilmektedir (Alva ve ark., 2018; Dhaidan, 2017).

İlave kanatçıkların varlığı, daha fazla yüzey alanı sunduğundan dolayı ısı transferini attırır. Fakat yüksek yoğunluklarından dolayı problem yaratmaktadır. Metal/karbon esaslı köpükler ise ısı transferi için entegre bir ağ ve FDM için geniş bir hacim sunduğundan dolayı önemlidir. Metalik/karbon yapılar/eklerde ise metalik boncuklar/tozlar/partiküller, karbon fiberler, genişletilmiş grafitler olarak mikrodan makroya termal iletkenlik dolgu maddeleri ilave edilip kullanılmaktadırlar. Metal matrisler ısı transferini iyileştirirken varolan FDM hacmini azaltıp sistemin termal enerji depolama kapasitesinin azalmasına sebep olur. Nano ölçekteki dolgular ise son yıllarda daha fazla önerildiğinden dolayı nano doldurucular, metalik/oksit nanoparçacıklar, metalik nanoteller, karbon nano elyaflar (CNF), karbon nanotüpler (CNT) , nanoplateletler (GSMG) ve grafen/grafite yönelik çalışmalar artmıştır. CNF, kimyasal saldırı ve korozyona dirençli, çoğu FDM ile uyumlu, ısıl iletkenlikleri yüksek (4000W/mK) ve yoğunlukları 2260 kg/m^3'ten daha azdır. Karbon nanotüpler (CNT) ise, düşük yoğunluk ve yüksek ısıl iletkenlik değerine (1950 W/mK) sahip olup ısı transfer uygulamaları için yüksek potansiyele sahip bir materyaldir. Bu nanodoldurucular içerisinde ise yüksek ısıl iletkenlik ve düşük yoğunluğa sahip olmaları sebebiyle karbon nanomalzemeleri tercih edilmektedir. Bunların yanı sıra

FDM'ye ısıl iletkenliği yüksek olan katkı maddelerinin ilave edilmesiyleelde edilen kompozitte partiküllerin birbirine temas etme şansları olmadığından FDM'de ısıl iletim yolları oluşmayabilir. Bu durumda ise yüksek termal iletkenliğe sahip gözenekli malzemeler kullanılır. Bu malzemeler arasında ise genişletilmiş grafit (EG) yüksek ısıl iletkenlik, yüksek stabilite, organik FDM'lerle uyumlu olması ve düşük yoğunluk gibi özelliklerinden dolayı daha çok tercih edilmektedir (Xia ve ark., 2010; Khodadadi ve ark., 2013; Sanusi ve ark., 2011; Kibria ve ark., 2015).

Yapılan son araştırmalarla birlikte farklı boyutlardaki nanomalzemelerin (<100 nm) ve türlerinin sentezi, organik FDM'lerin ısıl iletkenliklerinin iyileştirilmesi için yeni bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Nano yapılarda boyut azaldığından dolayı yüzey/hacim oranı artar ve bu da ısı transfer hızını arttırır. Nano katkı maddeleri yüksek ısıl iletkenlik değerlerine ve düşük yoğunluğa sahip olmalarından dolayı FDM'lerin ısıl iletkenliğini arttırmak için kullanılan diğer yöntemlerden daha iyi bir seçenek olmaktadır. Nanopartikül katkılı FDM'ler ile ısıl iletkenlikteki iyileşmenin yanında bugüne kadar var olmayan ekstra işlevler ve iyileştirmeler de sağlanabilmektedir. PCM içerisine yüksek termal iletkenliğe sahip nanoparçacıkların dağıtılmasının temelde 2 etkisi vardır:

1) FDM'de nanopartiküllerin varlığı burada çekirdeklenme maddesi olarak görev yapıp FDM'nin erime-donma sıcaklığının düşmesini sağlar. Bu da hem duyulur hem de gizli ısı değerlerini azalmasıyla sonuç verir. Burada duyulur ve gizli değerlerinin azalması ısıyı absorbe etme kapasitesinin de azaldığını gösterir. Dolayısıyla kullanılan kompozit daha az ısı depoladığından dolayı depo edilen ısı, gece boyunca optimum seviyenin üzerinde kullanılamaz.

2) Nanopartikül ilavesiyle parafinin ısıl iletkenlik değeri arttırılır. Yüksek ısıl iletkenlik sebebiyle ısı transfer hızı artar ve depolanan termal enerji normal süresinden daha kısa bir süre içinde ortama aktarılır. Nanopartikül hacmi arttıkça erime süreci daha da iyileşir (Mandal ve ark., 2019; Khodadadi ve ark., 2013; Temel ve Çiftçi, 2018).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Termal enerji depolama ile ilgili çok sayıda deneysel ve sayısal çalışma yapılmıştır. Aşağıda konu ile ilgili bazı çalışmalar verilmiştir.

2.1. Deneysel Çalışmalar

Sarı ve Karaipekli (2007), % 2, % 4 , % 7 ve % 10 kütle oranına sahip genişletilmiş grafite (EG) parafini emdirerek yeni bir kompozit hazırlamış ve hazırlanan bu kompozitlere geçici sıcak tel yöntemiyle parafine ilave edilmiş olan EG'nin etkisi incelenmiştir. Erime süresi, erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri gibi termal depolama özellikleri DSC analizi yapılarak belirlenmiştir. Saf parafinin ve ağırlıkça % 2, % 4, % 7 ve % 10 EG içeren parafinin ısıl iletkenlikleri sırasıyla 0.22, 0.4, 0.52, 0.68 ve 0.82 W/mK olarak ölçülmüştür. Parafinin ısıl iletkenliğinin artmasıyla beraber erime süresinin açık bir şekilde azaldığı tespit edilmiş ve böylece kompozitlerin erime sürelerinin kısaltılmasının ısıl iletkenlikteki artışa bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Kim ve Drzal (2009), sıvı parafin içerisine grafit nanoplateleti (xGNP) 75°C de ağırlıkça %1, %2, %3, %5 ve %7 oranında eklemişlerdir. DSC analizleri yapılarak termal özellikler belirlenmiştir. SEM görüntülerine bakılarak parafin içine dağıtılmış olan xGNP'nin homojenliği incelenmiştir. Parafin içindeki xGNP'nin homojenliğindeki artışla beraber yüksek elektriksel iletkenlik elde edildiği tespit edilmiştir. Isıl iletkenlik ölçüm sonuçları grafiğe dökülmüş ve oradan alınan ısıl iletkenlik değerleri ise ağırlıkça % 0, %1, %2, %5 ve %7 oranları için sırasıyla yaklaşık olarak 0.26, 0.34, 0.44, 0.5, 0.65 ve 0.8 W/mK olarak okunmuştur. İlave edilen xGNP oranındaki artışa bağlı olarak hem ısıl hemde elektriksel iletkenlikte artışlar gözlemlenmiştir. Sonuçlar, xGNP'nin kütle oranıyla hazırlanan kompozitlerin ısıl iletkenliklerinin arasında neredeyse doğrusal bir ilişkinin olduğu ortaya konulmuştur. Böylece parafine xGNP ilavesinin gizli ısı depolama kapasitesini düşürmeden FDM'lerin termal iletkenliğini iyileştirmek için etkili bir madde olduğu

sonucuna varılmıştır.

Ho ve Gao (2009), parafin içerisine Al_2O_3 nanoparçacıklarının ilave edilmesiyle beraber değişen termofiziksel özellikleri incelemişlerdir. Bunun için %5-10 arasındaki ağırlık oranına sahip Al_2O_3 nanoparçacıklı parafin numuneleri hazırlanmış ve DSC analizleri yapılarak erime-donma davranışları incelenmiştir. Bu analiz sonucunda Al_2O_3 nanoparçacıklarının parafin içerisinde dağılmasıyla birlikte hazırlanan kompozitlerin erime-donma davranışında küçük bir etki yarattığı gözlemlenmiştir. Ayrıca nanoparçacıklı FDM'lerin ısıl iletkenliklerinde $30^{\circ}C$'de %2-6 arasında nispi bir artışın olduğu da belirlenmiştir. $30^{\circ}C$ için ölçülen ısıl iletkenlik değerleri ağırlıkça %0, %5 ve %10 oranları için sırasıyla 0.13, 0.133 ve 0.139 W/mK'dir. $60^{\circ}C$ için ölçülen ısıl iletkenlik değerleri ağırlıkça %0, %5 ve %10 oranları için sırasıyla 0.121, 0.13 ve 0.145 W/mK'dir. Isıl iletkenlikteki artış sıcaklık arttıkça daha fazla arttığından dolayı $60^{\circ}C$'de görülen ısıl iletkenlikteki artış %17'den daha fazla olmuştur.

Zeng ve ark. (2010), FDM olarak 1-tetradekanol içerisine Ag nanotel ilave ederek kompozitler hazırlamış ve hazırlanan bu kompozitlerin termofiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Bunun için FDM içerisine ağırlıkça % 9.09, %23.08, %37.58, %46.08 ve %62.73 oranlarında Ag nanotel ilave edilmiştir. Bu çalışma ile FDM'nin termal iletkenliğini iyileştirmek için ilk kez Ag nanotel kullanılmıştır. Isıl iletkenlik ölçümü yapılmış ve grafik olarak yansıtılmıştır. Yaklaşık olarak okunan değerlere göre ağırlıkça %9.09, %23.08, %37.58, %46.08 ve %62.73 oranlarına sahip kompozitlerin ısıl iletkenlikleri ise sırasıyla 0.32, 0.42, 0.49, 0.6, 0.82 ve 1.46 W/mK olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %62.73 ve hacimce %11.8 oranında Ag nanotel içeren 1-tetradekanol-Ag bileşikli FDM'de ısıl iletkenliği 1.46 W/mK olarak ölçülürken faz değişim entalpisi 76.5 J/g olarak ölçülmüştür. Bu da termal iletkenlikle beraber termofiziksel özelliklerin iyileştiği tespit edilmiştir.

Wang ve ark. (2010), parafin içerisine ağırlıkça %0, %1, %2, ve %5 oranlarında Al_2O_3 nanoparçacıklarını ilave ederek nanokompozitler hazırlamış ve bu nanokompozitlerin termofiziksel özelliklerini incelemiştir. Isıl iletkenlikleri geçici

sıcak tel (SHW) yöntemi ile ölçülmüş ve DSC analizleri yapılmıştır. En yüksek ısıl iletkenlik 288 K'de elde edimiş ve ölçülen tüm değerler grafiğe yansıtılmıştır. Oradan okunan yaklaşık değerlere göre ağırlıkça %0, %1, %2 ve %5 oranlarına sahip kompozitlerin ısıl iletkenlikleri ise sırasıyla 0.22, 0.255, 0.265 ve 0.28 W/mK olarak ölçülmüştür Elde edilen sonuçlara bakıldığında artan nanoparçacık oranı ile beraber nanokompozitlerin hem erime noktasında hem de gizli ısı kapasitesinde düşüş gözlemlenmiştir. Ayrıca ilave edilen nanoparçacık oranına bağlı olarak gizli ısı değerlerinde artışlar tespit edilmiş ve saf parafine kıyasla termal iletkenlikte artış gözlemlenmiştir. Bu artışın da artan nanoparçacık oranı ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir.

Moghadassi ve ark. (2010), parafin ve monoetilen glikolün (MEG) içerisine CuO nanopartiküllerinin farklı boyutlarda ve farklı hacim oranlarında (%0.01, %0.02, %0.03, %0.04 ve %0.05) ilave edilmesinin ısıl iletkenliğe etkisini araştırmışlardır. Nanopartiküllerin parafin ve MEG içinde homojen dağılımını sağlayabilmek amacıyla ağırlıkça %15 oranında oleik asit ilave edilmiştir. Hem parafin hem de MEG için nanopartiküllerin kütle oranlarının arttırılmasıyla ve nanopartiküllerin boyutunun küçülmesiyle ısıl iletkenlik değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Isıl iletkenlikteki en büyük artış yüksek hacim oranı ve düşük partikül boyutuna sahip kompozitte meydana gelmiştir. Saf parafinin ısıl iletkenlik değeri 0.21 W/mK; 30 nm boyutunda ve hacimce %0.05 oranında CuO nanopartikül içeren kompozitin değeri yaklaşık 0.32 W/mK olarak ölçülmüştür.

Wu ve ark. (2010), parafin içerisine nanoparçacıklar ilave edilerek yeni bir nanoakışkan FDM hazırlamışlardır. Parafinin ısı transfer oranını iyileştirmek için Bakır (Cu), Alüminyum (Al) ve Karbon/Bakır (C/Cu) nanoparçacıklarını ağırlıkça %0, %0.5 ve %1 oranlarında kullanmışlardır. Cu nanoparçacıklar karışımlar sonucunda ısı transferi en iyi performans gösteren nanoparçacıklar olmuştur. Cu/Parafin kompozit ile saf parafin malzemesini termal özellikleri DSC cihazında belirlemişlerdir. Isıl iletkenlikler geçici sıcak tel yöntemi ile ölçülmüştür. Ağırlıkça %0 ve %1 oranlarında nanoparçacık içeren Cu/parafin kompozitinin ısıl iletkenliği sırasıyla sıvı halde 0.1687 ve 0.1878 W/mK iken katı halde 0.2699 ve 0.2908 W/mK

olarak ölçülmüştür. Gizli ısıları ve faz değişim sıcaklıkları 100 termal cevrim sonrasında çok küçük değişiklikler olmuşlardır. %1 Cu nanoparçacıklar ile kompozitin erime ve katılaşma zamanı sırasıyla %30.3 ve %28.2 azaldığını bulmuşlardır.

Xia ve ark. (2010), ağırlıkça %0-10 arasındaki oranlarda genişletilmiş grafiti (EG) parafine ilave ederek EG/parafin kompozitini hazırlamış ve parafine EG ilavesinin ısıl iletkenlik, gizli ısı değeri gibi termofiziksel özelliklerine etkisini incelemişlerdir. DSC analizi yapılmış ve gözenekli EG'nin parafinin faz değişim davranışı üzerindeki etkisini gözlemlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre EG ilavesinin kompozit FDM'lerde faz değişim sıcaklığında kaymalara sebep olduğu görülmüştür. Kompozit FDM'lerde erime-donma noktasının saf parafine göre maksimum sapması 1.2°C iken en yüksek erime-donma sıcaklığının 5.6°C olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra ısıl iletkenlik testleri yapılmış ve 15°C'de yapılan bu ölçümler grafiğe yansıtılmıştır. Oradan okunan yaklaşık değerlere göre ağırlıkça %0, %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %8, %9 ve %10 oranlarında EG içeren parafinin ısıl iletkenlik değerleri sırasıyla 0.305, 0.48, 0.5, 0.6, 1.3, 1.8, 2.35, 3.1, 3.25, 3.6 ve 3.83 W/mK olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak ise ilave edilen EG oranının artmasıyla beraber ısıl iletkenliklerde de artışlar görülmüştür. Ağırlıkça %10 EG oranına sahip kompozitin ısıl iletkenliğindeki artış saf parafine göre 10 kat daha fazla olmuştur. Hazırlanan kompozitlerin şarj-deşarj testlerinde ise enerjiyi depolama-salma sürelerinin saf parafine göre sırasıyla %48.9 ve %66.5 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Böylece enerji depolama-salma sürelerinde de bir iyileştirme söz konusu olmuştur.

Cui ve ark. (2011), FDM olarak soy mumu ve parafin mum kullanılarak içerisine karbon nanofiber (CNF) ve karbon nanotüp (CNT) doldurularak termal özellikleri ve termal iletkenliği iyileştirmek için deneysel olarak bir çalışma yapmışlardır. FDM'nin içerisine %0, %1, %2, %5 ve %10 olmak üzere farklı oranlarda CNF ve CNT karıştırılarak yeni kompozitler hazırlamışlardır. CNF-parafin kompoziti için ölçülen ısıl iletkenlik değerleri sırasıyla 0.320, 0.398, 0.411, 0.439 ve 0.450 W/mK'dir. CNF-soya mumu kompoziti için ölçülen ısıl iletkenlik değerleri

sırasıyla 0.324, 0.414, 0.426, 0.467 ve 0.469 W/mK'dir. CNT-soya mumu kompoziti için ölçülen ısıl iletkenlik değerleri sırasıyla 0.324, 0.343, 0.454, 0.395 ve 0.403 W/mK'dir. Sonuç olarak hazırlanan numuneler saf FDM'lerden daha iyi bir termal iletkenliğe sahip olduğu tespit etmişlerdir. CNT ve CNF arasında bir karşılaştırma yaptıklarında ise CNF, CNT'den daha iyi bir termal iletken olduğu kanaatine varmışlardır.

Sanusi ve ark. (2011), grafit nanofiber (GNF) ile güçlendirilmiş parafinin alüminyum kanat takımı arasına konularak ısıl depolamaya ve katılaşma süresine olan etkisi incelenmiştir. GNF oranının artırılmasıyla termal tutma ünitesindeki maksimum sıcaklığın %48 oranında azaldığı görülmüştür. Bu ilaveyle birlikte FDM'nin erime sıcaklığına ulaşma süresi önemli ölçüde geciktirilmiştir. Termal tutma ünitesinin en-boy oranının artmasıyla saf ve GNF ilaveli FDM arasında ısınma süresindeki farkın da arttığı ortaya konulmuştur. 1 en-boy oranları için GNF ile güçlendirilmiş FDM'nin katılaşma süresinin %61 oranında kısaldığı tespit edilmiştir.

Lin ve Kayiem (2012), FDM'lerin güneş enerjisi depolama uygulamalarında kullanılmak üzere FDM'nin termal özelliklerini iyileştirmek için parafin içerisine ağırlıkça %1 ve %2 oranlarında 20 nm boyutunda Cu nanopartiküllerini ilave etmiştir. Sonuç olarak ise ısıl iletkenlik ve gizli ısı değerlerinde artış; erime sıcaklıklarında ise düşüş tespit edilmiştir.

Jesumathy ve ark. (2012), deneysel olarak yaptıkları çalışmada, FDM'den parafin kullanılması ve içerisine termal iletkenliği arttırabilmek için ağırlıkça % 0, %2, %5 ve %10 kütle oranlarında bakır oksit nanopartiküller kullanılarak dikey bir silindir içerisinde saf parafin ile bakır oksit nanopartikülleri eklenmiş olan parafinin termal iletkenlikleri ve termal karakteristiklerini incelemişlerdir. 45°C, 59°C, 65°C'de ısıl iletkenlik ölçümleri yapılmış ve grafiğe yansıtılmıştır. Grafikten okunan yaklaşık değerlere göre 45°C'de ölçülen ısıl iletkenlik değerleri sırasıyla 0.23, 0.24, 0.249 ve 0.26 W/mK olup saf parafine göre yaklaşık % 4, %7 ve %12 oranlarında artış sağlanmıştır. 59°C'de ölçülen ısıl iletkenlik değerleri sırasıyla 0.3, 0.32, 0.34 ve 0.35 W/mK olup saf parafine göre yaklaşık % 4.9, %8.17 ve %11.44 oranlarında artış

sağlanmıştır. 65°C'de ise sıvı haldeki kompozitte ise sırasıyla % 3.77, %6.92 ve %13.21 oranlarında artış sağlanmıştır. Yapılan deneysel sonuçlar, bakır oksit naopartikül katkılı parafinin saf parafine göre erime/katılaşma süreleri düşmüştür ve termal iletkenlik değerlerinde artış olduğu tespit etmişlerdir.

Taşkıran (2013), yaptığı çalışmada ötektik FDM ve NPKFDM kullanılarak termal enerji depolama süreci incelenmiştir. Ötektik FDM olarak miristik asit (%90) tiyosinamin karışımı kullanılmıştır. Bunun için 17 adet FDM ve bunlara eklenmesi için bakır oksit (CuO), alüminyum oksit ($Al_2O_{3)}$ ve grafit nanofiber (GNF) olmak üzere 3 tane nanoparçacık kullanmıştır. Hazırlanan karışımlardan en iyi termo fiziksel özelliğe sahip olan karışım belirlenip deney setinde kullanılmıştır. Deney setine ise iki adet ısı değiştiricisi konulmuştur. Bu ısı değiştiricilerden birinde, Faz Değiştiren Madde (FDM), diğerine ise Nano Parçaçık Katkılı Faz Değiştiren Maddeler (NPKFDM) yerleştirilmiştir. Aynı anda hem NPKFDM'nin hem de FDM'nin erime/katılaşma süreci incelenmiştir. Karışımlara, farklı özelliklere sahip ve termal iletkenlikleri iyi olan nanoparçacık ilave edilerek termal özellikleri iyileştirilmiştir. Ötektik FDM'nin içerisine nanoparçacıklar belirli oranlarda (%1, %1.5, %2, %5 ve %10) ilave edilerek, bu karışımların termal özellikleri incelenmiştir. Yapılan karışımlar sonucunda, %1 oranında ilave edilmiş olan bakır oksit NPKFDM karışımı seçilmiştir. Ağırlıkça %1 oranında Cu içeren kompozitin ısıl iletkenliği 0.11 W/mK olrak ölçülürken ötektik FDM'nin ısıl iletkenliği ise 0.1 W/mK olarak ölçülmüştür. Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, NPKFDM'nin hem termal özelliklerini hem de erime/katılaşma sürelerini iyileştirdiğini göstermiştir.

Fan ve ark. (2013), yaptıkları çalışma ile yüksek ısıl iletkenlik ve nispeten düşük yoğunluğa sahip olmaları sebebiyle çeşitli karbon nano dolgu malzemelerinin, parafin bazlı nankompozit FDM'lerin ısıl iletkenlik ve enerji depolama özelliklerini araştırmışlardır. Karbon tabanı malzemeler olarak kısa uzun çok duvarlı karbon nanotüpleri, karbon nano elyafları ve grafen nanoplateletler (GSMH) kullanılmış ve ağırlıkça %0-5 arasındaki oranlarda değişen kütle konsantrasyonuna sahip nanokompozit numuneler hazırlanmıştır. Katı haldeki ısıl iletkenlikleri geçici sıcak tel yöntemi kullanarak yüksek sıcaklıklarda ölçülüp grafiğe yansıtılmış ve depolama

özellikleri DSC analiziyle tespit edilmiştir. Grafikten okunan yaklaşık değerlere göre 50°C'de ölçülen ısıl iletkenlik değerleri kısa duvarlı karbon nanotüp (S-MWCNT) için sırasıyla 0.28, 0.35, 0.365, 0.37, 0.39 ve 0.425 W/mK; uzun duvarlı karbon nanotüp (L-MWCNT) için sırasıyla 0.28, 0.29, 0.34, 0.36, 0.375 ve 0.393 W/mK; CNF için sırasıyla 0.28, 0.29, 0.288, 0.27, 0.318 ve 0.33 W/mK; GNP için sırasıyla 0.28, 0.43, 0.58, 0.63, 0.68 ve 0.7 W/mK'dir. Nanopartikül katkılı FDM'lerin ısıl iletkenliklerinin kütle oranının artmasıyla arttığı görülmüş ve bu artış oranının nanodolgu maddelerinin boyut ve şekline bağlı olduğu tespit edilmiştir. Isıl iletkenlikteki en büyük artış GNP bazlı nanokompozit FDM'lerde görülmüş olup bu artış ağırlıkça %5 oranına sahip kompozitte %170 oranında bir artış olarak ölçülmüştür.

Li (2013), yaptığı çalışma ile FDM'lerin nanografit (NG) ile kullanılmasıyla ısıl iletkenliklerinin iyileştirilmesini amaçlamıştır. Bunun için parafine ağırlıkça %0, %1, %4, %7 ve %10 oranlarında NG ilave edilerek parafin-NG kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin SEM görüntüleri ile mikroyapılarını, DSC analizleriyle ise termal özelliklerini incelemiştir. NG'nin nano katmanları FDM içerisinde rastgele dağıtılmış ve dağıtılan bu NG'lerin ısı iletimini arttırdığı ve FDM'de verimlilik açısından enerji depolama performansını geliştirdiği gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %0, %1, %4, %7 ve %10 NG içeren malzemenin ısıl iletkenlik değerleri sırasıyla 0.35, 0.3650, 0.4971, 0.5685 ve 0.9362 W/mK olarak ölçülmüştür. Parafin-NG kompozitinde NG oranının artmasıyla gizli ısı değerinin yavaş yavaş azalıp ısıl iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir.

Shi ve ark. (2013), parafinin termal özelliklerini iyileştirmek amacıyla parafin içerisine ağırlıkça %0, %1, %2, %5 ve %10 oranlarında grafen veya xGNP'nin ilave edilmesiyle ortaya çıkan etkileri araştırmışlardır. Isıl iletkenlik ölçümleri yapılmış ve bu sonuçlar grafiğe yansıtılmıştır. Grafikten okunan yaklaşık değerlere göre katı xGNP-parafin kompozitinin ısıl iletkenlikleri sırasıyla 0.25, 0.34, 0.65, 1.75 ve 2.75 W/mK; sıvı xGNP-parafin kompozitinin ısıl iletkenlikleri sırasıyla 0.13, 0.25, 0.35, 1.25 ve 2.13 W/mK; katı grafen-parafin kompozitinin ısıl iletkenlikleri sırasıyla 0.25, 0.28, 0.31, 0.36 ve 0.42 W/mK; sıvı grafen-parafin kompozitinin ısıl iletkenlikleri

sırasıyla 0.13, 0.24, 0.28, 0.15 ve 0.11 W/mK olarak ölçülmüştür. Parafin-xGNP kompozitinin ısıl iletkenliğinde daha fazla artış gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %10 xGNP ilavesiyle saf parafine göre ısıl iletkenlikte 10 kattan daha fazla bir artış gözlemlenmiştir. Grafen-parafin kompozitinde ise artan elektriksel iletkenliğin parafin-xGNP kompozitine oranla daha fazla olduğu tespit edilirken ısıl iletkenlik artışının daha az olduğu belirlenmiştir. Bunun ise nano arayüzlerinin yoğunluğunun ısı transferini engellemesinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Ayrıca ağırlıkça %2 oranında grafen içeren grafen-parafin kompozitinin 185.2°C ye kadar şeklini koruyabiliyorken xGNP-parafin kompozitinin 67°C ye kadar şeklinin sabit kaldığı ortaya konmuştur. Grafenin daha yüksek sıcaklıkta olmasının ise aşırı geniş arayüz alanına sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Ho ve Gao (2013), parafin içerisine ağırlıkça %0, %5 ve %10 oranlarında Al_2O_3 nanoparçacıklarını ilave etmiş ve termal özelliklerini incelemiştir. Bunun için 25 mmx25 mmx60 mm ebatlarındaki kare mahfaza kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre nanoparçacık miktarının arttırılmasıyla eriyik içindeki doğal taşınımın bozulduğu ve bu nedenle saf parafine göre mahfaza içine aktarılan toplam enerjinin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Jiang ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada pol, kabuklu bir dizi parafin balmumu mikrokapsüllerini kullanarak ağırlıkça %0, %5, %16, %27, %33 ve %38 oranlarında Al_2O_3 nanoparçacık içeren nano-Al_2O_3 kütlesinde sentezlemişlerdir. Hazırlanan numunelerin SEM, DSC, TGA ve ısıl iletkenlik olarak nano- Al_2O_3 'ün morfoloji ve ısıl performansa olan etkisini araştırmışlardır. Isıl iletkenlik ölçümleri yapılmış ve bu değerler sırasıyla 0.2442, 0.2786, 0.3104, 0.3409, 0.3591 ve 0.3816 W/mK olarak belirtilmiştir. Hazırlanan numunelerden optimum hazırlama koşullarında eklenen ağırlıkça %16 orana sahip nano- Al_2O_3'ün en iyi ısıl performansı gösterdiği tespit edişmiştir. Bu kompozitin faz değişim sıcaklığı 23.75°C ve entalpisi 93.41 J/g olarak ölçülmüştür. DSC analizi sonucunda kompozitin faz değişim sıcaklığında uygun bir sıcaklık değişimi gösterdiği ve yüksek kapsülleme verimliliği sağladığı görülmüştür. TGA sonuçlarına göre nano-Al_2O_3 ile modifiyeli mikrokapsüllerin geleneksel MEFDM'ye göre daha iyi bir termal stabilite gösterdiği

görülmüştür. Parafin mikrokapsüllerinin ısıl iletkenliğindeki artış, yüksek ısıl iletken olan nano- Al_2O_3'ün varlığı ile sağlandığı belirtilmiştir.

Sarı ve ark. (2014), yaptıkları çalışma ile mikro/nano kapsüllenmiş parafinin ötektik karışımlarını hazırlamış ve bu karışımların polimetilmetakrilat (PMMA) kabuğu ile termal enerji depolama özelliklerini belirlemeyi amaçlamışlardır. PMMA-C17AC24, PMMA-C19AC18, PMMA-C19AC24 ve PMMA-C20AC24 olmak üzere sentezlenen 4 adet mikro-nano kapsülsün Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopi analizini yapmışlardır. POM, SEM ve PSD analizi yapılarak PMMA/PEM mikro-nano kapsüllerin bouyutunun küresel şekilde olduğu gözlemlenmiştir. DSC analizi yapılarak en yüksek PEM oranına sahip mikro-nano kapsüllerin yaklaşık 20-36°C erime sıcaklığına ve 86-169 J/g'lık gizli ısı depolama kapasitelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Termogravimetri analizi (TGA) yapılarak kapsüllenmiş PEM'Lerin 5000 kez tekrarlanan erime-donma işlemlerinin sonucu olarak iyi bir termal güvenilirlik ve kimyasal stabiliteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ısıl iletkenlik ölçümleri yapılmıştır, C17, C18, C19, C20 ve C24 maddelerinin ısıl iletkenlikleri sırasıyla 0.19, 0.21, 0.21, 0.22 ve 0.24 W/mK'dir. C17AC24, C19AC18, C19AC24, C20AC24 ve PMMA kabuğunun ısol iletkenlikleri sırasıyla 0.21, 0.21, 0.21, 0.22 ve 0.23 W/mK'dir. Son olarak ise PMMA/C17AC24, PMMA/C19AC18, PMMA/C19AC24 ve PMMA/C20AC24 maddelerinin ısıl iletkenlikleri sırasıyla 0.19, 0.19, 0.19 ve 0.20 W/mK olrak ölçülmüştür. PEM'lerde iyi termal iletkenlik değerleri de elde edilmiştir.

Şahan ve ark., (2015), sol-gel yöntemiyle nano magnetit sentezlemiş ve sentezlenen bu nano magnetitleri parafin içerisine ağırlıkça %1, %5, %10 ve %15 oranlarında ilave ederek nanokompozit hazırlamışlardır. DSC analizi yapılarak termal özellikleri belirlenmiştir. Ağırlıkça %10 oranında nanomagnetit içeren kompozitin gizli ısı depolama kapasitesinin yaklaşık olarak %20 arttığı tespit edilmiştir. Manyetitin ısıl iletkenliğinin parafine oranla 50 kat daha yüksek olması parafin nanokompozitinin ısıl iletkenliğini arttırmada etkili olabileceği ortaya konmuştur.

Lin ve Kayiem (2016), parafin wax içerisine ağırlıkça %0.5, %1, %1.5 ve %2 oranlarında Cu nanopartiküllerini ilave etmiş ve elde edilen nanokompozitin termal özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışma sonucunda ağırlıkça %0.5, %1, %1.5 ve %2 oranlarına sahip Cu-Parafin nanokompozitlerinin ısıl iletkenlik değerlerinin saf parafine göre sırasıyla %14, %23.9, %42.5 ve %46.3 oranında arttığı tespit edilmiştir. Yapılan TGA analizi sonucunda nanokompozitlerin kimyasal yapısında herhangi bir değişikliğin olmadığı ve saf parafine göre termal stabilitenin iyileştirildiği sonucuna varılmıştır. Hazırlanan bu nanokompozitlerden ağırlıkça %1 oranında Cu nanopartikülleri içeren nanokompozit güneş enerjisi depolama sisteminde kullanılmış ve sistemin verimliliğini %1.7 oranında arttırdığı tespit edilmiştir.

Chaichan ve ark. (2015), parafin içerisine ağırlıkça %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında Al_2O_3 ve TiO_2 nano dolguları ilave ederek elde edilen nanokompozitlerin termal performansını incelemiştir. Kütle oranının artmasıyla her iki nano dolgu için de ısıl iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %5 oranında Al_2O_3 ve TiO_2 içeren nanokompozitlerin saf parafine göre ısıl iletkenliklerinde sırasıyla %65 ve %40'tır. Nano dolgu ilavesiyle şarj/deşarj sürecinin daha kısa sürelerde merydana geldiği belirlenmiştir. Sonuç olarak ise nanodolgu ilavesiyle hazırlanmış olan nanokompozitlerin ısı transfer hızında meydana getirdikleri artış sebebiyle termal enerji depolama uygulamalarında kullanılmaları açısından yüksek potansiyele sahip oldukları tespit edilmiştir.

Nourani ve ark. (2016), parafinin ısıl özelliklerini iyileştirmak amacıyla Al_2O_3 nanoparçacıkarını kullanmışlardır. Bunun için ağırlıkça %0, %2.5, %5, %7.5 ve %10 oranlarına sahip Al_2O_3 nanoparçacıklarını içeren bir dizi stabil ve homojen parafin bazlı kompozit FDM'ler hazırlamışlardır. Isıl özelliklerini belirleyebilmek için DSC analizleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda hazırlanan kompozitlerin ısıl iletkenliklerinin ilave edilen Al_2O_3 nanoparçacıklarının kütle oranlarının arttırılmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Ölçülen ısıl iletkenlik değerleri katı için sırasıyla 0.197, 0.227, 0.236, 0.245 ve 0.259 W/mK iken sıvı için sırasıyla 0.148, 0.152, 0.156, 0.162 ve 0.167 W/mK olarak ölçülmüştür. En iyi ısıl iletkenlik ise

35°C'de ağırlıkça %10 oranında Al_2O_3 nanoparçacık içeren kompozitte gözlemlenmiştir. Kompozitlerin düzenlenmiş yapıları sebebiyle katı haldeki ısıl iletkenliklerinin sıvı haldekinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Ağırlıkça %10 oranında Al_2O_3 nanoparçacığa sahip kompozitin erime-donma sürelerinde %27 oranında azalma tespit edilmiştir. Nanokompozitlerin saf parafine nazaran ısıtma sürelerinde önemli bir azalma görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan FDM'lerin 120 erime-donma döngüsünden sonra iyi bir termal güvenilirlik göstermiş ve bu malzmenin enerji depolamada kullanılabilcek iyi bir ısı depolama malzemesi olabileceği sonucuna varılmıştır.

Babapoor ve ark. (2016), parafin içerisine farklı oranlarda farklı nanopartiküllerin ilave edilmesiyle elde edilcek olan nanokompozitlerin ısıl performansını incelemiştir. Ağırlıkça %2, %4, %6 ve %8 oranlarında SiO_2 (11 nm ve 20 nm), Al_2O_3, ZnO ve Fe_2O_3 nanopartiküllerini parafin içerisine ilave ederek nanokompozitler elde etmiştir. Deneysel ölçümler sonucunda parafine nanopartikül ilavesi ile ısıl iletkenlikte artış gözlemlenmiştir. DSC analizleri sonucunda nankompozitlerde katılaşma sürecindeki pik sıcaklıklar artış gözlemlenmiş ve en büyük artış ağırlıkça %4 Fe_2O_3 nanopartikülü içeren numuneden tespit edilmiştir. Nanopartikül ilavesi ile gizli ısı kapasitelerinin azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak ise parafine nanopartikül katkılanması ile ısıl iletkenlik erime/donma başlangıç/pik/son sıcaklığı, ısı kapasitesi gibi termal özelliklerin değiştiği ortaya konmuş ve bu değişikliklerin parametrelerin (ağırlık oranları, nanopartikül çeşidi) uygun seçimine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma için optimum termal özellikler gösteren numunenin ağırlıkça %8 oranında ZnO nanopartikül içeren nanokompozitin olduğuna karar verilmiştir.

Parlak ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada ağırlıkça %0, %1, %3, %5, %7 ve %10 oranlarında grafen nanoplateletin parafine ilave edilmesiyle elde edilen malzemenin ısıl performansını ve enerji depolama özelliklerini incelemişlerdir. Bunun için 40 mm x 40 mm x 40 mm ebatlarına sahip kübik alüminyum bir kutu kullanılmıştır. Sıcaklık değişimlerini görebilmek için depolama hacminin çeşitli yerlerine J tipi termokupllar yerleştirilmiştir. Saf parafinin düşük ısıl iletkenliğe sahip

olması sebebiyle kompozitlerden elde edilen sıcaklık değişimleri daha yüksek çıkmıştır. Isıl iletkenlikleri ölçülmüş ve bu değerlerin sırasıyla 0.3835, 0.5138, 0.6813, 0.8761, 1.1128 ve 1.52 W/mK olduğu belirtilmiştir. Parafine grafen ilavesiyle beraber ısıl iletkenlikte artış gözlemlenmiş ve bu artış ağırlıkça %10 oranında grafen içeren kompozitte yaklaşık olarak %300 oranında bir artış olarak belirlenmiştir. Grafen oranının arttırılmasıyla enerji depolama modülündeki sıcaklık farkının büyük oranda azaldığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %10 oranında grafen içeren kompozitte neredeyse tek düze bir şekilde ulaşılmıştır.

Nourani ve ark. (2018), güneş enerjisi depolayan sistemlerde ısı transfer hızını arttırabilmek için parafin içerisine ağırlıkça %2.5, %5, %7.5 ve %10 oranlarında Al_2O_3 nanopartiküllerini ve parafin içinde bu nanopartiküllerin stabilitesini koruyabilmek için SSL, SDS ve lesitin kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitlerden SSL ilaveki kompozitlerin daha iyi stabilite gösterdiği görülmüş ve deneyler SSL içeren kompozitlerden üzerinden yürütülmüştür. Sonuç olarak ise erime hızımda artışlar tespit edilmiştir. Ağırlıkça %2.5, %5, %7.5 ve %10 oranlarına sahip kompozitler için erime hızında sırasıyla %6, %10, %16 ve %29 oranında artışların olduğu belirlenmiştir.

Sami ve Etesami (2017), yaptıkları çalışmada parafine ağırlıkça %0.5, %0.7, %1, %2, %3 ve %4 oranlarında TiO_2 nanopartiküllerinin yanında 1:3.5, 1:4 ve 1:4.5 olmak üzere üç farklı oranda sürfaktan ilave etmişlerdir. İlave ettikleri Sodyum Stearol Laktilat (SSL) sürfaktanın termal özelliklere ve stabiliteye etkisini araştırmışlardır. Bunun için SSL ile ve SSL olmadan 2 grup numune hazırlanıp termal döngüye tabi tutulmuşlardır. Yapılan SEM analizi sonucunda ağırlıkça %1 ve %3 oranlarında TiO_2 içeren parafin numunelerinin SSL ile ve SSL'siz görüntülerine bakıldığında SSL ilavesiz olan numunedeki nanopartiküllerde topaklaşma görülürken SSL ilaveli numunede yüzey enerjisi düştüğünden dolayı nanopartiküllerin dağılımının daha homojen olduğu görülmüştür. Yapılan DSC analizi sonucunda ise en yüksek gizli ısı kapasite değeri SSL ilavesiz numune ağırlıkça %1 oranında TiO_2 içeren numunede 165,1 J/g iken SSL ilaveli numune ağırlıkça %3 oranında TiO_2 içeren numunede 167 J/g olarak belirlenmiştir. Termal iletkenlik ölçümü sonucunda

ise ilave edilen nanopartiküllerin termal iletkenlikte artışlara sebep olduğu ve en iyi artışın %47,85 oranında olduğu belirtilmiştir. Yapılan termal döngüler sonucunda fiziksel ve termal kararlılık bakımından en uygun numunenin ağırlıkça %3 oranında TiO_2 içeren numunenin oduğu belirlenmiş ve yapılan TGA analizi sonucunda ise saf parafin, TiO_2-parafin ve TiO_2-parafin-SSL numunelerinin karşılaştırılmasıyla en iyi stabilitenin SSL ilaveli numunede sağlandığı tespit edilmiştir.

Amin ve ark. (2018), yaptıkları çalışmayla nano FDM bazlı parafinin termal özelliklerini incelemiş ve gizli ısı değerlerini iyileştirmiştir. FDM olarak parafin kullanılıp nanoparçacık olarak ise ağırlıkça % 5, %10 ve %15 oranlarında Fe_3O_4, CuO, TiO_2 ve ZnO ilave edilerek nanokompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu nanokompozitlerin termal özellikeleri DSC analizi yapılarak belirlenmiştir. Sonuç olarak parafine nanoparçacık ilavesi ile gizli ısı değerlerinde artış tespit edilmiştir. Tüm kompozitler arasında ise gizli ısı değerindeki en büyük artış %78.89 oranında ağırlıkça %5 CuO nanoparçacık içeren kompozitte görülmüş olup onu %20.67'lik artış oranıyla ağırlıkça %5 oranında Fe_3O_4 içeren nanokompozit takip etmiştir. Ağırlıkça %5 oranında ZnO içeren kompozitte %20.17'lik ve ağırlıkça %15 oranında TiO_2 içeren kompozitte %7.5 oranında artış gözlemlenmiştir.

Chaichan ve Kazem (2018), parafinin içine Al_2O_3 nanopartiküllerini ilave ederek hazırladıkları nanokompozitin bir güneş enejisi damıtıcısının üretkenliği üzerindeki etkilerini incelemiştir. Parafine Al_2O_3 nanopartiküllerinin ilave edilmesiyle ısı transfer hızı, viskozite, yoğunluk ve ısıl iletkenlik değerlerinde artış olurken gizli ısı değerlerinde azalmanın olduğu belirtilmiştir. Saf parafinin eklendiği damıtıcının veriminde %10.38 oranında artış sağlanırken nanokompozit ilaveli damıtıcıda %60.53 oranında artış sağlanmıştır.

Shahsavar ve ark. (2019), yüzey aktif madde olarak seçilen oleik asit katkılı sıvı parafin içerisine Al_2O_3 nanoparikülleri ilave edilerek hazırlanmış olan nanoakışkanların değişen nanopartikül ve yüzey aktif madde oranlarının ısıl iletkenlik ve viskoziteye olan etkisi araştırılmıştır. Bunun için deneyler 20-50°C aralığında yapılmış ve ağırlıkça %1, %2 ve %5 oranlarında Al_2O_3 nanopartikülleri;

1:3, 2:3 ve 3:3 oranlarında yüzey aktif madde kullanılmıştır. Sonuç olarak nanopartikül oranının arttırılmasıyla ısıl iletkenlik ve viskozitede artış gözlemlenirken, sıcaklık artışı ile ısıl iletkenlikte artış, viskozitede ise düşüş gözlemlenmiştir. İlave edilen yüzey aktif madde ile viskozitenin arttığı, ısıl iletkenliğin ise önce arttığı sonra düştüğü belirlenmiştir. Ağırlıkça %5 oranında Al_2O_3 nanopartikülleri, 2:3 oranında oleik asit içeren nanoakışkanda 20°C'de ısıl iletkenlikte %6,06 artış tespit edilirken 50°C'de bu artış %23.24 olarak tespit edişmiştir.

Shahsavar ve ark. (2019), yaptıkları diğer çalışmada parafin içerisine ağırlıkça %0.5, %1, %1.5, %2, %2.5 ve %3 oranlarında Fe_3O_4 nanopartiküllerini ilave ederek hazırladıkları nanokompozitlerin viskozite ve ısıl iletkenlik değerindeki değişimleri incelemişlerdir. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin parafin içerisindeki stabilitesini sağlayabilmek amacıyla yüzey aktif madde olarak 1:3, 2:3 ve 1:1 oranlarında oleik asit eklemiştir. En iyi stabilite 2:3 oranında elde edildiğinden dolayı numuneler bu oran üzerinden hazırlanıp 20-90°C sıcaklık aralığında deneylere tabi tutulmuştur. Sonuç olarak ise nanopartikül oranının artmasıyla ısıl iletkenlik ve viskozite değerlerinin arttığını; sıcaklığın artmasıyla ise ısıl iletkenliğin arttığı fakat viskozitenin azaldığı tespit edilmiştir.

Chen ve ark. (2019), yaptıkları çalışma ile verimli güneş ısıl dönüşümü, ısıl depolama ve termoelektrik uygulamalarında kullanılmak üzere parafine CuO nanoparçacık katkılanmasının etkilerini belirlemeyi amaçlamışlardır. Sabit olan sıcaklık CuO nanoparçacıklarının düşük kütle oranlarında (%0, %0.01, %0.05 ve %0.1) eklenmesiyle artmıştır. Parafine CuO nanoparçacıklarının ilavesiyle FDM'lerin ışığı absorbe etme yeteneği arttırılarak güneş ısıl dönüşüm kapasitesini önemli ölçüde geliştirilebileceği ortaya konmuştur. Solar termoelektrik deneyi sonucunda ise CuO nanoparçacık katkılı parafinden elde edilen voltaj değeri saf parafine göre 1.8 kat daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca CuO-parafin kompozitinde güneş simülatörünün devre dışı kalmasıyla voltaj çıkışı devam etmiştir. Sonuç olarak CuO nanoparçacık katkılanmasıyla güçlü güneş ışığını emme kabiliyeti elde edilir ve güneş enerjisinin termoelektrik enerjiye dönüşümünde ve

depo edilmesinde büyük katkı sağladığı ortaya konulmuştur. Bunun yanında parafine ilave edilen CuO nanoparçacıklarının oranlarının çok düşük olması sebebiyle ısıl iletkeliklerinde neredeyse hiçbir değişim gözlemlenmemiş ve bu nedenle de ısıl iletkenliğin güneş enerjisi depolama performansı üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur.

Rufuss ve ark. (2018), parafin içine TiO2, CuO ve grafen oksit (GO) ilave ederek güneş enerjisi depolama sisteminde kullanılarak sisteme olan etkisi incelenmiştir. Nanopartiküllerin parafin içinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla sıvı hale getirilen parafinin içine 1:1 oranında yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) ilave edilmiştir. Daha sonra ağırlıkça %0.3 oranında nanopartiküller ilave edilerek homojen nanokompozitler elde edilmiştir. TGA analizi sonucunda saf parafine göre parafin+TiO2 (NPCM-1), parafin+CuO (NPCM-2) ve parafin+GO (NPCM-3) için termal stabilitede sırasıyla %15.4, %23.1 ve %26.9 oranında artış olduğu belirlenmiştir. Isıl iletkenlik değerlerinde ise NPCM-1, NPCM-2 ve NPCM-3 için sırasıyla %25, %28.8 ve %101.2'lik artışın oldupu gözlemlenmiştir. DSC analizi sonucunda ise gizli ısı değerlerinde azalmalar görülmüş ve NPCM-1, NPCM-2 ve NPCM-3 için sırasıyla %3.06, %2.3 ve %1.3'lük azalma tespit edilmiştir. Entegre edildiği güneş enerjisi depolama sisteminde ise NPCM-1 ve NPCM-2 için sistemin üretkenliğinde %26 ve %35'lik artış olduğu belirtilmiştir.

Temel ve Çiftçi (2018), yaptıkları çalışmada karbon tabanlı nanopartikül ilaveli FDM'nin ısıl iletkenliğini iyileştirmek amacıyla kullanılan nanoparçacıkların tip, boyut ve şeklinin termal özellikler üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bunun için ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında Al_2O_3, TiO_2, MgO, ZnO, MWCNT, grafen nanoplatelet gibi nanopartiküller kullanılmıştır. Termal özeliklerini belirleyebilmek için DSC analizleri yapılıp ısıl iletkenlik ölçümleri de alınmıştır. Öncelikle nanoparçacık boyutunun ısıl iletkenlik üzerindeki etkisini görebilmek için yapılan deney sonucunda ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında 20 nm boyutunda Al_2O_3 içeren kompozitin ısıl iletkenliği sırasıyla 0.299, 0.316, 0.328 W/mK iken 80 nm boyutundaki Al_2O_3 içeren kompozitin ısıl iletkenliği sırasıyla 0.308, 0.324, 0.335

W/mK olrak ölçülmüştür. Aynı şekilde 20-30 nm boyut aralığında MWCNT içeren kompozitin ısıl iletkenliği sırasıyla 0.312, 0.356, 0.387 iken 50-80 nm boyut aralığında MWCNT içeren kompozitin ısıl iletkenliği sırasıyla 0.326, 0.386, 0.427 W/mK olarak ölçülmüştür. Bu durumda nanoparçacık bouyutunun artmasıyla ısıl iletkenlikte daha fazla artışın elde edildiği gözlemlenmiştir. Ölçülen ısıl iletkenlik değerleri A82-ZnO kompoziti için sırasıyla 0.308, 0.308, 0.311 ve 0.316 W/mK; A82-TiO_2 kompoziti için sırasıyla 0.308, 0.314, 0.316 ve 0.319 W/mK; A82-Al_2O_3 kompoziti için sırasıyla 0.308, 0.299, 0.316 ve 0.328 W/mK; A82-MgO kompoziti için sırasıyla 0.308, 0.316, 0.323 ve 0.334 W/mK; A82-MWCNT kompoziti için sırasıyla 0.308, 0.312, 0.358 ve 0.387 W/mK; A82-GNP kompoziti için sırasıyla 0.308, 0.362, 0.557 ve 0.785 W/mK'dir. Elde edilen sonuçlara göre karbon tabanlı nanoparçacık katkılı FDM'nin metal tabanlı nanoparçacık katkılı FDM'ye oranla ısıl iletkenlikteki iyileşmenin daha iyi olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %5 oranında ZnO, TiO_2, Al_2O_3 ve MgO nanoparçacığı içeren A82 kompozitindeki ısıl iletkenliklerindeki artış sırasıyla %2.6, %3.6, %6.5 ve %8.4 iken aynı ağırlık oranında MWCNT ve GNP içeren A82 kompozitindeki ısıl iletkenlkteki artışın sırasıyla %26.7 ve %154.9 olduğu ortaya konulmuştur. Sonuç olarak karbon tabanlı nanopartükül içeren FDM'lerde gözlemlenen ısıl iletkenlikteki artış metal tabalı nanopartikül katkılı FDM'lerde görülen artıştan daha fazla çıkmıştır. Ağırlıkça %5 oranında GNP katkılı A82 maddesinin termal performansında %23,6'lık artış sağlanmıştır. GNP-A82 kompozitinde FDM içindeki nanopartiküllerin homojen dağılımından dolayı daha iyi uzun vadeli stabilite elde edilmiş ve bu da GNP-A82 kompozitinin enerji depolama kullanılabileeğini göstermiştir. Genel olarak ilave edilen nanopartiküllerin oranına bağlı olarak gizli ısı değerlerinde bir düşüş gözlemlenirken ZnO-A82 kompozitinde gizli ısı değerinin %30-55 arasında gelişme gösterdiği görülmüştür. Tüm kompozitlerden ise ilave edilen nanoparçacığa bağlu olarak erime-donma sıcaklığında maksimum değişimin %1.5'tan az olduğu tespit edilmiştir.

Mandal ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada güneş enerjili su ısıtıcılarında güneş enerjisinden faydalanmak ve etkisini arttırmanın yanı sıra gece boyu sıcak su kullanılabilirliğini en üst seviyeye çıkarabilmek için FDM kullanımını amaçlamıştır.

Parafinin düşük ısıl iletkenliğinin önüne geçmek adına içerisine ağırlıkça %0.25, %0.5, %0.75 ve %1 oranlarında CuO nanoparçacıkarını ilave ederek nanokompozitler hazırlamışlardır. CuO nanoparçacıklarının ilave edilmesiyle parafinin ısıl iletkenliği arttırılmıştır. Böylece ısı transfer hızı da artmıştır. Nanokompozitin ısı transfer alanı ile beraber yüksek hacim/yüzey alanına sahip olması parafin tarafından termal enerjinin daha az absorbe edilmesine neden olduğu belirtilmiştir. Bunun ise maksimum termal enerjiyi emmek yerine bunu suya aktarmasından kaynaklandığı açıklanmıştır. Maksimum termal enerji absorber plakası ile cam arasındaki 2 cm'lik boşlukta 57.7°C olarak depo edilmiştir.

Ouikhalfan ve ark. (2019), FDM olarak yağ asidi grubundan seçilen miristik asitin (MA) içerisine metal oksit nanopartiküllerini (TiO_2, ZnO, Al_2O_3 ve CuO) ağırlıkça %0.1, %0.5, %1 ve %2 oranlarında ilave ederek MA'nın düşük ısıl iletkenlik değerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanacak olan kompozitlerde çökmenin önüne geçmek için 0.7:1, 1:1 ve 1.3:1 oranlarında yüzey aktif madde olarak sodyum dodesilbenzen sülfonat (SDBS) eklenmiştir. En iyi homojenlik 1.3:1 oranında sağlandığından tüm kompozitler bu oranda hazırlanmıştır. Yapılan ısıl iletkenlik ölçümleri sonucunda ağırlıkça %0.1, %0.5, %1 ve %2 oranları için sırasıyla %1.5, %1.49, %1.45 ve %1.37'lik artış tespit edilmiştir. FT-IR ve X ışınım kırınımı analizi sonucunda nanopartiküller ile MA arasında herhangi bir kimyasal etkileşimin olmadığı belirlenmiştir. DSC analizi sonucunda gizli ısı değerleri incelendiğin %5.01-9.64 aralığında azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. Nanokompozitler 500 termal döngüye tabi tutulup FT-IR analizi tekrar yapıldığında benzer özellikler gösterdiği belirlenmiş ve bu da iyi bir termal stabiliteyi işaret etmiştir. Hazırlanmış olan nanokompozitler içinden güneş enerjisi depolama uygulamaları için ağırlıkça %2 oranında ZnO ve Al_2O_3 içeren kompozitlerin iyi bir potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

Kumar ve ark. (2020), güneş enerjisi depolama uygulamaları için kullanılacak olan parafinin içine ağırlıkça %0.5, %1 ve %2 oranlarında SiO_2 nanopartikülleri ilave edilmesinin ısıl özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. SEM analizi yapılarak nanopartiküllerin parafin içinde homojen dağıldığı doğrulanmıştır. DSC analizi

sonucunda artan kütle oranına bağlı olarak gizli ısı değerlerinde düşüş gözlemlenmiş ve en büyük düşüş ağırlıkça %2 oranında nanopartikül içeren parafinde görülmüştür. FT-IR analizi ile SiO_2 nanopartiküllerinin parafin ile herhangi bir kimyasal etkileşime girmediği gösterilmiştir. TGA analizi ile nanopartikül ilavesinin termal bozunma sıcaklığını arttırdığı ve böylece yüksek sıcaklıklarda ayrışmanın geciktirildiği ortaya konmuştur. Son olarak yapılan ısıl iletkenlik ölçümlerinde ağırlıkça %0.5, %1 ve %2 oranları için sırasıyla %12.78, %22.78 ve %33.34 oranında arttığı tespit edilmiştir.

Ali ve ark. (2019), nano grafen katkılı parafin kompozit FDM ile birleştirilmiş endüstriyel kaskın termal performansını saf parafin ile karşılaştırmışlardır. Ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranlarında nano grafen parafin içerisine ilave edilmiştir. Deneyler sonucunda ısıl iletkenlik değerlerinde artış, gizli ısı değerlerinde düşüş görülmüştür. Ağırlıkça %3 oranında nano grafen içeren kompozitin ısıl iletkenliğinde %146 artış; gizli ısı değerinde ise %3 oranında düşüş tespit edilmiştir. Yine aynı kompozitte $35^{\circ}C$'ye sahip bir ortamda kaskı kullanan kişi için 4 satten fazla bir sürede termal konfor sağlanabilmiştir. Bu da nano grafen katkılı FDM ile entegre edilmiş kaskın sadece FDM entegre edilmiş bir kasktan daha fazla termal konfor sağladığı ortaya konmuştur.

Arshad ve ark. (2020), parafin içerisine ağırlıkça %1 oranında grafen nanoplatelet (GNP), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), Al_2O_3 ve CuO nanopartiküllerini ilave ederek hazırlanmış nanokompozitlerin termal özelliklerini incelemiştir. Kimyasal ve termal özelliklerini belirleyebilmek için ESEM, FT-IR, XRD, TGA, DTG, DSC, IRT ve ısıl iletkenlik analizleri yapılmıştır. ESEM ve XRD sonuçlarına göre tüm nanopartiküllerin homojen dağıldığı belirlenmiştir. FT-IR analizi sonucunda kullanılan nanopartiküllerin, parafin ile kimyasal açıdan uyumlu olduğu belirlenmiştir. TGA ve DTG sonuçlarına göre nanokompozitlerin kimyasal stabilitelerini korudukları ortaya konmuş ve GNP ile MWCNT içeren nanokompozitlerin stabilitelerinin Al_2O_3 ve CuO içeren nanokompozitlere göre daha iyi olduğu belirtilmiştir. DSC sonuçlarına göre GNP ile MWCNT içeren nanokompozit ve Al_2O_3 ile CuO içeren nanokompozitler için sırasıyla erime

sıcaklıklarındaki max sapma %0.17 ve %0.14; katılaşma pik sıcaklıklarında max sapma %0.78 ve %0.6; erime gizli ısılarındaki max azalma %3.75 ve %2.44; katılaşma gizli ısılarındaki max azalma %3.54 ve %2.61'dir. ısıl iletkenlik deperlerinde ise parafin+GNP+MWCNT kompozitinde %96 artış; parafin+Al_2O_3+CuO kompozitinde %49'luk artış elde edilmiştir.

Arshad ve ark. (2020), parafin içerisine TiO_2, CuO ve Al_2O_3 nanopartiküllerini ağırlıkça %1 oranında ilave ederek mono ve hibrit kompozitler elde etmişlerdir. Hazırlanan kompozitlerin fiziksel, kimyasal ve termal özelliklerini belirleyebilmek için ESEM, FT-IR, TGA, DSC, TCA ve ısıl iletkenlik analizleri yapılmıştır. ESEM analizi sonucunda naopartiküllerin parafin içinde homojen dağıldığı belirlenmiştir. FT-IR analizi ile parafin ve nanopartiküller arasında kimyasal bir etkileşimin olmadığı belirlenmiştir. TGA ve DTG analizlerine göre kompozitlerin termal ve kimyasal stabilitelerini koruduklarını hatta hibrit kompozitin mono kompozitlerden daha iyi stabilite gösterdiği tespit edilmiştir. Erime/donma gizli ısı değerleri hem mono hem de hibrit kompozitler için azalma göstermiştir. Maksimum erime sıcaklığında en yüksek sapma Al_2O_3 katkılı kompozitte -%1.14; hibrit kompozitte ise -%0.08 olarak tespit edilmiştir. En yüksek ısıl iletkenlik değeri 0.328 W/mK olarak ölçülmüş ve bu değer hibrit kompozitte %53.7 oranında artışla görülmüştür. Daha düşük faz geçiş sıcaklığı, daha yüksek termal ve kimyasal stabilite göstermesinden dolayı hibrit nanokompozitin fotovoltaik modül sistemlerinde kullanılabilecek potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

Kumar ve ark. (2020) parafinin içine ağırlıkça %0.5, %1 ve %2 oranlarında ZnO nanopartiküllerini ilave ederek hazırlanmış oldukları nanokompozitin termal özelliklerini incelemiştir. Isıl iletkenlik ölçümü alınıp FT-IR ve TGA analizleri yapılmıştır. Ağırlıkça %0.5, %1 ve %2 oranları için ısıl iletkenlik değerlerinde sırasıyla %16.67, %27.78 ve %41.67 oranlarında artış sağlanmıştır. FT-IR analizi sonucunda ZnO nanopartikülerinin parafin ile kimyasal açıdan uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. TGA analizi sonucunda ise tüm oranlar için termal stabilitede artış gözlemlenmiştir. En büyük artış ağırlıkça %2 oranında ZnO nanopartikülü içeren kompozitte %41.67 oranında görülmüştür.

Prabhu ve Valan (2020), farklı kütle oranlarında, sentezlenmiş TiO_2-Ag nanopartikül ve yüzey aktif madde içeren parafinin termal kararlılığını incelemiştir. Yüzey aktif madde olarak SDBS, SDS, SSL seçilmiş ve 1:2, 1:1 ve 1:0.25 oranlarında; nanopartikül ise ağırlıkça %0.5, %1 ve %1.5 oranlarında parafinin içine ilave edilmiştir. En iyi yüzey aktif madde 1:0.25 oranında SDS olarak belirlenmiş ve çalışma devam ettirilmiştir. Termal kararlılığı tespit edebilmek için 100 termak döngü testi yapılmıştır. Sonuç olarak elde edilen nanokompozitin saf parafine göre ısıl ietkenlik değerinde artış, erime/donma sıcaklıklarında düşüş ve erime/donma gizli ısı kapasitelerinde artış tespit edilmiştir. Bu da hazırlanmış olan nanokompozitin uzun vadeli güneş enerjisi depolama uygulamlarında kullanılabilceğini göstermiştir.

Abdullah ve ark. (2020), CuO nanopartikülleri ile siyah boyanın karışımının güneş damıtma cihazındaki yüzeylerin boyanmasına olan etkisini ve parafine CuO nanopartiküllerinin ilave edilmesiyle hazırlanan nanokompozitin yine aynı sistemde damıtma tepsilerine yerleştirilip performansı incelenmiştir. Yüzeydeki boyaya ilave edilen CuO nanopartiküllerinin kullanıldığı damıtıcının üretkenliğinde %14 oranında; tatlı su eldesinde ise %70.7 oranında artış olduğu gözlemlenmiştir. Nanokompozitin eklendiği damıtıcının üretkenliğinde ise %37 oranında artışın sağlandığı belirtilmiştir.

2.2. Sayısal Çalışmalar

Wu ve ark. (2010), parafine ilave edilmiş Cu nanopartikülleriyle elde edilmiş olan nanokompozitin erime davranışını, alttan izotermal olarak ısıtılan 6 cm x 3.3 cm x 2 cm ebatındaki dikey silindirik bir kap içerisinde sayısal olarak incelemişlerdir. Sonlu hacim yöntemi ve akışkan hacim modeli ile matematiksel olarak sistem tanumlanmıştır. İlave edilen nanoparçacıklar ile erime hızının arttığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %1 oranında Cu nanoparçacıklarını içeren parafin için erime süresinde yaklaşık %13 oranında bir tasarruf sağlandığı tespit edilmiştir.

Arasu ve Mujumdar (2012), yaptıkları çalışmada FDM'nin kare bir kapalı kutu içinde erime performansını sayısal olarak incelemişlerdir. Bu incelemede deponun

dikey yan duvarı ve yatay alt duvarı ısıtılarak parafinin erime performansı karşılaştırılmıştır. Bunun için 25 mm x 25 mm ebatlarında kare bir depo tasarlanmıştır. Isı depolama malzemesi olarak ise saf parafin ve parafin içerisine ağırlıkça %2 ve %5 oranlarında Al_2O_3 nanoparçacık ilave edilmiş nanokompozit kullanılmıştır. Sıcak duvar 330 K, soğuk duvar 300 K sabit sıcaklıkta tutulurken diğer duvarlar adyabatik kabul edilmiştir. Yatay ve dikey duvar ısıtmaları için Al_2O_3 nanoparçacıklı FDM'de ısıl iletkenlikte artış sağlanmıştır. Ayrıca doğal taşınım etkisi sebebiyle dikey duvar ısıtmasında elde edilen ısıl iletkenlik, erime hızı ve depo edilen enerjideki artış yatay alt duvar ısıtmasına göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Böylece nanoparçacık katkılı parafinin ısıl iletkenliği arttırdığı ortaya konulmuştur.

Hosseinizadeh ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada Cu nanoparçacıklarıyla geliştirilmiş FDM hazırlayarak elde edilen kompozitlerin küresel bir kap içerisindeki erime davranışı sayısal olarak incelenmiştir. Küresel kapta eksenel olarak sınırlanmayan geçici simülasyonlar gerçekleştirilmiş ve yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılıp doğrulanmıştır. Sonuç olarak gizli ısı değerindeki düşüşle beraber ısıl iletkenlikte artış görülmüş ve bunun etkisi olarak nanoparçacıklı FDM'nin erime hızını arttırarak erime süresinde düşüşü sağladığı ortaya konulmuştur.

Sebtı ve ark. (2013), PCM'ye %0, %2.5 ve %5 oranlarında Cu nanoparçacıklarını dağıtmış ve elde edilen nanokompozitin kare bir boşluk içerisinde erime davranışını sayısal olarak incelemişlerdir. Katı-sıvı arayüzünü gözlemlemek için entalpi gözenek tekniği ve sonlu hacim yöntemi kullanılmıştır. Kompozitle beraber nanoparçacık miktarının, boşluk büyüklüğünün, duvar sıcaklığının ve akışkan hızının ısı transferine ve erime süresine olan etkisi incelenmiştir. Sonuçta nanoparçacık katkılı kompozitin saf FDM'ye oranla ısıl iletkenliğinde artış gözlemlenmiş ve bunun sonucunda da ısı transfer hızının arttığı ve erime hızının da buna bağlı olarak artarak erime süresinde azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir. Erime süresindeki azalmada erime sıcaklığı ile duvar sıcaklığının arasındaki sıcaklık farkının artmasının etkisinin olduğu belirtilmiştir.

Dhaidan ve ark. (2013), 25.4 mm ID, 31.75 mm OD ve 25.4 mm uzunluğundaki yatay bir silindirik kap içerisinde nanoparçacık katkılı FDM'nin erime davranışını hem sayısal hem de deneysel olarak araştırıp karşılaştırmışlardır. Bunun için üç adet sabit ısı akısı değeri ve dört adet nanoparçacık ağırlık oranı (%0, %1, %3, %5) kullanmışlardır. Bu deneyi sayısal olarak çözümleyebilmek için ise sonlu elemanlar yöntemi kullanılmıştır. Yapılan sayısal ve deneysel sonuçlar sonunda iki sonucun da birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Nanoparçacık oranının artmasıyla beraber ısı akış miktarında ve erime hızında bir artış gözlemlenmiştir. Erime hızındaki artışla beraber erime süresi kısalarak süreden tasarruf sağlanmıştır.

Hosseinizadeh ve ark. (2012), iki eş merkezli tüp arasındaki halka şeklindeki boşluk içinde nanokompozitin erime davranışını sayısal olarak incelemişlerdir. Bunun için dış kabuğun termal olarak yalıtıldığı ve iç borunun sabit sıcaklıkta tutulup ısı transfer akışkanı olarak suyun kullanıldığı kabul edilmiştir. Hazırlanmış olan nano kompozitte ise FDM olarak parafin kullanılmış ve içerisine belli oranlarda Cu nanoparçacıkları ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ise ilave edilen nanoparçacık miktarının arttırılmasıyla nanokompozitin erime hızı da arttırılmış ve böylece erime süresi de kısalmıştır.

Ebrahimi ve Dadvand (2015), dikey yerlerinin iki adet ısı kaynağıyla ısıtıldığı 25 mm x 25 mm ebatlarındaki kare bir boşluğun içinde parafine Al_2O_3 nanoparçacıklarının ilave edilmesiyle elde edilmiş nanokompozitin etkilerini araştırmışlardır. Nanokompoziti hazırlamak için parafin içerisine ağırlıkça % 0, %2 ve %5 oranlarında Al_2O_3 nanopartikül dağıtılmıştır. Sonuç olarak ise ağırlıkça % 2 oranında nanopartikül içeren numunenin erime hızının en yüksek olduğu belirlenirken ağırlıkça % 5 oranında nanopartikül içeren numunenin erime hızının saf parafininkine yakın olduğu tespit edilmiştir. Nanopartikül ilavesiyle parafinin hem ısıl iletkenliğinde hem de vizkositesinde artış olduğu belirlenmiştir.

Mahdi ve Nsofor (2016), yaptıkları çalışmada triplex tüplü bir ısı değiştiricisinde Al_2O_3 nanopartikül katkılı FDM'nin donması esnasında akış

davranışını ve ısı transfer özelliklerini incelemek için geçici simülasyonlar yapmışlardır. Tüm katılaşma işlemi zamana bağlı, iki boyutlu simülasyon ile ve ısı transfer akışkanının sabit şarj sıcaklıkları altında, farklı oranda nanoparçacık yüklemeleri için gerçekleştirilmiştir. Alümina partiküllerinin ilavesiyle parafinin daha iyi ısıl performans sergilediği ve daha hızlı katılaşma oranının elde edildiği tespit edilmiştir. Dağıtılmış olan nanopartiküller vasıtasıyla katılaşma süresinde tasarruf sağlanmıştır. %3-8 hacim konsantrasyonundaki alümina partiküllerinin dağılmasıyla % 8-20 arasında toplam zaman tasarrufu sağlanmıştır.

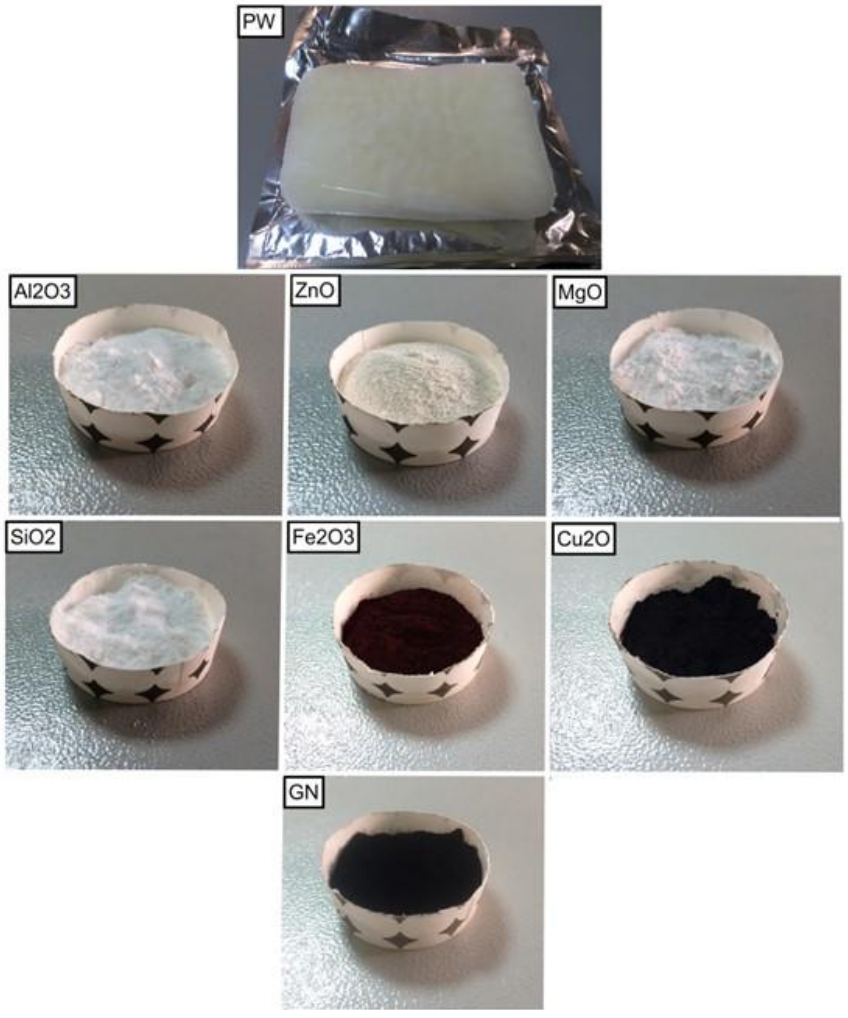
Elbahjoui ve Qarni (2019), yaptıkları çalışmada ısı depolama ünitesine düz plakalı güneş kolektörüyle birleştirilmiş olan dikdörtgen plakalar koyarak nanopartiküllerin termal etkiye davranışı ve depolamaya etkisini incelemişlerdir. Depolama ünitesinin dikdörtgen plakaları dikey olarak yerleştirilip Al_2O_3 nanopartikül içeren FDM ler konulmuştur. Su kolektörde dolaşarak güneş enerjisini alarak emici alan oluşturmuş ve nanopartikül katkılı FDM içeren levhalar arasında ısıyı iletmek için dolaşmıştır. Sonuç olarak depolama verimliliğinin nanopartikül katkılı FDM'ler ile arttırıldığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak yapılan literatür araştırmasında FDM içerisine nanopartikül ilavesinin ağırlıkça %1-15 arasındaki oranlarda yapıldığı görülmüştür. İlave edilen nanopartikül olarak ise Cu, Al, CuO, Al_2O_3, TiO_2, ZnO, MgO, Fe_3O_4, grafit, grafen ve karbon tabanlı nanopartikül türleri kullanılmıştır. Kullanılan nanopartiküllerden ısıl iletkenlikte en iyi artış sağlayan, parafine emdirilen genişletilmiş grafit ve grafen olup ağırlıkça %10 oranında ilave ile ısıl iletkenlikte yaklaşık %300'lük bir artış sağlanmıştır. Düşük oranlarda ilave edilen nanopatiküller ısıl iletkenlik değerlerinde çok düşük değişiklikler yapmıştır. Yapılan bu araştırmalar sonucunda FDM'lere nanopartiküllerin ilave edilmesiyle ısıl iletkenlikte artışlar ve termal enerji depolama performanslarında ise iyileşmelerin sağlandığı görüldüğünden dolayı yapılacak olan bu çalışmada parafine Al_2O_3, MgO, ZnO, SiO_2, Fe_2O_3, Cu_2O ve grafen (GN) nanopartikülleri ilave edilerek hazırlanacak olan malzemelerin ısıl performans analizleri yapılacaktır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Nanopartikül katkılı malzeme üretebilmek için faz değiştiren maddelerden parafin; parafinin düşük termal iletkenlik değerini arttırabilmek amacıyla nanopartikül türlerinden alüminyum oksit (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO), çinko oksit (ZnO), silisyum dioksit (SiO_2), demir (III) oksit (Fe_2O_3), bakır (II) oksit (Cu_2O) ve grafen (GN); nanopartiküllerin parafinin içinde homojen dağılımını sağlayabilmek amacıyla yüzey aktif maddelerden oleik asit seçilmiştir. Kullanılan nanopartiküllerin görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiş olup özellikleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada Kullanılan Parafin ve Nanopartiküller

Çizelge 3.1. Nanopartiküllerin Özellikleri

Nanopartiküller	Boyut	Isıl İletkenlik (W/mK)	Yoğunluk (g/cm^3)	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)	Saflık
Al_2O_3	< 100 nm	41	4	20	% 99.5+
ZnO	18 nm	23.4	5.5	25-65	%99.5+
MgO	18 nm		3.6	>65	%99.5+
SiO_2	13-23 nm	1.5	2.2	650	%99.65+
Fe_2O_3	18 nm	6.4		>75	%99.55+
Cu_2O	16 nm	37	6.5	55	%99.95
GN	3 nm		0.2	320	%99.9

3.2.Yöntem

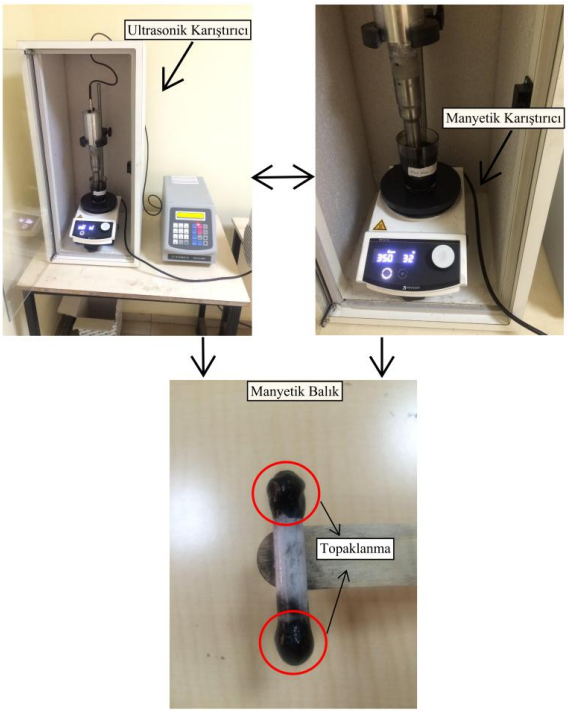
3.2.1. FDM-Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Hazırlanması

Araştırmacılar, FDM içinde nanopartiküllerin topaklanmasından kaçınmak için nanopartiküllerin düşük kütle oranlarında kullanılmasını ve bu oranın %4'ten fazla olmamasını önermiştir (Cai ve ark., 2011; Wang ve ark., 2009; Kumar ve Mylsamy, 2018). Bu öneri dikkate alınarak yapılan çalışmada parafine %2.5 kütle oranında nanopartikül ilave edilmiştir. Nanopartiküllerin parafinin içinde dağılımını sağlamak amacıyla 750 Watt ve 20 kHz çalışma aralığına sahip ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Ultrasonik karıştırıcı, sıvı içerisindeki nanopartiküllerin arasındaki fiziksel bağı kırıp ultrasonik prob ile ses dalgaları oluşturarak nanopartiküllerin sıvı içerisinde homojen olarak dağılmalarını sağlar. Karıştırma esnasında parafinin katılaşmaması için sıcaklığın, erime noktasının altına düşmemesi gerekmektedir. Bu nedenle karıştırıcıda herhangi bir aç-kapa ayarı yapılmamış ve probun kendi yaydığı ısı ile sıcaklık 80-90°C'de sabit tutulmuştur.

Birinci aşamada belirlenmiş olan nanopartiküller, hassas terazi kullanılarak ağırlıkça %2.5 kütle oranında numune kaplarına konulmuştur. Daha sonra parafin eritilerek sıvı hale getirilmiş ve önceden hazırlanmış olan, içinde %2.5 kütle oranında nanopartikül bulunan numune kaplarına toplamda 100 gr olacak şekilde ilave edilmiştir. Nanopartiküllerin parafin içinde homojen bir şekilde dağılabilmesi için ultrasonik karıştırıcıda %40 genlik değerinde 20 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır.

Soğuduktan sonra incelenen numunelerde nanopartiküllerin parafin ile karışmayıp neredeyse tümünün numune kabının dibine çöktüğü gözlemlenmiştir.

Meydana gelen çökelmeden dolayı ultrasonik karıştırıcının genlik değeri ile karıştırma süresinin yetersiz olduğu kanaatine varılmıştır. Bu nedenle ikinci aşamada sadece Cu_2O nanopartikül ilaveli parafin numunesi hazırlanarak ultrasonik karıştırıcının genlik değeri %60'a; karıştırma süresi ise 30 dakikaya çıkarılmış ve manyetik karıştırıcı da sürece dahil edilmiştir. Manyetik karıştırıcıda sıvılar ve kimyasallar, numune kabı içerisinde oluşturulan manyetik alan etkisi ile karışmaktadır. %60 genlik değerine ayarlanmış olan ultrasonik karıştırıcı ile 350 dev/dk'ya ayarlanmış manyetik karıştırıcı eş zamanlı olarak 30 dakika boyunca karıştırılıp numune yeniden hazırlanmıştır. Fakat karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra Cu_2O nanopartiküllerinin manyetik özelliğinden dolayı numune kabının içinden alınan manyetik balığın üzerine yapıştığı gözlemlenmiştir. Bu da yeniden homojen olmayan bir numune anlamına geldiğinden dolayı manyetik karıştırıcı süreçten çıkarılmış ve sadece ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Şekil 3.2.'de ikinci aşamada kullanılan karıştırma yöntemi ve karıştırıcılar gösterilmiştir.

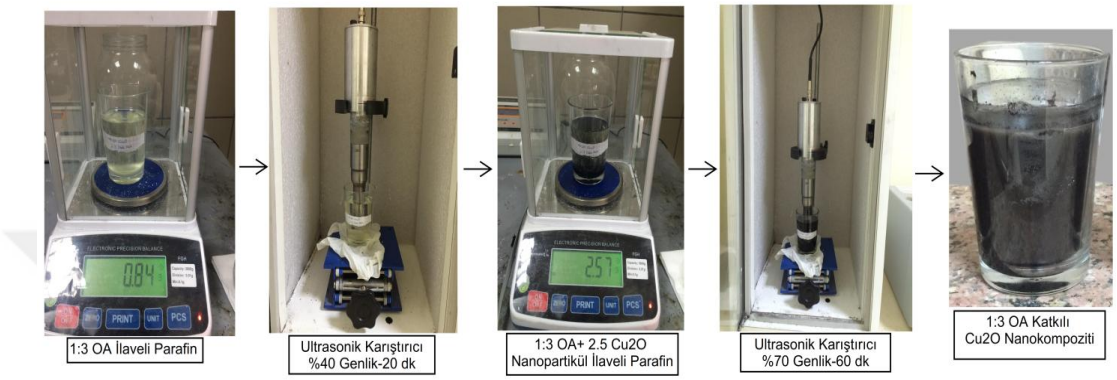


Şekil 3.2. Karıştırma Yöntemi ve Kullanılan Karıştırıcılar

Henüz homojen bir numune elde edilemediğinden dolayı sonikasyon süreci ile ilgili tekrar araştırma yapılmıştır. Elde edilen bilgilere göre daha uzun ultrasonikasyon süresi ile kompozit içindeki nanopartiküllerin dağılımı iyileştirilebilmektedir. Çünkü ultrasonikasyon işlemi nanopartiküller ile parafin molekülleri arasındaki çarpışma sıklığının artmasını sağlamaktadır. Bu da nanopartiküller ile parafin atomlarının, topaklanmasını en aza indirmek ve homojenliği daha iyi duruma getirebilmek için serbestçe hareket ederek karışmak için daha yüksek bir kinetik enerjiye sahip olmalarını sağlamaktadır. Böylece nanopartiküllerin kompozit içindeki kinetik hareketine bağlı olarak askıda kalan nanopartiküller ile parafin molekülleri arasındaki çarpışma sıklığı artacak ve bu da kompozitin fizyokimyasal özelliklerine kadar yansıyacaktır (Balazs ve ark., 2006; Lin ve Kayiem, 2016). Sonuç olarak nanopartiküllerin ağırlığı başına düşen geniş yüzey alanı, nanopartiküllerin daha reaktif olmalarını ve parafin molekülleri ile fiziksel olarak birbirlerine bağlanmalarını sağlamaktadır (Balazs ve ark., 2006). Ayrıca sonikasyon süresi haricinde homojenliği arttırmak ve topaklanmayı azaltmak için kompozite yüzey aktif madde ilave edilmesi de kullanılan yöntemlerden biridir. Yüzey aktif maddeler yüzey gerilimini azaltıp adsorbe edilmiş yüzey aktif madde molekülleri partikül-yüzey etkileşim kuvvetleri olan van der Waals kuvveti, elektrostatik kuvvet ve hidrofobik kuvveti değiştirerek büyük oranda partikülleri yüzeyden uzaklaştırmaktadır. Ayrıca temas için sterik bir bariyer de sağlayabilmektedir. Elde edilen bu bilgiler doğrultusunda üçüncü aşamada sonikasyon süresi arttırılmış ve kompozite yüzey aktif madde ilave edilmiştir.

Üçüncü aşamada ultrasonik karıştırıcının genlik değeri %70'e; karıştırma süresi ise 1 saate çıkarılmış ve yüzey aktif madde olarak oleik asit kullanılmıştır. Öncelikle parafin eritilerek sıvı hale getirilmiş ve içine yüzey aktif madde/nanopartikül oranı 1:3, 2:3 ve 3:3 olan oleik asit ilave edilerek ultrasonik karıştırıcıda %40 genlik değerinde 20 dakikaka boyunca karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numune hassas teraziye alınarak içine %2.5 kütle oranında nanopartikül ilave edilmiştir. Daha sonra tekrar ultrasonik karıştırıcıya alınarak %70 genlik değerinde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlanan numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak çökelme durumları

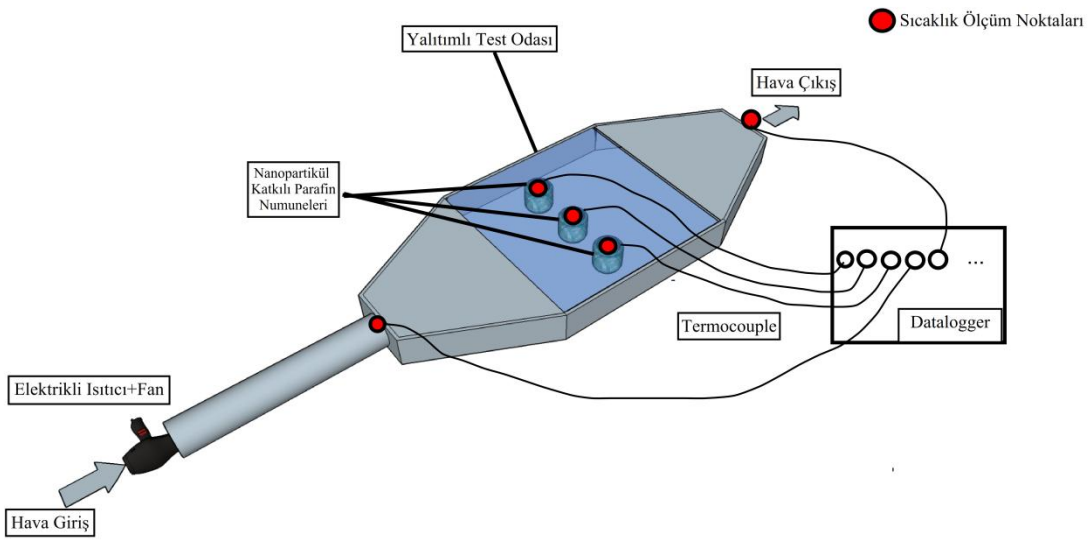
gözlemlenmiştir. Sonuç olarak oleik asit ilavesi ile çökelme büyük oranda engellenmiş ve böylece numunelerin homojen karışımı sağlanmıştır. Her nanopartikül türü için kullanılan 3 farklı orandan en iyi homojen karışımın elde edildiği numune seçilmiş ve sürece devam edilmiştir. Şekil 3.3'te üçüncü aşamada numunelerin hazırlanmasındaki aşamalar gösterilmiştir.



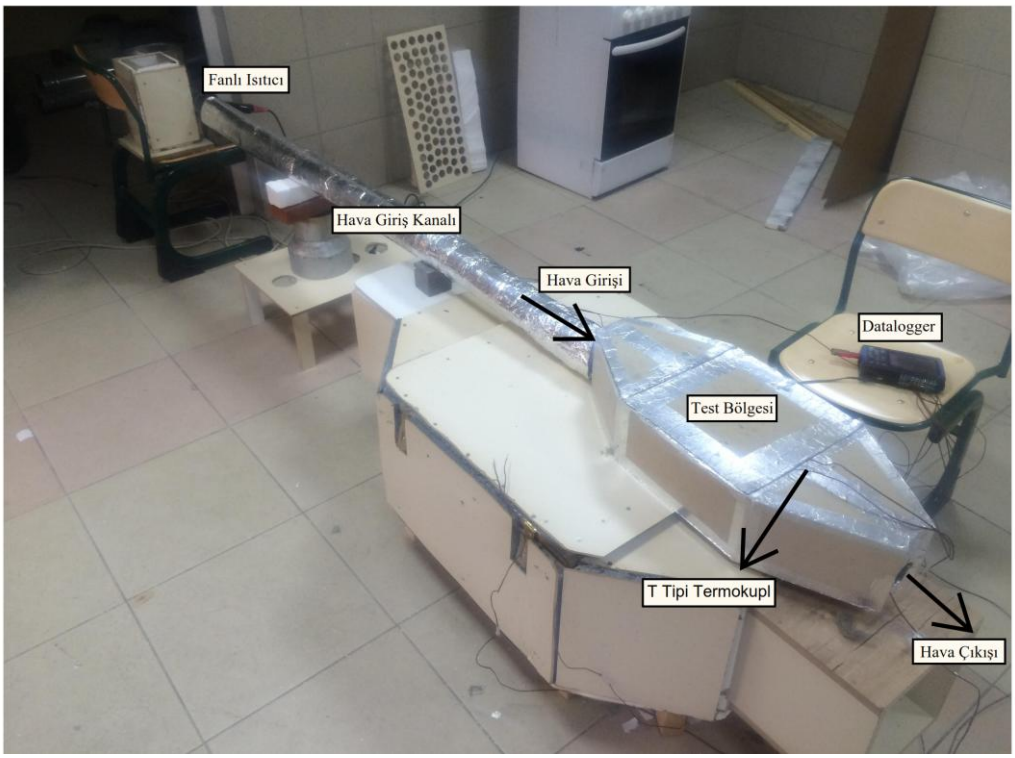
Şekil 3.3. Numunelerin Hazırlık Aşamaları

3.2.2. Deney Düzeneğinin Kurulumu

Hazırlanmış olan numunelerin ısıl performansının incelenmesi için Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.'te gösterilen deney düzeneği kurulmuştur. Bu düzenek, hava giriş kanalı ve yalıtımlı test odasından oluşmaktadır. Hava giriş kanalında kullanılan boru uzun tutularak iç hacimde havanın homojen akışı sağlanmış ve burada oluşabilecek ısı kaybını önlemek amacıyla yalıtım yapılmıştır. Adyabatik hacmi oluşturmak için ise ısı yalıtım malzemelerinden poliüretan köpük kullanılmıştır. Sıcak ve soğuk hava, giriş kanalına konulan elektrikli ısıtıcı ile sağlanmıştır. Şekil 3.4.'te deney düzeneğinin şematik görünümü; Şekil 3.5.'te ise deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Deney Düzeneğinin Şematik Görünümü



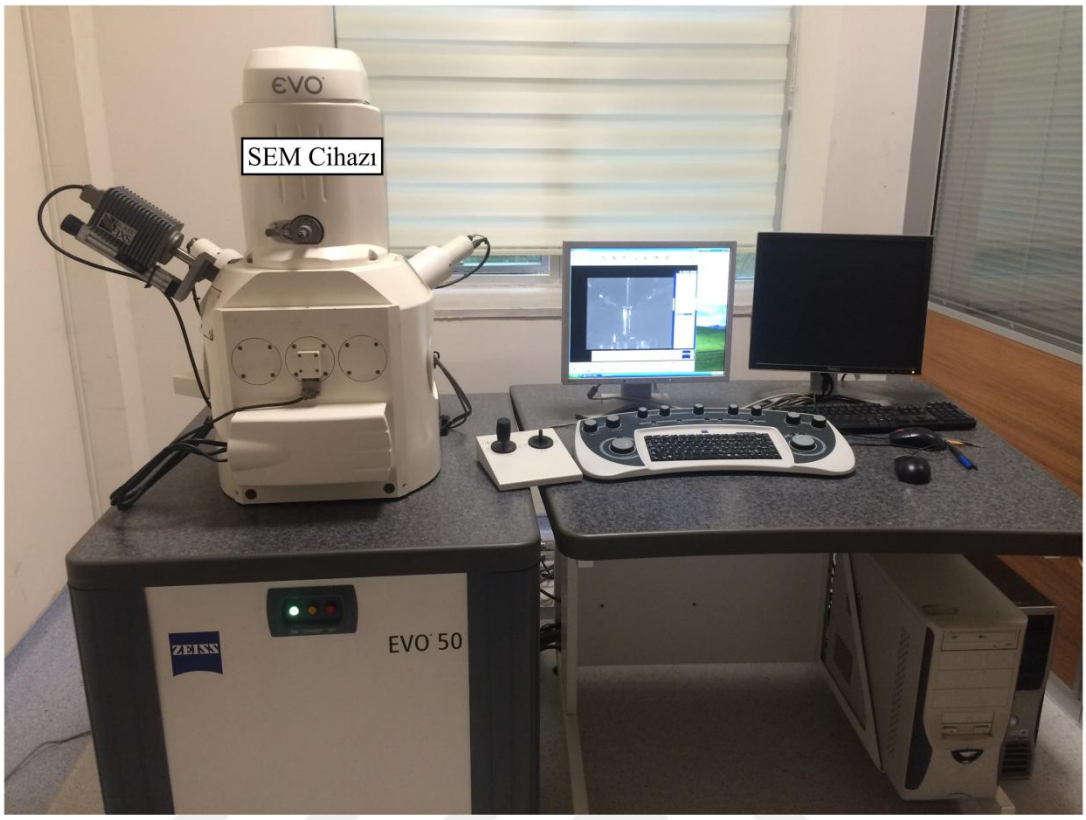
Şekil 3.5. Deney Düzeneği

Hazırlanmış olan numunelerden saf parafin, %2.5 oranında nanopartikül içeren parafin ve %2.5 oranında nanapartikül ve yüzey aktif madde/oleik asit oranı 1:3, 2:3 veya 3:3 olan parafin test odasına konularak şarj/deşarj döngüleri 1 saat boyunca incelenmiştir.

Numunelerin sıcaklığı T tipi termokupllar ile ölçülüp, 10 ms ile 1 saat aralığında kayıt alan ve 0.01°C hassasiyete sahip 30 kanallı Hioki LR8400-20 markalı dataloggerda kaydedilmiştir. Böylece numunelerin erime/donma eğrileri oluşturulmuştur.

3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak mikro ve nano boyutta görüntüler elde edilmektedir. SEM temel olarak manyetik lensler ve dedektörlerden oluşmaktadır. Yoğunlaştırıcı elektromanyetik lensler ile toplanan elektronlar, yüksek voltaj ile hızlandırılarak objektif lens vasıtasıyla numunenin yüzeyine odaklanmaktadır. Odaklanan bu elektron demeti numune yüzeyinde taratılarak görüntü edilir. SEM'de görüntü elde edilmesinin temeli, elektron-numune etkileşmesi sonucunda elektronların geri saçılması ve karakteristik X ışınları ile oluşturulan sinyallerin çeşitli dedektörler vasıtasıyla toplanması ve analiz edilmesine dayanmaktadır. Böylece malzeme içerisindeki yapıların mikro ve nano mertebesinde görüntü analizi yapılabilmektedir. Şekil 3.6.'da SEM cihazı gösterilmiştir.

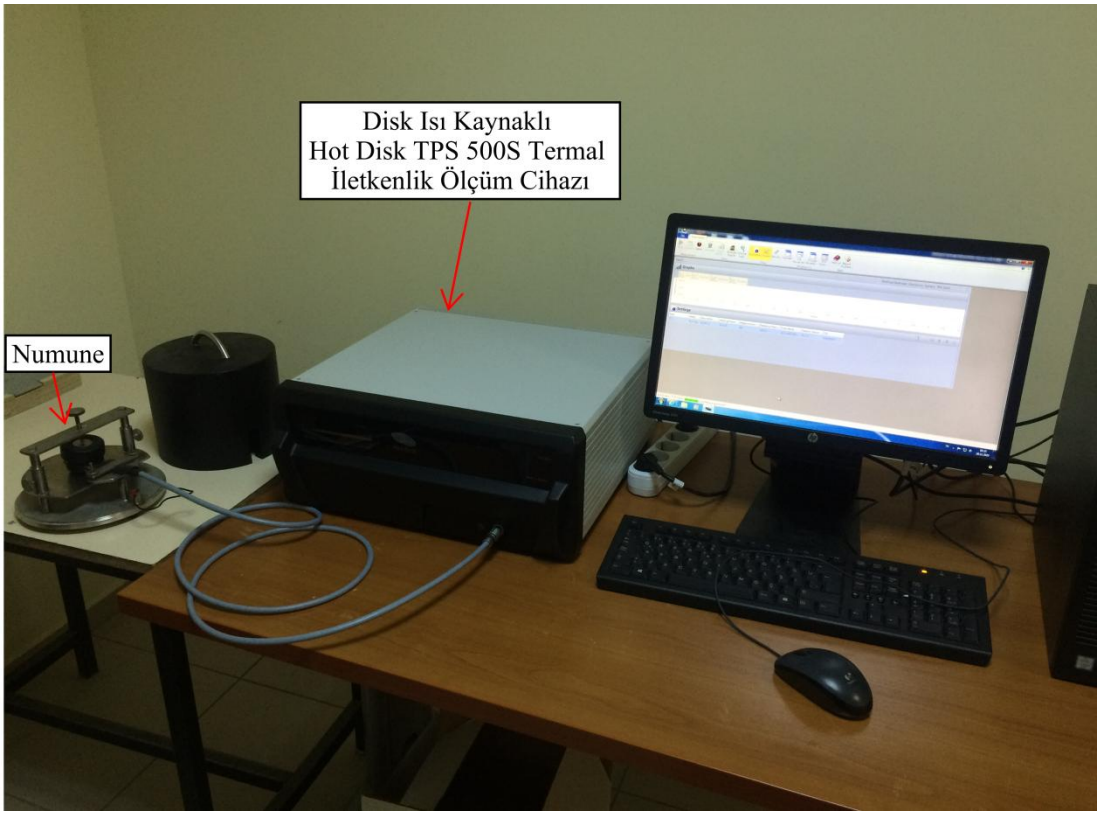


Şekil 3.6. SEM Cihazı

3.2.4. Termal İletkenlik Ölçümü

Kompozitlerin ısıl performansının belirlenmesi, uygulamalarda kullanılabilmeleri için dikkat edilen unsurların başında gelmektedir. Fakat yapılan literatür araştırması sonucunda ısıl iletkenlik değerlerinin ölçümü için kullanılan standartlaşmış bir yöntemin olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan, kısa sürede ölçüm yapabilme özelliğine sahip geçici rejim yöntemlerinden olan disk ısı kaynağı yöntemine göre ölçüm yapan Hot Disk TPS 500 S Termal Özellik Analizörü kullanılmıştır. Bu cihazın numune geometrisi esnektir ve numunelerin test süresi 60 saniyeden daha kısa sürmektedir. Sıcaklık ölçümünü sensörler yapmaktadır. Bu sensörler, mekanik olarak stabil ve dayanıklı olması için yalıtılmıştır ve spiral yapıda metal nikel kullanılmıştır. Böylece numune üzerinden daha hassas ölçüm yapması sağlanmıştır. Numunelern ölçümü yapılırken 2 yöntem kullanılır. İlk yöntemde sensör, eşit iki parçaya bölünmüş numune yüzeyi arasına vida yardımıyla sıkıştırılır ve ölçüme hazır hale getirilir. İkinci yöntemde ise sensör, numune yüzeyi ile firma tarafından verilmiş

olan yalıtımlı referans numunesi arasına vida yardımıyla sıkıştırılır ve ölçüme hazır hale getirilir. Yapılan bu çalışmada ilk yöntem kullanılmıştır. Ölçüm alınırken ise bilgisayar üzerinden kullanılan sensörün türü seçilmiş ve daha sonra ölçüm zamanı, numunenin sıcaklığı ve ısıtıcı gücü girilerek ölçüm yapılmıştır. Cihazın özellikleri aşağıda verilmiştir. Şekil 3.7.'de kullanılmış olan cihaz gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Termal İletkenlik Ölçüm Cihazı

3.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazı termoanalitik bir yöntem olup malzemelerin ısıl analizini yapmak için kullanılmaktadır. Bu yöntem ile numunelerin ısıtılmasıyla meydana gelen fiziksel değişimler gözelemlenerek numunelerin erime sıcaklığı (T_e), erime gizli ısısı (ΔH_e) gibi termo fiziksel özellikleri bulunabilmektedir. Bu yöntemin temeli ısı transferine dayanmaktadır. Numunelerde herhangi bir fiziksel dönüşüm mevcut ise bir sıcaklık farkı gözlemlenmekte ve burada numuneyi referans ile aynı sıcaklıkta tutabilmek için, olayın endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı olarak daha az veya daha çok ısı akışı meydana gelmektedir. Buradan yola çıkılarak

numune ile referans arasındaki ısı akışı kontrol edilmekte ve faz değişimi esnasında absorbe edilen veya salınan enerji miktarı belirlenmektedir. Yapılan analiz sonucunda yatay eksenin sıcaklığı düşey eksenin ise numuneye aktarılan enerjinin gösterildiği bir termogram ortaya çıkmaktadır. Bu termogramlarda pik noktasının oluştuğu noktaya çizilen teğetlerin kesişimi erime/donma başlangıç sıcaklığını verirken bu eğri altında kalan alan ise erime/donma faz değişim entalpilerini vermektedir. Bu değerlere cihazın yazılım programı ile ulaşılabilmektedir. Elde edilen numunelerin erime/donma sıcaklıkları ve entalpileri üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla 10°C/dk ısıtma hızında 20-80°C sıcaklık aralığında DSC analizi yapılmıştır. Şekil 3.8.'de DSC cihazı gösterilmiştir.

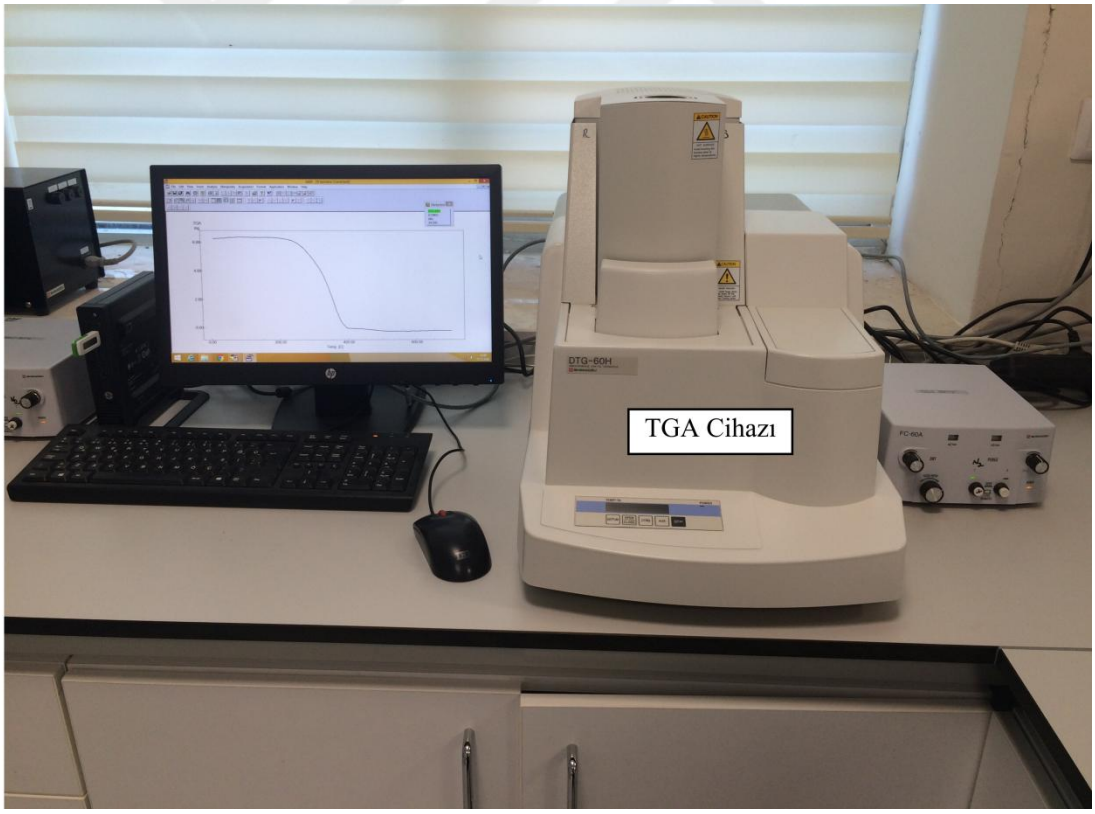


Şekil 3.8. DSC Cihazı

3.2.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri analizi ile kontrollü bir atmosferde belli bir sıcaklık aralığında maddelerde sıcaklık veya zamana bağlı olarak meydana gelen kütle değişimleri belirlenmektedir. TGA, hassas bir denge ile desteklenen ve fırının içinde

bulunan bir numune kefesinden meydana gelir. Numunenin yükseltgenmesini önlemek amacıyla azot ortamında analiz yapılır. Deney numunesi sabit ısıtma hızında ısıtılarak veya soğutularak bozunma/yükseltgenme reaksiyonları veya bir maddenin buharlaşmasıyla meydana gelen kütle kaybı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilerek TG eğrileri elde edilir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak numunenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin gerçekleştiği sıcaklık aralığı numunenin termal kararlılığını ortaya koymaktadır. İkinci bir seçenek olarak ise numune, uygun olan sabit bir sıcaklıkta tutularak belli bir zaman aralığı içinde meydana gelen kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilerek yine TG eğrileri elde edilebilir. Nanopartikül ilavesinin bozunma başlangıç/bitiş sıcaklıklarını belirleyerek numunelerin termal stabilitelerini inceleyebilmek amacıyla 10°C/dk ısıtma hızında 20-600°C sıcaklık aralığında TGA analizi yapılmıştır.Şekil 3.9.'da TGA cihazı gösterimiştir.



Şekil 3.9. TGA Cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

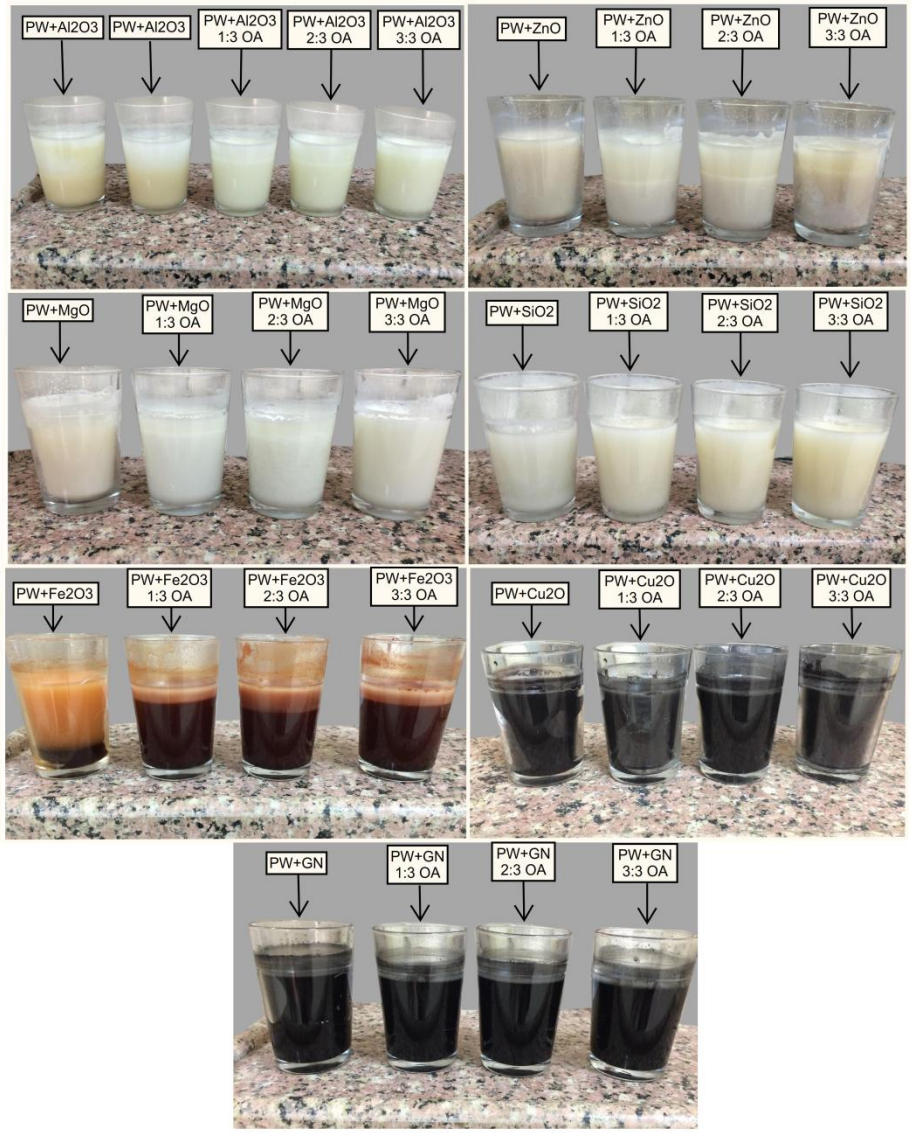
4.1. SEM Analizi

SEM analizinde temel amaç numunelerin yüksek çözünürlüklü yüzey görüntülerini alarak numune yapısının incelenmesini sağlamaktır. SEM'de numuneler üzerine gönderilen elektronların saçılıp, bu elektron demetlerinin numune yüzeyinde dedekte edilmesiyle numunelerin mikro ve makro ölçekteki görüntüleri elde edilir.

Nanopartiküllerin topaklanması küçük partiküllerin daha büyük partiküller meydana getirebilmesi için birbirine yapışması olarak tanımlanabilir. Kararsız süspansiyonlarda partiküller topaklanır ve bu nedenle numune kabının dibine yerleşir.

Kompozitlerde katı-sıvı faz geçişi sırasında solvasyon, Brownian hareketinden kaynaklanan Van der Waals etkileşimi ve elektrostatik itme nanopartiküllerin tek başlarına ayrılmalarını sağlar. Nanopartiküllerin konsantrasyonu arttırıldığında Van der Waals kuvveti kısa mesafede daha büyük etki göstererek nanopartiküllerin topaklanmasına sebep olur. Mikro ölçekli görüntüler alınarak bu topaklanmaların varlığı tespit edilebilmektedir.

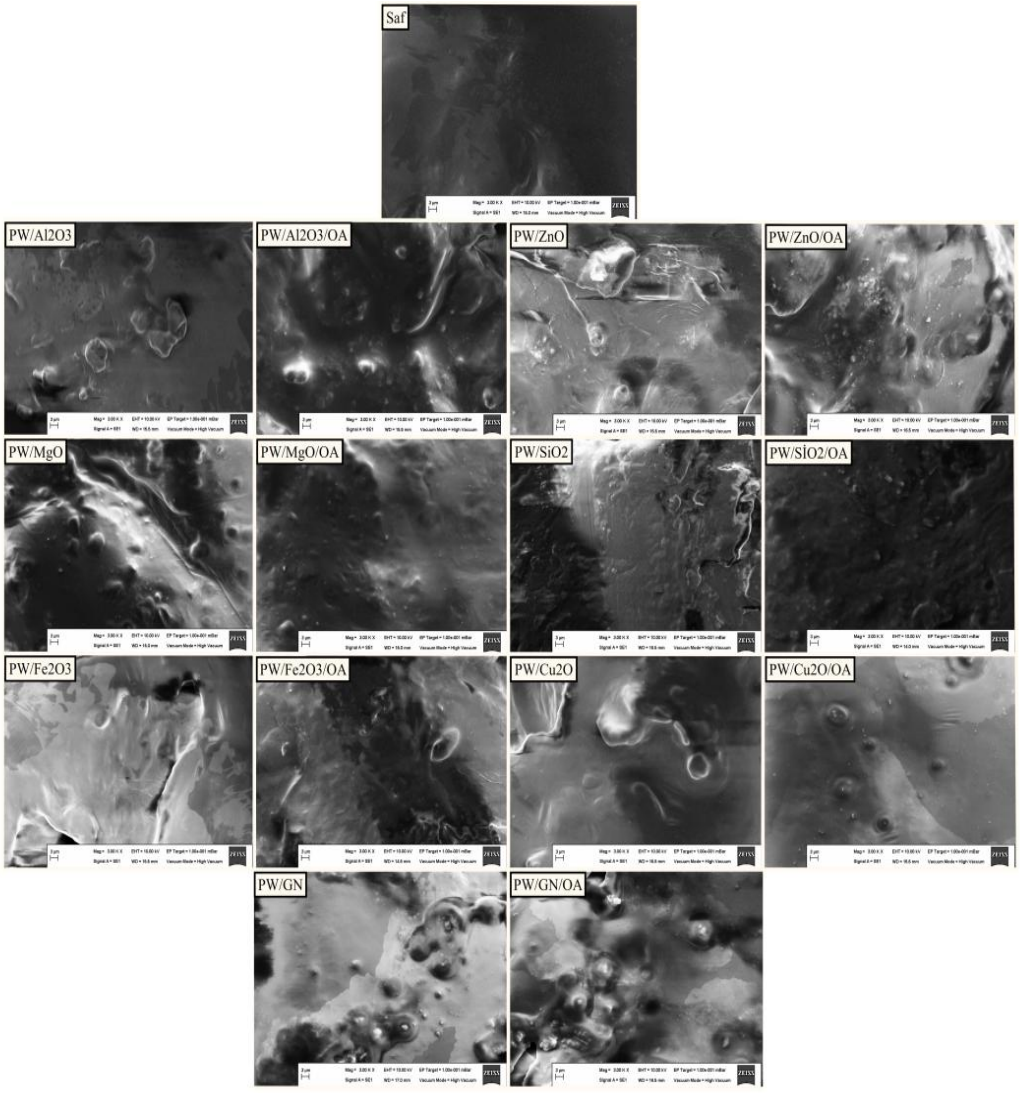
Nanopartiküllerin yüksek konsantrasyonlarda kullanılması topaklanmanın daha fazla olmasına sebep olacağından dolayı kullanılan nanopartikül konsantrasyonu %2.5 oranında tutulmuştur. Parafin içinde kararlı bir şekilde dağılmış nanopartiküller elde edebilmek için yüzey aktif madde olarak oleik asit kullanılmış ve yüzey aktif madde/nanopartikül oranı 1:3, 2:3 ve 3:3 olacak şekilde numunelere ilave edilmiştir. İlave edilen bu 3 farklı orandan en iyi homojen dağılımı sağlayan numune deney ve analizlerde kullanılmak üzere seçilmiştir. Hazırlanmış olan numuneler Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Nanopartikül Katkılı Parafin Numuneleri

Hazırlanmış olan oleik asit ilaveli/ilavesiz nanopartikül katkılı parafinlerde, nanopartiküllerin parafin içindeki dağılımının ve ilave edilen oleik asitin bu dağılıma nasıl bir etkide bulunduğunun incelenebilmesi için numuneler gümüş kaplama ile iletken hale getirildikten sonra SEM analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda elde edilen görüntüler birleştirilerek Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Şekil 4.2.'ye bakıldığında nanopartiküllerin parafinden daha ağır olmasından dolayı elektronların daha verimli geri saçılmasını sağlayarak görüntülerde daha net göründüğü tespit edilmiştir. Ayrıca nanopartiküllerin parafin matrisi içinde parafinin yapısını bozmadan dağıldığı görülmektedir. Fe_2O_3 ve SiO_2 numunelerinin Şekil 4.1.'deki numune kabının oleik asitsiz görüntülerine bakıldığında nanopartiküllerin çoğunun

dibe çöktüğü görülmektedir. Bu durum SEM görüntülerine de yansıyarak nanopartiküllerin varlığı neredeyse görülmemiştir. Öte yandan Al_2O_3, ZnO, MgO, Cu_2O ve grafenin görüntülerine bakıldığında oleik asitsiz görüntülerinde nanopartiküllerin topaklandığı net bir şekilde görülmüştür. Bunun sebebi metal nanopartiküllerinin yüksek yoğunluklarından dolayı güçlü topaklaşmaya maruz kalarak FDM içinde homojen dağılamamasından kaynaklanmaktadır. Oleik asitli görüntülerinde ise topaklanmış nanopartiküllerin boyutunun daha da küçüldüğü ve daha geniş bir alana dağıldığı görülmüştür. Böylece oleik asit ilavesi ile daha homojen bir dağılımın sağlandığı kanıtlanmıştır.



Şekil 4.2. SEM Görüntüleri

4.2. Erime/Donma Sürecinin İncelenmesi

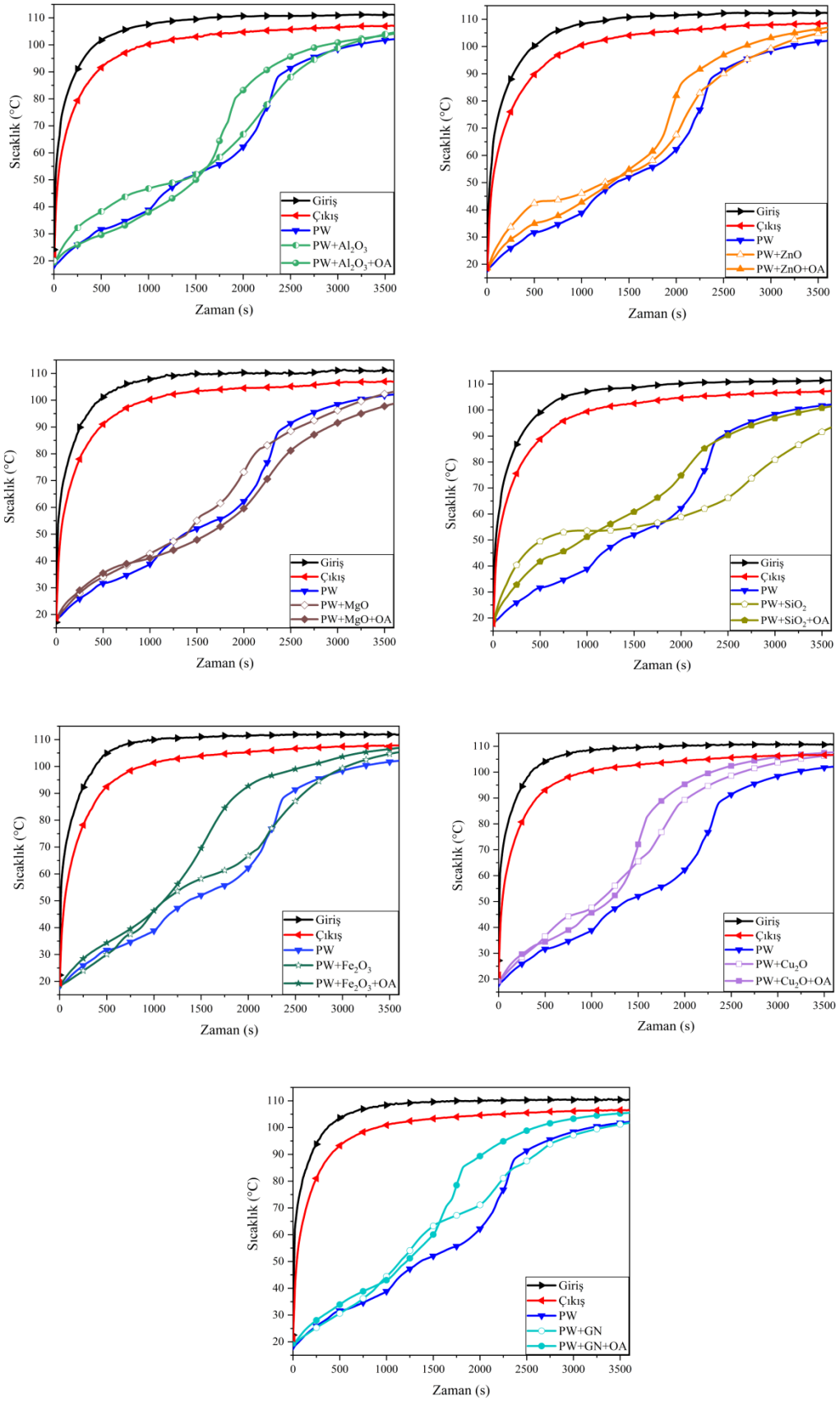
Hazırlanmış olan numunelerin erime/donma süreçleri kurulmuş olan hacim içerisinde deneysel olarak incelenmiştir. Isı transfer akışkanı olarak seçilen hava, hacim içerisine erime (şarj) döngüsünde 3,8 m/s; donma (deşarj) döngüsünde ise 2,7 m/s hızda gönderilmiştir. Deneyler sabit olan ortam sıcaklığında başlatılıp her döngü 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Hacim içerisine saf parafin (PW), saf parafin+nanopartikül (PW+ Al_2O_3, ZnO, MgO, SiO_2, Fe_2O_3, Cu_2O ve grafen (GN)) ve saf parafin+nanopartikül+oleik asit (PW+ Al_2O_3, ZnO, MgO, SiO_2, Fe_2O_3, Cu_2O ve GN+OA) içeren 3 adet numune yerleştirilmiştir. Her numunenin içine bırakılan 2 adet termokupl vasıtasıyla ölçümler alınıp dataloggerda kaydedilerek erime/donma eğrileri oluşturulmuştur.

Elde edilen erime/donma eğrileri aşağıdaki Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'te verilmiştir. Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da OA'sız tüm numunelerin toplu erime/donma eğrileri; Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de ise OA'lı tüm numunelerin toplu erime/donma eğrileri gösterilmiştir. Tüm numunelerin erime eğrilerine bakıldığında ilk sıcaklıktan faz değişiminin başladığı ana kadar doğrusal olarak hızlı bir sıcaklık artışı görülmüştür. Isı transferi erime başlamadan önce numunelerin sıcaklık gradyanları ve özgül ısı kapasitelerine bağlı olarak duyulur ısı şeklinde gerçekleşir ve bu aşamada ısı transferi iletim moduyla sınırlıdır. Bu nedenle nanopartiküllerin etkisi burada net bir şekilde görünmemektedir. Bir sonraki aşamada ise numuneler gizli füzyon ısıları sebebiyle büyük miktarda ısı absorbe ederek erimeye başlamakta ve buradan sonra eğriler farklılaşmaktadır. Daha sonra ise parafin içindeki yoğun doğal konveksiyon sebebiyle parafinin erime süreci hızlanarak erime noktasına ulaşmaktadır. Erime noktasına ulaşır ulaşmaz ise sıcaklık hızlı bir şekilde artmıştır. Donma eğrilerine bakıldığında ise deşarj sürecinde numuneler soğuyarak donma sıcaklığına ulaşana kadar duyulur ısılarını serbest bıraktıklarından dolayı numunelerin sıcaklıkları hızlı bir şekilde düşmüştür.

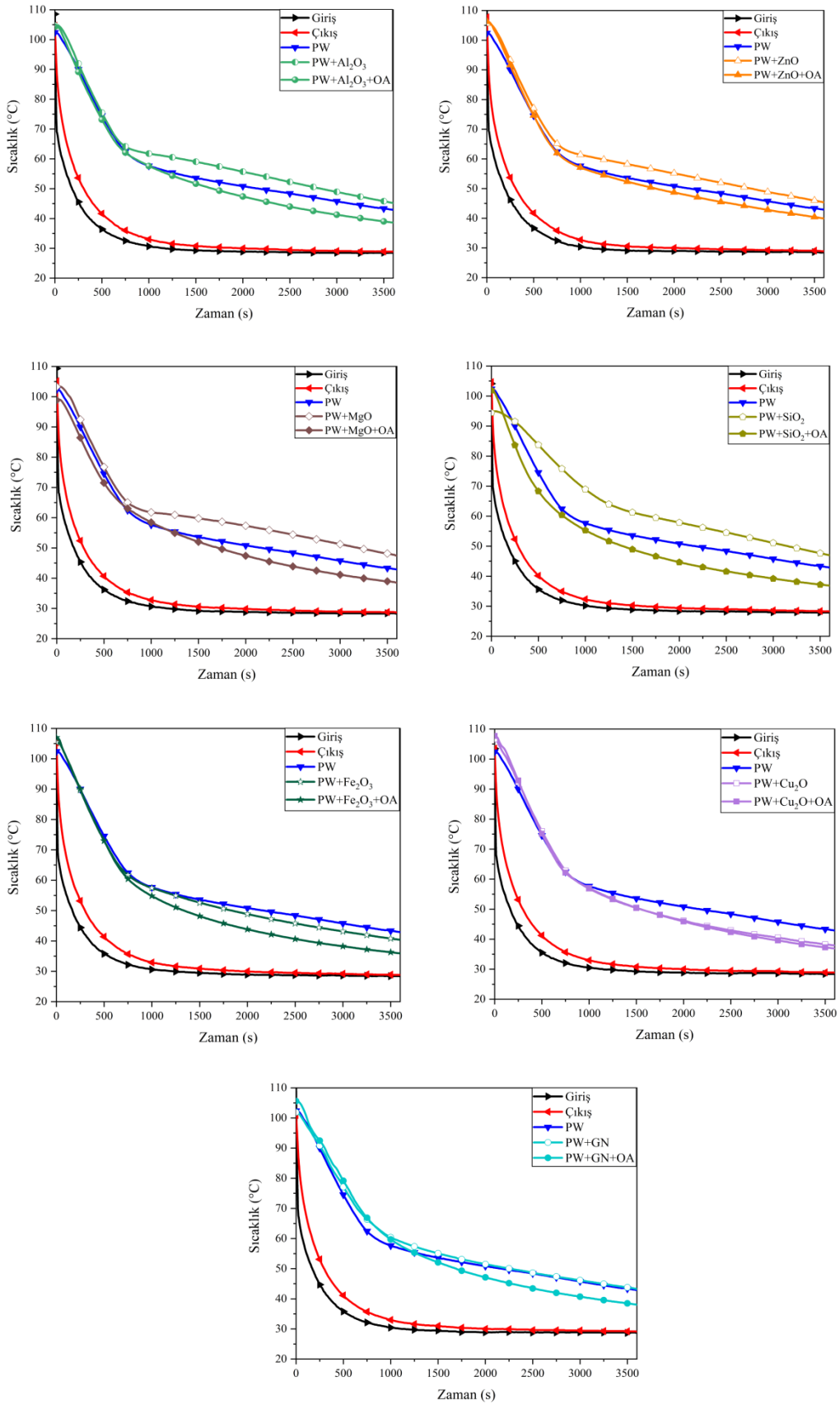
SiO_2 nanopartiküllerini içeren numunenin Şekil 4.5.'teki OA'sız toplu erime eğrilerinde diğer numunelere göre erime süreci daha net bir şekilde görülmüş fakat

sürecin sonunda daha düşük sıcaklıkta kalmıştır. Şekil 4.6.'daki OA'sız toplu donma eğrilerine bakıldığında ise daha düşük sıcaklıkta donma sürecine başlamasına rağmen 1 saat sonunda diğer kompozitlerden daha yüksek sıcaklıkta kaldığı görülmüştür. Bu durumun OA ilavesiyle elde edilen homojenlikten sonra düzeldiği Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de net bir şekilde görülmüştür.

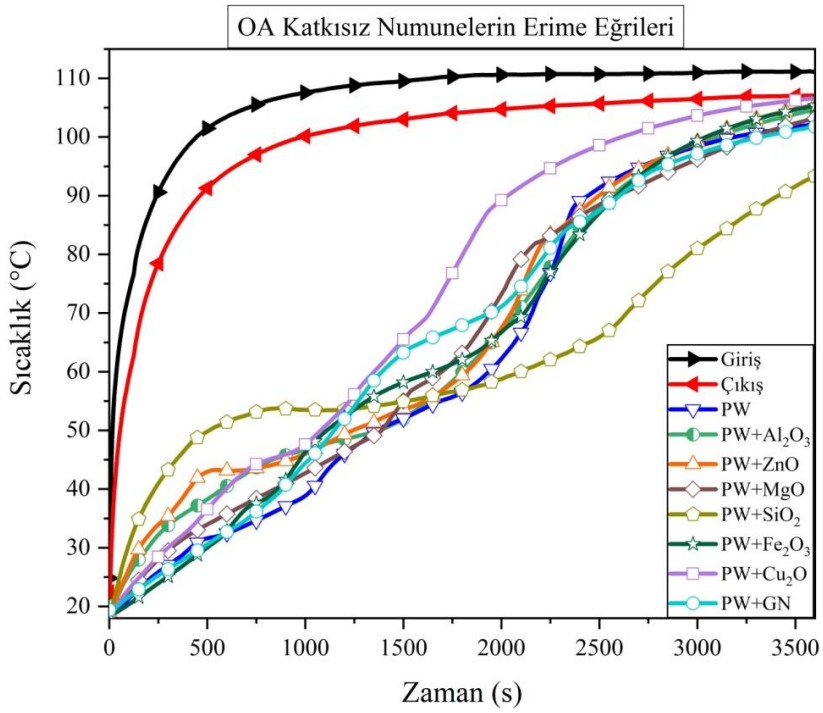
Genel olarak ise OA'sız numunelerin Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da görülen erime/donma süreçlerinde düzensiz eğriler elde edilmiştir. Bu da nanopartiküller ile parafinin iyi bir kombinasyona sahip olamamasında kaynaklanmıştır. Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'deki OA katkılı numunelerin erime/donma eğerileri incelendiğinde termal davranışların daha anlaşılır olduğu ve erime eğrilerinin birbirinden ayrılarak daha düzgün ilerlediği net bir şekilde görülmüştür.



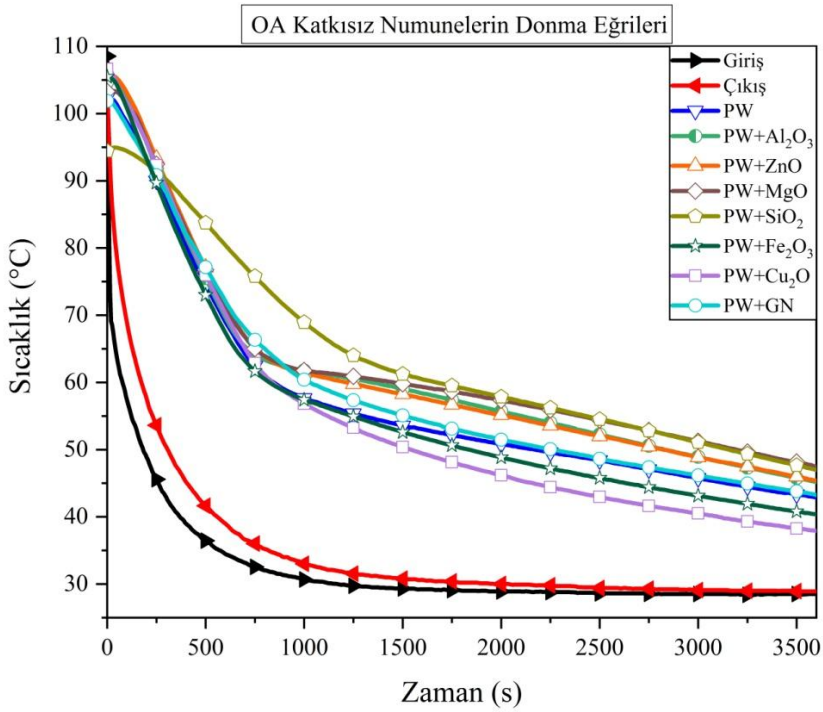
Şekil 4.3. Nanopartikül Katkılı Numunelerin Erime Eğrileri



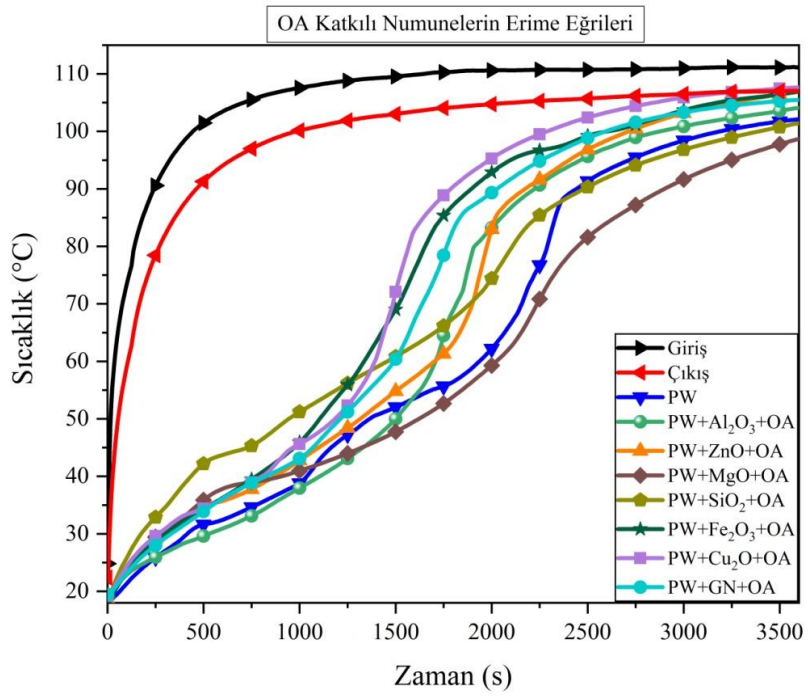
Şekil 4.4. Nanoparitkül Katkılı Numunelerin Donma Eğrileri



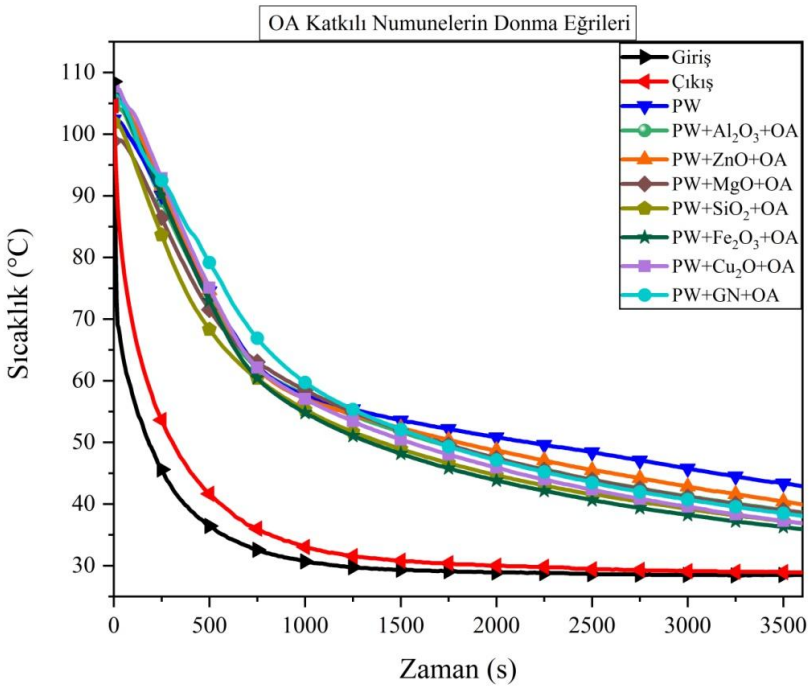
Şekil 4.5. Nanopartikül Katkılı OA'sız Parafinin Erime Eğrileri



Şekil 4.6. Nanopartikül Katkılı OA'sız Parafinin Donma Eğrileri



Şekil 4.7. Nanopartikül Katkılı OA'lı Parafinin Erime Eğrileri



Şekil 4.8. Nanopartikül Katkılı OA'lı Parafinin Donma Eğrileri

Çizelge 4.1.'de erime süreleri; Çizelge 4.2.'de donma başlangıç süreleri verilmiştir. Isı transferi, ısıl iletkenlik ve özgül ısı kapasitesine bağlı olduğundan dolayı bu özelliklerin yüksek değerlerde olması ısı transferini dolayısıyla da ısıtma hızını arttırır. Bu da erime sürelerinde azalmasını sağlamaktadır. Genel olarak erime sürelerindeki düşüş ısıl iletkenlikteki artışı işaret etmektedir. Bu da ısıl iletkenlik değerleri saf parafine göre daha iyi olan nanopartiküllerden ve bu nanopariküllerin parafin içerisinde homojen dağılmasını sağlamak amacıyla ilave edilen oleik asitin meydana getirdiği etkileşimden kaynaklanmaktadır. Öte yandan SiO_2 nanopartikül katkılı numune için erime ve donma başlangıç sürelerindeki görülen beklenmeyen artış numune bileşimindeki parafin ile nanopartiküler arasındaki kombinasyon performansından ve nanopartikül yüzeyinde meydana gelen termal temas direncinden kaynaklanmaktadır.

Erime sürecinde 1 saat sonunda numune tamamen erirken donma sürecinde 1 saat sonunda numune donmuş fakat başlangıç sıcaklığına ulaşamamıştır. Bunun sebebi ise donma sürecinin ilk aşamasında numuneler yüksek sıcaklıkta ve sıvı halde bulunmaktadır. Bu sırada numunelerden ortama doğal konveksiyon yoluyla ısı transferi gerçekleşmektedir. Numunelerin dış tarafı donma sıcaklığına yaklaştıkça donma süreci başlar ve faz değişimi kontrollü bir şekilde ilerler. Daha sonra numune kabına bitişik olan malzeme donmaya başlar. Donmuş olan tabaka, iç taraftaki numuneden dışarıya doğru ısı transferi için termal direnç oluşturur. Bu nedenle başlangıçta duyulur ısının hızlı bir şekilde salınmasının ardından faz değişiminin başlamasıyla gizli ısıyı aktarmak daha uzun sürmüştür. Diğer sebebi ise ısıtma/soğutma hızlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Donma sürecinin sonuna doğru aktarılan gizli ısı miktarı düşer ve numuneden ısı dağılımı yine duyulur ısı modunda gerçekleşir. Donma başlangıç sürelerindeki azalmalar da yine ısıl iletkenlikteki artışı işaret etmektedir.

Çizelge 4.1. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Erime Süreleri

	Erime Süresi (s)		Erime Süresindeki Değişim Oranı (%)	
Numuneler	OA Katkısız	OA Katkılı	OA Katkısız	OA Katkılı
PW	2340	-	-	-
PW+ %2.5 Al_2O_3	2205	1895	5.7 ↓	19 ↓
PW+ %2.5 ZnO	2130	1950	9 ↓	16.6 ↓
PW+ %2.5 MgO	2170	2055	7.3 ↓	12.2 ↓
PW+ %2.5 SiO_2	2530	2055	8.1 ↑	12.2 ↓
PW+ %2.5 Fe_2O_3	2240	1610	4.3 ↓	31.2 ↓
PW+ %2.5 Cu_2O	1770	1565	21.8 ↓	34 ↓
PW+ %2.5 GN	2150	1745	8.1 ↓	25.4 ↓

Çizelge 4.2. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Donma Başlangıç Süreleri

	Donma Başlangıç Süresi (s)		Donma süresindeki Değişim Oranı (%)	
Numuneler	OA Katkısız	OA Katkılı	OA Katkısız	OA Katkılı
PW	885	885	-	-
PW+ %2.5 Al_2O_3	780	780	12.1 ↓	23 ↓
PW+ %2.5 ZnO	795	795	10.5 ↓	12.7 ↓
PW+ %2.5 MgO	805	805	9 ↓	20.3 ↓
PW+ %2.5 SiO_2	1270	1270	43.5 ↑	30 ↓
PW+ %2.5 Fe_2O_3	780	780	11.9 ↓	13.5 ↓
PW+ %2.5 Cu_2O	850	850	24.4 ↓	33.1 ↓
PW+ %2.5 GN	840	840	5.1 ↓	11.3 ↓

4.3. Termal İletkenlik Ölçümü

Termal iletkenlik, numunelerin ısıyı iletebilme özelliğinin tanımlanabilmesi için kullanılan termofiziksel bir özelliktir. Elde edilen numunelerin termal iletkenlik ölçümü ile numunelerin depo ettikleri gizli ısıyı ortama veya akışkana aktarabilme kapasitesi belirlenmektedir.

Kompozitlerin termal iletkenlik değerleri 2 nedene bağlı olarak değişmektedir:

1) Daha yüksek termal iletkenlik değerine sahip olan katkı maddeleri ve bu maddelerin konsantrasyon oranına bağlıdır.

2) Nanopartiküllerin baz FDM'deki dağılım oranına bağlıdır. Dağılım ise kompozitin karıştırma ve ultrasonikasyon süresiyle ilişkilidir. Etkili ultrasonikasyon FDM'deki nanopartiküllerin en iyi süspansiyonunu sağlar ve böylece ısıyı FDM'nin

tümüne hızlı bir şekilde aktarmak için iyi bir ağ oluşturur. Bu da FDM molekülleri ile nanopartiküller arasındaki etkileşim arttırmaktadır.

FDM'lerin termal uygulamalardaki öncelikli görevi erirken veya katılaşırken yani faz değiştirirken termal enerjiyi etkili bir şekilde absorbe etmek (depolamak) veya serbest bırakmaktır. Bu faz değişimi esnasında termal enerjiyi absorbe etme veya serbest bırakma hızı büyük oranda FDM'nin termal iletkenlik özelliğine bağlıdır. Fakat organik FDM'lerin doğası gereği düşük termal iletkenliğe sahip olması gizli ısının absorbe edilme ve serbest bırakma oranını azalttığından dolayı uygulamada kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle yapılan bu çalışmada parafine farklı nanopartikül türleri ilave edilerek yüksek termal iletkenliğe sahip malzemeler üretip bu malzemelerin termal iletkenlik değerlerinin, dolayısıyla da ısı transfer hızlarının arttırılması amaçlanmıştır. Ayrıca nanopartikül katkılı malzemelerin etkilerinin bileşenlerin özelliklerinine bağlı olduğu kadar fazın morfolojisine ve homojenizasyonuna da bağlı olduğundan dolayı numunelerin homojenliğinin termal iletkenliğe olan etkisi de ortaya konmuştur.

Numunelerin ölçülen termal iletkenlik değerleri Çizelge 4.3.'te verilmiş ve Şekil 4.9.'da gösterilmiştir. Yapılan ölçüm sonucunda saf parafinin termal iletkenlik değeri 0,222 W/mK olarak ölçülmüştür. Numunelerin termal iletkenlik değerlerinde beklenen yüksek oranlardaki artışın sağlanamaması nanopartikül yüzeyindeki termal temas direncinden kaynaklanmaktadır.

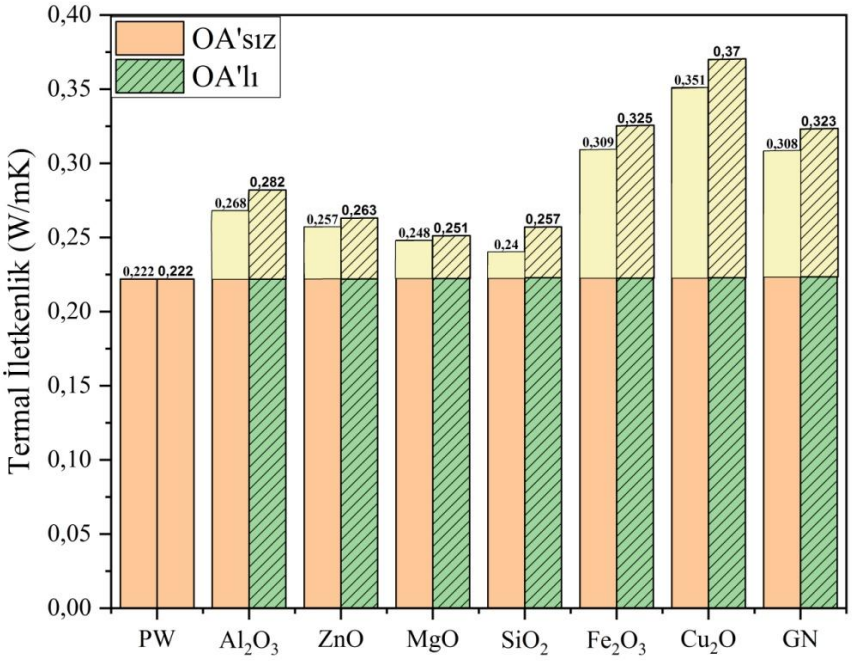
Termal iletkenlikteki artış ile artan ısı transfer hızına bağlı olarak erime/donma sürelerinde azalma meydana gelir. Buna göre numunelerin termal iletkenlik değerlerindeki artış ve erime/donma sürelerindeki azalmaya göre sıralama yapıldığında aynı sıralamaya sahip olmaları beklenmektedir. Fakat Şekil 4.9. incelendiğinde termal iletkenlik değerleri ile erime/donma sürelerinin aynı sıralamaya sahip olmadığı görülmüştür. Böyle bir sonucun metaloksit nanopartiküllerinin ilavesi ile hazırlanmış olan malzemelerin etkili termal iletkenliklerinin zıt eğilimler verebilmesi ve bunun yanı sıra tanecikler arası difüzyon, doğal Brown hareketi, yüzey morfolojisi, nanopartikül kümelenmesi gibi

diğer parametrelerin termal olarak geliştirilmiş ortamları etkilediği gerçeğinden kaynaklanıyor olabildiği bildirilmiştir.

Ayrıca yapılan deneyler sonucunda elde edilen erime/donma eğrilerinden çıkarılan sonuçlara göre genel olarak erime/donma sürelerinde görülen azalma, termal iletkenlikteki artışı net bir şekilde doğrulamaktadır. İlave edilen farklı türdeki nanopartiküller ile saf parafinin termal iletkenlik değeri her nanopartikül türü için farklı oranda artmıştır. Numunelerin benzer termal iletkenlik değerlerine sahip olmalarına rağmen ısı iletim performansındaki farklılıklar hem parafin içindeki nanopartiküllerin süspansiyon performansı hem de nanopartiküller ile parafin arasındaki kombinasyon performansından kaynaklanmaktadır. Numunelerin termal iletkenlik değerlerindeki artış, baz FDM'nin termal iletkenliği, nanopartiküllerin boyutu, nanopartiküllerin kütle fraksiyonu ve yüzey aktif madde ilavesiyle numunenin değişen homojenlik durumu olmak üzere birçok faktörden etkilenmektedir. Kullanılan nanopartikül boyutlarının benzer, kütle oranının sabit olmasından dolayı termal iletkenlikteki artışlar nanopartikül türüne ve kullanılan oleik asit vasıtasıyla sağlanan homojenliğe atfedilebilir. Termal iletkenlikteki en iyi artış ise her iki seride de Cu_2O nanopartikül katkılı malzemede görülmüştür.

Çizelge 4.3. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Termal İletkenlik Değerleri

	Termal İletkenlik Değerleri (W/mK)	
Numuneler	OA Katkılı	OA Katkısız
PW	0.222	-
PW+ %2.5 Al_2O_3	0.268	0.282
PW+ %2.5 ZnO	0.257	0.263
PW+ %2.5 MgO	0.248	0.251
PW+ %2.5 SiO_2	0.24	0.257
PW+ %2.5 Fe_2O_3	0.309	0.325
PW+ %2.5 Cu_2O	0.351	0.37
PW+ %2.5 GN	0.308	0.323



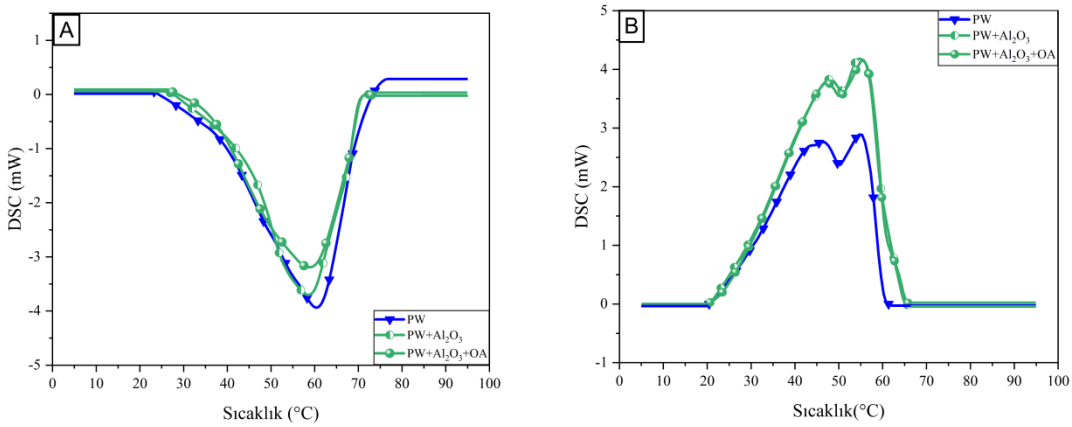
Şekil 4.9. Termal İletkenlik Değerleri

4.4. DSC Analizi

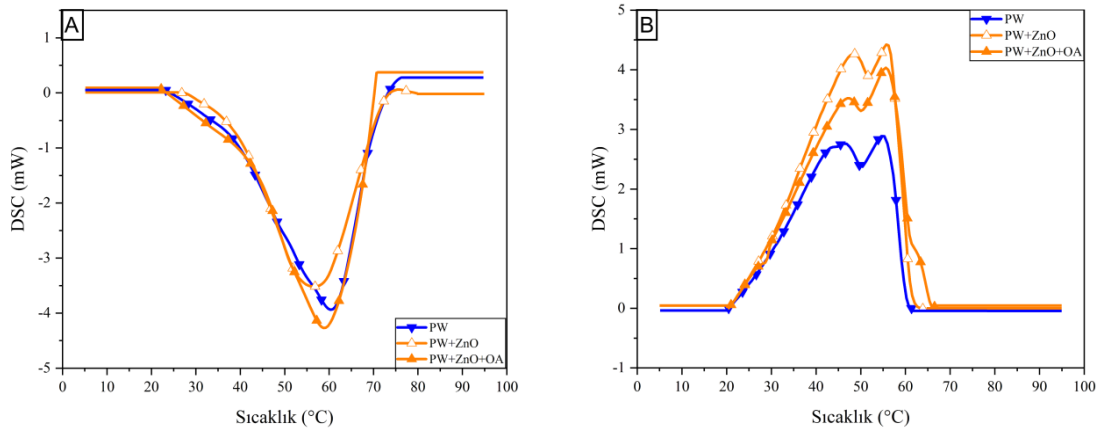
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC); numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken absorbe edilen veya salınan enerji miktarını ölçmektedir. Analiz sonucunda, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak referans ile numuneden alınan veya uzaklaşan ısı farkı gösterilmekte ve numunelerin erime/donma sıcaklığı (T_e/T_d), erime/donma gizli ısısı ($\Delta H_e/\Delta H_d$) gibi termofiziksel özellikleri belirlenmektedir.

FDM'lere ilave edilen nanopartiküllerin ilk etkisi ısıl iletkenlik değerlerini arttırmaktır. Isıl iletkenlik değerlerindeki bu artışa karşılık olarak numunelerin gizli ısı değerlerinde de artış beklenmektedir. Nanopartikül ilavesinin erime/donma sıcaklıkları ve entalpileri üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla 10°C/dk ısıtma hızında 20-80°C sıcaklık aralığında DSC analizi yapılmıştır.

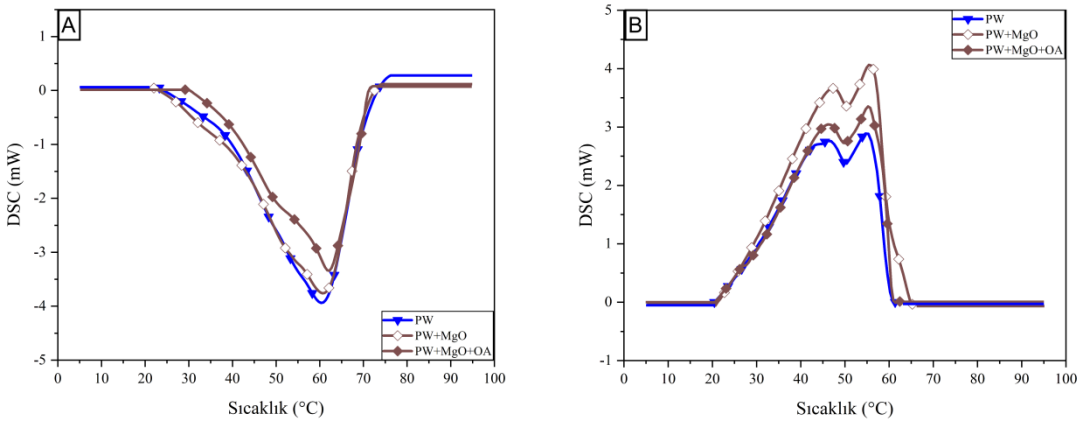
Elde edilen eğriler Şekil 4.10.-4.16.'da verilmiştir. OA'sız ve OA'lı nanokompozitlerin toplu eğrileri ise Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.'de gösterilmiştir. Parafine ilave edilen farklı türdeki nanopartiküller ile hazırlanan malzemelerin DSC eğrilerine bakıldığında düzenli bir erime/donma davranışı sergilediği görülmüştür. DSC eğrilerindeki zirveler FDM'nin faz değişim davranışını simgelemektedir. Ana (keskin) zirveler katı-sıvı (erime) veya sıvı-katı (donma) faz değişimine karşılık gelmektedir. Bu zirveler FDM'de gizli ısı şeklinde depolanmış olan termal enerjinin depolama kapasitesini belirlemede kritik bir faktördür. Erime eğrilerinin tek bir endotermik zirve göstermiş olması PW'nin yapısının bozulmadığını ve numunelerde izomorfik bir yapının elde edilmiş olduğunu göstermektedir. Donma eğrilerinde ise yüksek sıcaklıklı bir tepe ile ana ekzotermik tepe olmak üzere iki zirve oluşmuştur. Bu iki zirve PW'de ve numunelerde iki modlu bir kristalleşmenin gerçekleştiğini işaret etmektedir. Bu iki zirve donma işlemi sırasında heterojen çekirdeklenmeden kaynaklanan tam kristalleşmenin tamamlanmadan yarı kararlı bir rotator fazının gerçekleşmesine bağlanmaktadır (Arshad A. ve ark., 2020b).



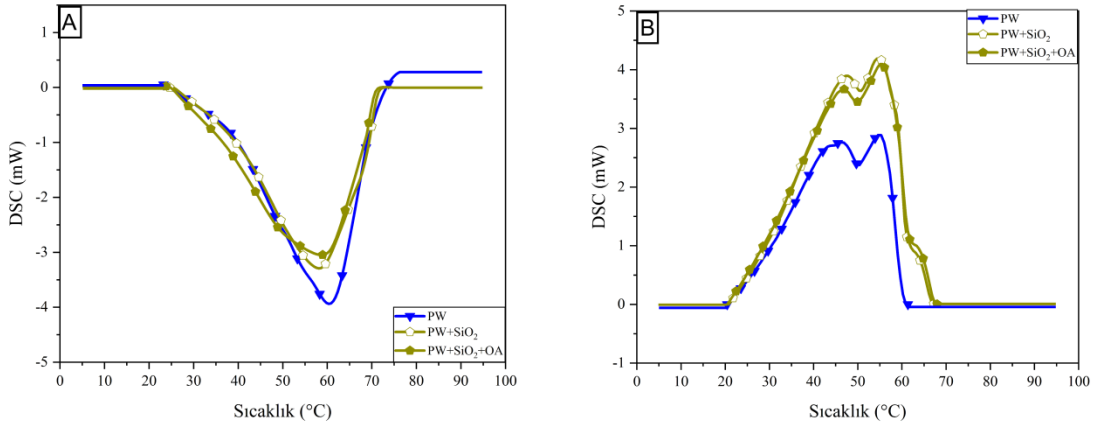
Şekil 4.10. Al_2O_3 Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma



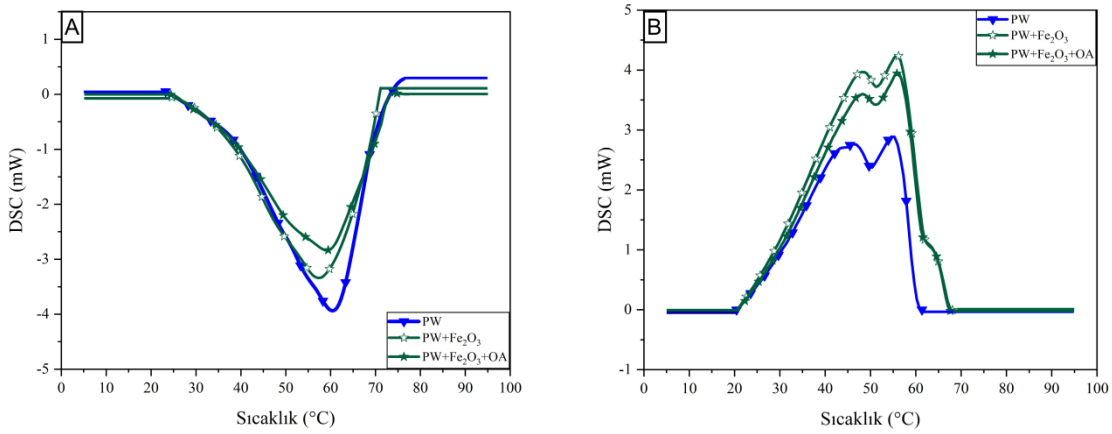
Şekil 4.11. ZnO Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma



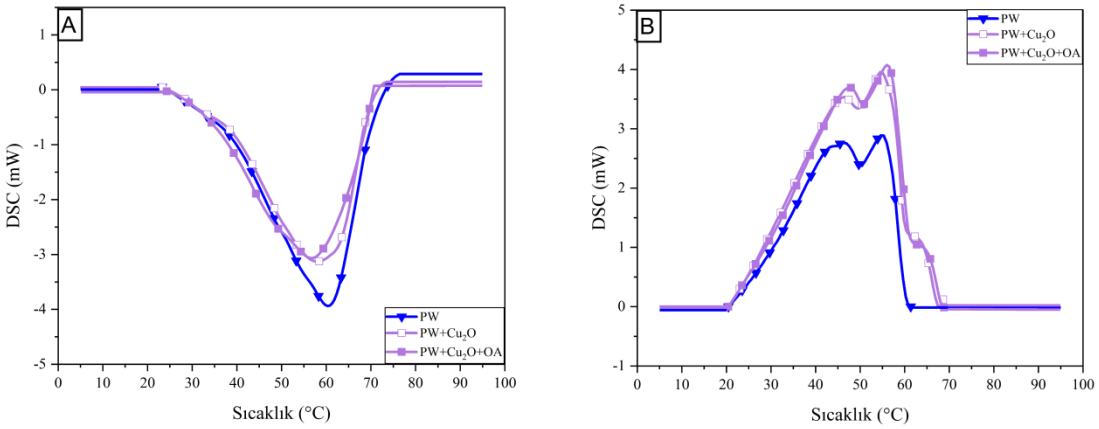
Şekil 4.12. MgO Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma



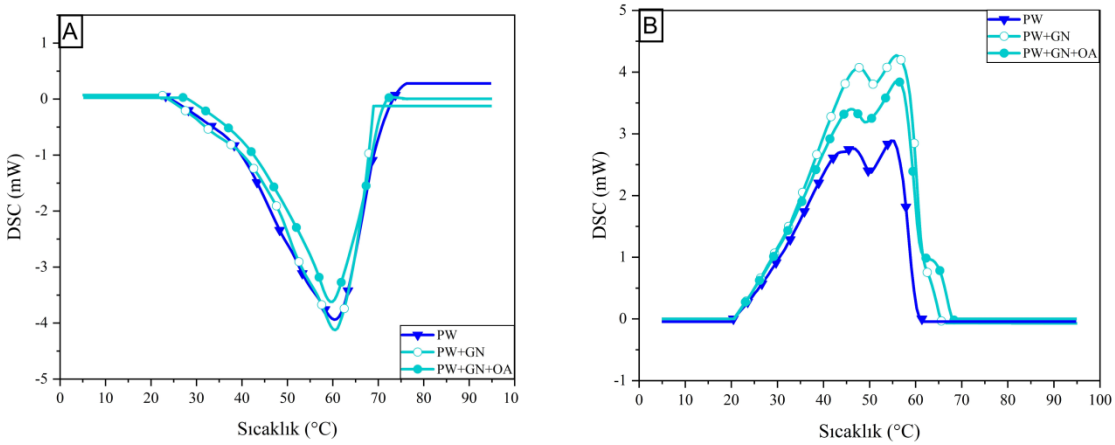
Şekil 4.13. SiO_2 Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma



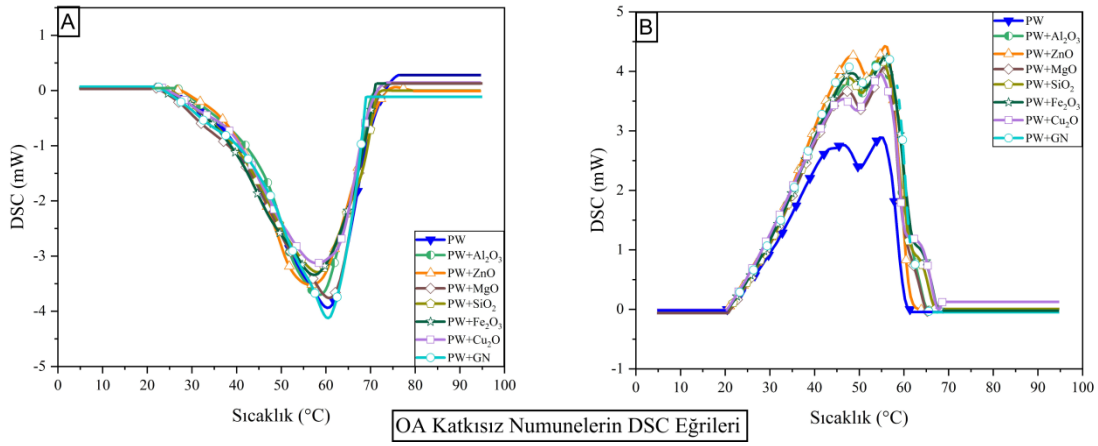
Şekil 4.14. Fe_2O_3 Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma



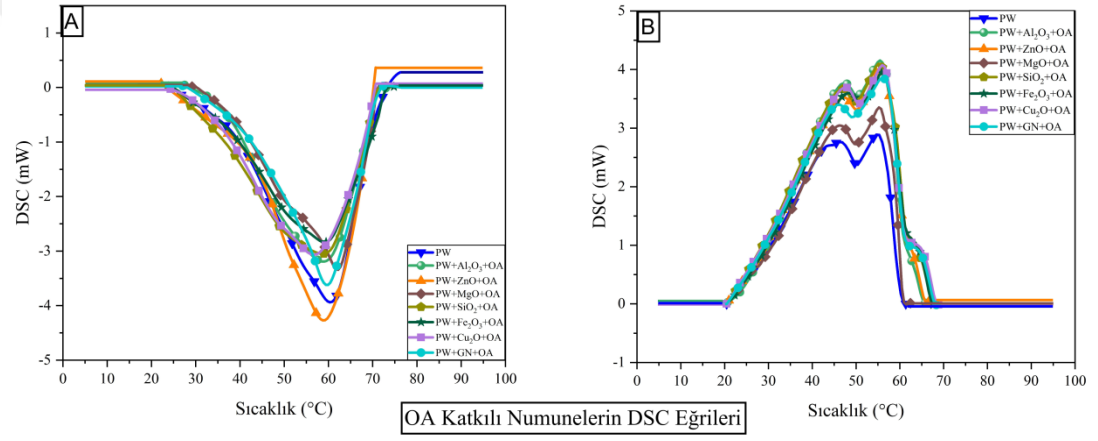
Şekil 4.15. Cu_2O Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma



Şekil 4.16. GN Katkılı Parafinin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma



Şekil 4.17. OA'sız Nanopartikül Katkılı Malzemlerin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma



Şekil 4.18. OA'lı Nanopartikül Katkılı Malzemlerin DSC Eğrileri: (A) Erime, (B) Donma

Numunelerin termal özellikleri, içeriğindeki bileşenlere ve ısıtma/soğutma hızlarına bağlıdır. Bu doğrultuda DSC eğrilerine göre genel olarak erime/donma pik sıcaklıklarında görülen artış, kullanılmış olan nanopartikülün türünden, konsantrasyonundan, boyutundan ve dağılımından kaynaklanmaktadır.

Termogramlara göre belirlenen erime başlangıç sıcaklığı ($T_{b,m}$), erime gizli ısı değeri (ΔH_m), donma başlangıç sıcaklığı ($T_{b,c}$) ve donma gizli ısı değerleri (ΔH_c) ise Çizelge 4.4.'te; erime/donma başlangıç sıcaklıkları ise Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. incelendiğinde genel olarak erime başlangıç sıcaklıkları azalmış; donma başlangıç sıcaklıkları ise artmıştır. Donma sıcaklıklarında meydana gelen bu

artış, nanopartiküllerin soğutma esnasında çekirdekleştirme ajanı olarak hareket ederek parafinin aşırı soğumasının önüne geçtiğini gösteren açık bir kanıt olmuştur. Öte yandan Çizelge 4.5.'e bakıldığında deneysel süreçteki erime/donma başlangıç sıcaklıkları ile DSC analizinin verdiği erime/donma başlangıç sıcaklıkları arasında büyük farklar görülmemiştir. Oluşan farklar ise deney sürecindeki koşullar ve DSC analizinde kullanılmış olan parametrelerden kaynaklanmaktadır.

Erime sürecinin nispeten düşük sıcaklıkta gerçekleşmiş olması düşük sıcaklıklı bir ısı kaynağı ile bu sürecin gerçekleştirilebileceğini ortaya koymaktadır. Donma sürecinin ise daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiş olması parafinin depoladığı termal enerjiyi salma oranını arttırmak için daha yüksek sıcaklıklarda faz değiştirme ısısının kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Faz değişim entalpisi, FDM'nin termal enerji depolama kapasitesinin belirlenmesinde bir ölçü olarak kullanıldığından dolayı FDM'ler için kritik bir faktör olmaktadır. FDM'ye nanopartikül katkılanmasıyla ısıl iletkenlik değerinin iyileştirilmesinin yanı sıra FDM'nin depolayabileceği enerji miktarının da arttırılması amaçlanmıştır. Şekil 4.11. ve Şekil 4.16.'daki DSC eğrilerindeki endotermik zirvelere bakıldığında da görüleceği gibi OA katkılı ZnO kompoziti ile OA'sız GN katkılı malzemelerin endotermik zirveleri PW zirvesinden daha büyük çıkmıştır. Endotermik zirvelerdeki bu büyüme 2 malzemenin erime gizli ısı değerlerinin arttığına dair bir işaret vermiş ve DSC yazılımının verdiği hesap ile de bu artış kanıtlanmıştır. Bu artışın sebebi ise parafin molekülleri ile nanopartiküller arasındaki yüksek yüzey alanı/hacim oranı vasıtasıyla moleküller arası etkileşimin artmasıdır. Bu etkileşim nanopartiküller ile parafin molekülleri arasındaki Lennard Jones potansiyeline dayanan moleküller arası çekime yönelik bir yaklaşım kullanılarak da açıklanabilmektedir.

OA katklı ZnO ve OA'sız GN katkılı numuneler dışındaki tüm numunelerin endotermik zirvelerinin küçülme eğiliminde olması ise erime gizli ısı kapasitelerinin azaldığını işaret etmektedir. Bu da enerji depolama yeteneği olmayan nanopartiküller

için beklenen bir durumdur. Gizli ısı depolama kapasitelerinin azalmasının nedenleri aşağıda verilmiştir:

→ Numunelerin saf parafinin entalpi değerinden daha düşük bir değere sapması, kütle oranının %2.5 oranında sabit olmasından dolayı sadece kullanılan nanopartiküllerin türünden kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar Arshad ve ark. (2020) tarafından da bildirilmiştir.

→ FDM'ye faz değişimine uğramayan madde eklemek entalpiyi aynı oranda azaltmaktadır. Nanaopartiküller faz değişimini gerçekleştiremediğinden dolayı faz değişim entalpisi tamamen FDM olarak kullanılmış olana parafine bağlı olmaktadır. Çünkü gizli ısıyı temin eden ana madde parafindir. Nanaopartikül ilavesi ile parafin hacminin bir kısmı faz değişimi yapamayan nanopartiküller ile yer değiştirdiğinden dolayı saf parafinin kütle oranı azalmakta ve bu da entalpi değerlerinde düşüşe sebep olmaktadır.

→ Parafin molekülleri ile nanopartiküller Van der Waals kuvveti vasıtasıyla birbirini çekerek parçacık kümelenmelerine sebep olarak topaklanmayla sonuçlanmaktadır. Bu da gizli ısı entalpisini etkilemektedir.

→ Kullanılan nanopartikül türünün parafinden daha düşük özgül ısı kapasitesine sahip olması karıştırma yasasına göre özgül ısı kapasitesi daha iyi olan malzemeye ilave edilmesi halinde parafinin özelliğini etkileyerek özgül ısı kapasitesini düşürmektedir.

→ Entalpi değeri, nanopartikülün yüzey morfolojisi, yapısı, boyutu ve dağılım oranından etkilenebilmektedir.

→ Bazı numunelerde donma gizli ısısının erime gizli ısısına göre düşük olması tamamlanmamış kristalleşme durumundan kaynaklanmaktadır.

→ Luo (2010), ısı transferinin değişen frekanslarda foton titreşimi ile gerçekleştiğini bildirmiştir. Fotonları bir plateletten diğerine aktaran bu titreşimler aktarılacak olan ısı oranını belirlemektedir. FDM olarak seçilen parafin ile nanopartiküllerin akustik özellikleri farklı olduğundan dolayı bu iki malzemede foton spektrumu da farklı olacaktır. Ayrıca parafin ile nanopartiküller arasındaki Van der Waals etkileşimi ile ısı enerjisini taşımak için kullanılan birkaç foton titreşim modu vardır. Erime noktasındaki foton uyumsuzluğu ile matristeki zayıf bağlantının birleşik etkisi, yüksek foton saçılmasının meydana gelmesi, nanopartikül katkılı malzemelerin ısıyı transfer etme kapasitesini azaltan yüksek termal arayüz direnci ile sonuçlanır. Nanopartiküllerin parafin ile kötü kombinasyonu parafin ile nanopartiküller arasındaki arayüz ısıl direncini arttırmak için daha kalın bir arayüz tabakası oluşturacaktır. Bu arayüz tabakası, deneysel sıcaklık aralığında faz değişimine uğramadığından dolayı faz değişim ısısına katkıda bulunmamaktadır. Ayrıca sıcaklık değişimine maruz kalan kalın termal direnç tabakası nispeten daha fazla genleşme ve büzülme oranına sahiptir. Bu da nanopartiküllerin parafin ile kombinasyonuna zarar vererek nanopartikül katkılı malzemelerin ısı depolama ve ısı iletim performansını azaltmaktadır. Bu nedenle nanopartiküllerin parafin ile kombinasyonu nanopartikül katkılı malzemelerin ısı depolama ve ısı iletim performanslarında belirleyici bir faktör olmaktadır.

Çizelge 4.4. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin Termal Özellikleri

	Erime				Donma			
	OA Katkısız		OA Katkılı		OA Katkısız		OA Katkılı	
Numuneler	$T_{b,m}$ (°C)	ΔH_m (J/g)	$T_{b,m}$ (°C)	ΔH_m (J/g)	$T_{b,c}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	$T_{b,c}$ (°C)	ΔH_c (J/g)
PW	40	111.1	-	-	61.6	77.1	-	-
PW+ %2.5 Al_2O_3	36.8	100.7	36.2	98.4	64.4	96	65	97.3
PW+ %2.5 ZnO	35.5	103.7	38.7	125.3	63.1	100.2	64.7	114.7
PW+ %2.5 MgO	24	110.7	25	100.4	63.8	98.6	63.9	96.8
PW+ %2.5 SiO_2	25	107.7	24.8	108.2	65.1	103.9	66.2	103.4
PW+ %2.5 Fe_2O_3	26	107.9	25	98.4	66.6	107.6	65.9	94.2
PW+ %2.5 Cu_2O	21.8	95.7	24.7	102.8	65.9	93.6	67.5	98.2
PW+ %2.5 GN	25	120.3	27.6	100.6	64.7	115	68.7	98.7

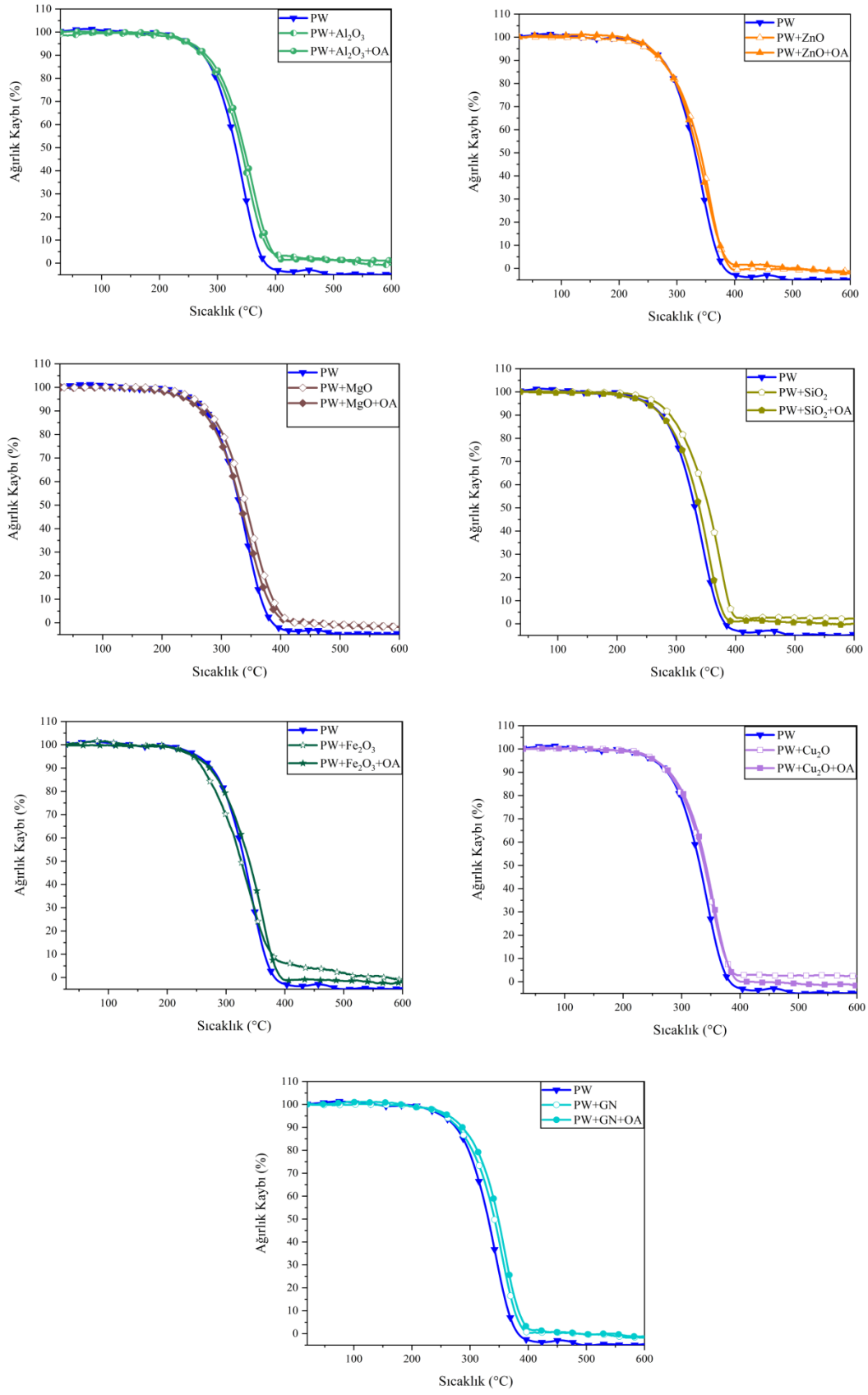
Çizelge 4.5. Nanopartikül Katkılı Parafin Malzemelerinin Erime/Donma Başlangıç Sıcaklıklarının Deneysel ve DSC Analizi Ölçümleri

Numuneler	Erime Başlangıç Sıcaklığı (°C)				Donma Başlangıç Sıcaklığı (°C)			
	Deneysel		DSC		Deneysel		DSC	
	OA'sız	OA'lı	OA'sız	OA'lı	OA'sız	OA'lı	OA'sız	OA'lı
PW	39.2	-	40	-	61.5	-	61.6	-
PW+%2.5 Al_2O_3	43.3	36.8	37.7	35	64.4	63.5	63.4	66
PW+ %2.5 ZnO	42.5	35	35.5	37.6	64.8	62.8	64	66.1
PW+ %2.5 MgO	34	36	24	35.7	65	63.7	62.7	63.3
PW+ %2.5 SiO_2	49.1	41.8	41.2	30.1	64	61	63.2	63.9
PW+ %2.5 Fe_2O_3	36	35.3	31.1	33.2	61.2	62.4	64.4	64.1
PW+ %2.5 Cu_2O	34.6	34.1	26	32	62.7	62.1	63.7	68
PW+ %2.5 GN	36.1	33.7	44.8	29.6	60.5	59.6	63.4	68.3

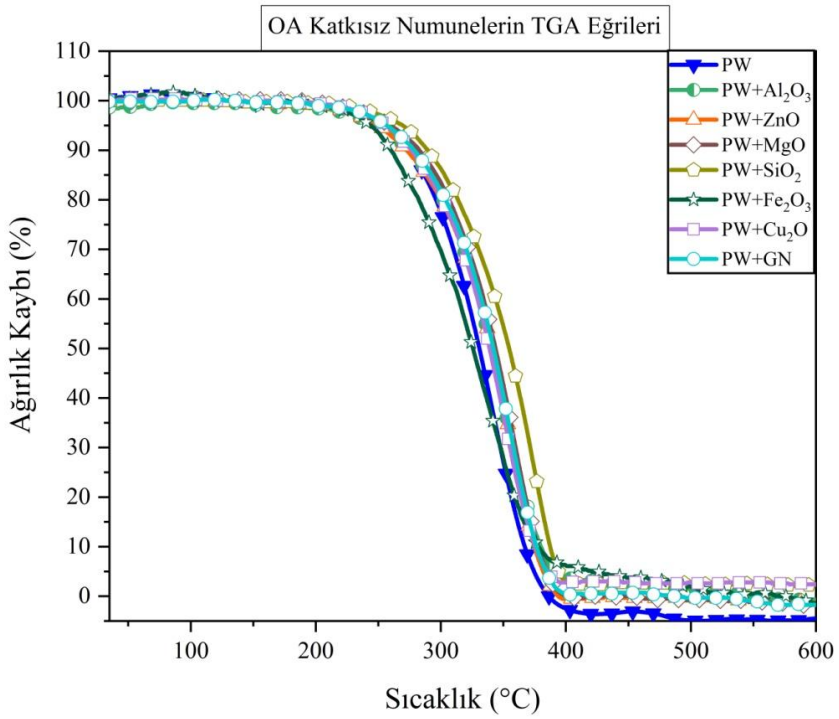
4.5. TGA Analizi

Termogravimetrik analiz, artan sıcaklık sonucunda numunenin kütlesinde meydana gelen değişimleri nicel olarak veren bir analiz yöntemidir. Termogram eğrileri, zamana veya sıcaklığa bağlı olarak bir maddenin bozunması anında meydana gelen ağırlık değişimlerini vermektedir. Yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların ayrışarak kopması sonucunda ağırlık değişimi meydana gelmektedir. Nanopartikül ilavesinin bozunma başlangıç/bitiş sıcaklıklarını belirleyerek numunelerin termal stabilitelerini inceleyebilmek amacıyla 10°C/dk ısıtma hızında 20-600°C sıcaklık aralığında TGA analizi yapılmıştır.

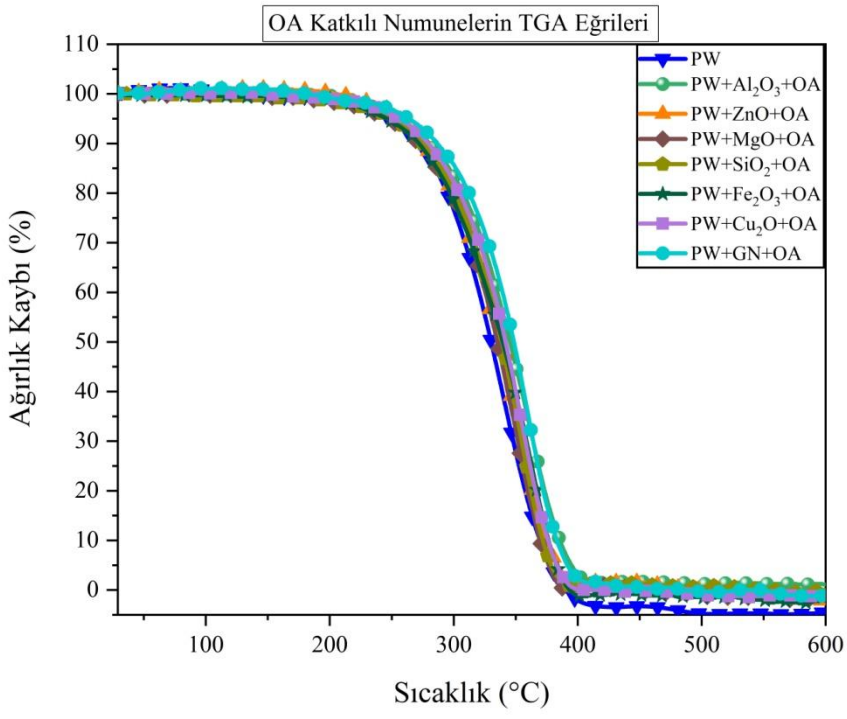
Termal bozunma sıcaklığı, gizli ısı depolama sistemlerinde FDM'nin uygulanabilir sıcaklık sınırını gösterdiğinden dolayı uygulamalarda kullanılan FDM'lerin seçim kriterlerinden biridir. TGA cihazında sıcaklık artışı ile oluşturulan eğrilerden bozunma başlangıç sıcaklığı ve kütle yüzdesindeki kayıp oranı ile kompozitlerin termal stabilitesi ölçülmektedir. Aşağıda Şekil 4.19.'da her bir numuneye ait TGA eğrileri; Şekil 4.20.'de OA'sız numunelerin toplu TGA eğrileri; Şekil 4.21.'de ise OA'lı numunelerin toplu TGA eğrileri verilmiştir. TGA eğrilerine bakıldığında tüm numuneler için ısıtma işlemi esnasında hidrokarbon zincirlerinin monomerlere parçalanmasıyla oluşan buharlaşmaya karşılık gelen tek adımlı bozunma gerçekleşmiştir. Kütle kaybı hızı sıcaklığın artmasıyla artmış ve sabit artıkla maksimum bozunma sıcaklığına ulaşılmıştır.



Şekil 4.19. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin TGA Eğrileri



Şekil 4.20. Nanopartikül Katkılı OA'sız Parafinin TGA Eğrileri



Şekil 4.21. Nanopartikül Katkılı OA'lı Parafinin TGA Eğrileri

Eğrilerden elde edilen bozunma başlangıç/bitiş sıcaklıkları ve kalan kütle kalıntı yüzdesi Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Çizelge 4.6. incelendiğinde tüm numunelerin saf parafine göre bozunma başlangıç/bitiş sıcaklıkları artmış ve işlem sonunda numunelerden kalıntı kalmıştır. SEM görüntülerinde de açıkça görüldüğü gibi parafine ilave edilen oleik asit ile daha homojen dağılması sağlanan nanopartiküller, ısı direncini daha yüksek hale getirmek için parafin molekülleri arasındaki fiziksel bağlanmayı arttırmaktadır. Böylece nanopartiküller termal bozunma sırasında parafinin buharlaşmasını geciktiren koruyucu bir katman görevi görerek termal bozunmayı geciktirmektedir. Bu da bozunma başlangıç/bitiş sıcaklıklarını arttırarak termal stabilitenin iyileştirilmesini sağlamaktadır. Öte yandan numunelerin bozunma başlangıç/bitiş sıcaklıklarının, faz değişim sıcaklıklarından çok daha yüksek olması da hazırlanmış olan nanopartikül katkılı malzemelerin termal açıdan kararlı olduklarını göstermektedir. En iyi termal kararlılığı ise GN nanopartikül katkılı numune göstermiştir.

Çizelge 4.6. Nanopartikül Katkılı Malzemelerin TGA Analizi Ölçümleri

Numune	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)		Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)		Kalan Kütle Kalıntısı (%)	
	OA Katkısız	OA Katkılı	OA Katkısız	OA Katkılı	OA Katkısız	OA Katkılı
PW	203	-	388.1	-	0	-
PW+Al2O3	204.3	206.7	408	413	4.3	2.4
PW+ZnO	209.1	219	398.6	403.7	0.17	2.15
PW+MgO	219.6	226.27	398.3	388.8	0.33	0.23
PW+SiO2	221.3	223	400	390.3	2.73	1.18
PW+Fe2O3	212.8	214.8	393.8	406.7	6.7	0.28
PW+Cu2O	214	220.8	396.4	400	3.35	0.54
PW+GN	220	225	404	411	1.15	3.6

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Termal enerji depolama sistemleri enerjinin temiz, sürekli ve verimli kullanılmasını sağladığından dolayı dünya genelindeki enerji sorununa alternatif çözümler sunmaktadır. FDM'ler izotermal faz geçiş sıcaklığında yüksek oranlarda enerjiyi şarj edip daha sonra deşarj edebildiğinden dolayı gizli ısı depolama sistemlerde sıklıkla tercih edilmektedir. Bu doğrultuda kullanılan FDM'nin termal özelliklerinin uygulanacağı sistemin ihtiyacına göre iyileştirilmesi gerekmektedir. Organik FDM grubundan olan parafin birim depolama hacminde gizli ısıyı büyük oranda şarj edebilmeleri, termal kararlılığa sahip olmaları, toksik ve aşındırıcı olmamaları, ucuz ve temin edinilebilirliği kolay olduğundan dolayı termal enerji depolama uygulamalarında tercih edilen yaygın FDM'dir. Fakat parafinin enerji depolama uygulamalarındaki en büyük sakıncası düşük ısıl iletkenliğe sahip olmalarıdır.

Yapılan bu çalışmada öncelikle termal enerji depolama uygulamalarında kullanılabilecek, ısıl özellikleri iyi olan FDM'ler araştırılmıştır. Bunun için FDM olarak seçilen parafin içerisine son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı olan nanopartiküllerden Al_2O_3, ZnO, MgO, SiO_2, Fe_2O_3, Cu_2O ve Grafen olmak üzere 7 farklı nanopartikül türü ilave edilerek nanopartikül katkılı malzemeler hazırlanmıştır. En iyi termal özelliğe sahip malzemeyi belirleyebilmek için literatürde tavsiye edilen %2.5 kütle oranı tüm numuneler için sabit tutulmuştur. Öte yandan nanopartiküllerin parafin içindeki homojen dağılımının termal özelliklerde meydana getirdiği değişimlerin incelenebilmesi için yüzey aktif madde olarak seçilen oleik asit, yüzey aktif madde/nanopartikül oranı 1:3, 2:3, 3:3 olacak şekilde numunelere ilave edilmiş ve en iyi homojen dağılımın sağlandığı numuneler üzerinden analizler yapılmıştır. Elde edilen malzemelerin karakterizasyonunu belirleyebilmek amacıyla SEM analizi; termal özelliklerin belirlenebilmesi için ise termal iletkenlik ölçümü yapılmış ve

DSC, TGA ve şarj/deşarj döngülerindeki eğrilerden faydalanılmıştır. Elde dilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1.SEM analizi, parafine ilave edilmiş olan 7 farklı nanopartikül türünün parafin içindeki dağılımını belirlemiştir. OA'sız numunelerin görüntülerinde metal nanopartiküllerin yüksek yoğunluklarından ötürü birbirlerine yapışarak FDM içinde homojen dağılamamasından dolayı topaklandığı tespit edilmiştir.

2.OA'lı numunelerin SEM görüntülerinde topaklanmış nanopartiküllerin boyutunun küçülerek daha geniş bir alana dağıldığı tespit edilmiştir. Böylece oleik asit ilavesi ile nanopartikül katkılı malzemelerde daha homojen bir dağılım elde edilmiştir.

3.Şarj/deşarj döngüleri sonucunda parafine eklenen 7 farklı nanopartikül türünün tümünde saf parafine göre ısıtma/soğutma hızının artarak erime/donma sürelerinin azaldığı tespit edilmiştir. Öte yandan OA katkılı numunelerin erime/donma sürelerindeki azalma OA'sız numunelere göre daha fazla olmuştur. Bu da nanopartiküllerin malzeme içindeki homojen dağılımının erime/donma süreleri üzerindeki etkisinin daha fazla olduğunu ortaya koymuştur.

4.Erime/donma süreleri üzerindeki en iyi etki OA'sız numuneler içinde Cu_2O nanopartikülünü içeren PW+Cu_2O malzemesinde erime süresindeki %21,8; donma başlangıç süresindeki %24,4 oranındaki azalma ile görülürken OA içeren numuneler içinde ise yine Cu_2O nanopartikülünü içeren PW+Cu_2O+OA malzemede erime süresindeki %34, donma başlangıç süresindeki %33,1 oranındaki azalma ile görülmüştür.

5.Yapılan ölçümler sonucunda parafine ilave edilen 7 farklı türdeki nanopartiküller ile hazırlanmış olan malzemelerin tümünün termal iletkenlik değeri PW'ye göre artmıştır. Fakat bu artışın OA içeren numunelerde daha fazla olduğu belirlenmiştir.

6.Termal iletkenlikteki en iyi artış OA'sız numuneler içinde Cu_2O nanopartikülünü içeren PW+Cu_2O malzemesinde %58 oranındaki artışla görülürken OA içeren numuneler içinde yine Cu_2O nanopartiküllerini içeren PW+Cu_2O+OA malzemesinde %67 oranındaki artışla görülmüştür. Genel olarak OA içeren numunelerin termal iletkenliklerindeki artış, parafin içindeki homojen dağılımlarından ötürü daha yüksek çıkmıştır. Böylece erime/donma sürelerinde meydana gelen azalmanın işaret ettiği ısıl iletkenlikteki artış doğrulanmıştır.

7.DSC analizi sonucunda genel olarak hem OA'sız hem de OA'lı tüm numunelerin erime/katılaşma faz değişim entalpileri PW'ye göre azalmıştır.

8.DSC analizi sonucunda OA'sız ve OA'lı tüm numunelerin erime başlangıç sıcaklıklarında azalma; katılaşma başlangıç sıcaklıklarında ise artış olmuştur.

9.TGA analizi sonucunda nanopartikül katkılı malzemelerin termal stabilitelerini kaybetmedikleri ortaya konmuştur. Ayrıca PW ve OA'sız numunelerle kıyaslandığında OA'lı malzemelerin daha yüksek termal stabilite gösterdiği belirlenmiştir.

10.Kullanılmış nanopartikül türleri içerisinden Cu_2O, Fe_2O_3 ve GN en iyi termal davranışı sergilemiştir. Nanopartiküllerin boyutunun küçülmesi daha homojen bir dağılım sağlamaktadır. Nanopartiküllerin malzeme içerisindeki homojen dağılımının pozitif etkisi de göz önüne alınadığında GN'nin boyutunun kullanılmış olan diğer nanopartikül türlerine göre daha küçük olmasına rağmen Cu_2O ve Fe_2O_3'e yakın özellikler sergilemiş olması Cu_2O ve Fe_2O_3 nanopartiküllerinin daha küçük boyutlarda kullanılmasının daha iyi sonuçlar vereceğinin bir işareti olmuştur.

11. Yapılan tüm analizler sonucunda parafine nanopartikül ilave edilmesiyle ısıl iletkenlik ve termal davranışlarının iyileştirildiği belirlenmiştir.

12.Nanopartiküllerin varlığının yanı sıra OA vasıtasıyla sağlanan nanopartiküllerin parafin içindeki homojen dağılımının termal özellikler üzerindeki

pozitif etkisi net bir şekilde görülmüştür. Böylece ileriye dönük çalışmalarda kullanılacak olan nanopartikül türü ve oranından ziyade malzemenin homojenliğinin sağlanmasının da bir kriter olarak belirlenmesi gerektiği ortaya konmuştur.

5.2. Öneriler

Yapılan bu çalışmadan yola çıkarak ileriye dönük yapılabilecek çalışmalar şunlardır:

1.FDM olarak farklı bir malzeme seçilerek erime/donma süreçleri incelenebilir.

2.Farklı oranlarda nanopartikül kullanılarak termal özelliklerde oranlara bağlı olarak meydana gelen değişimler incelenebilir.

3.Farklı karıştırma metodu ve yüzey aktif maddenin kullanılmasıyla daha homojen ve daha kararlı malzemeler oluşturulabilir.

4.Nanopartikül katkılı malzemeler termal döngülere tabi tutularak termal özelliklerde ve stabilitede meydana gelen değişimler incelenebilir.

5.Deney seti modellenip sayısal çalışma yapılarak elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılabilir.

6.Elde edilen nanopartikül katkılı malzemelerin günlük yaşamda kullanılacak uygulamalara entegre edilerek oluşturulacak olan yeni sistemlerin verimleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

ABDULLAH, A., ESSA, F., BACHA, H. B., & OMARA, Z. (2020). Improving the trays solar still performance using reflectors and phase change material with nanoparticles. *Journal of Energy Storage, 31*, 101744.

ABHAT, A. (1983). Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar energy, 30*(4), 313-332.

ALI, M. A., VIEGAS, R. F., KUMAR, M. S., KANNAPIRAN, R. K., & FEROSKHAN, M. (2019). Enhancement of heat transfer in paraffin wax PCM using nano graphene composite for industrial helmets. *Journal of Energy Storage, 26*, 100982.

ALVA, G., LIN, Y., & FANG, G. (2018). An overview of thermal energy storage systems. *Energy, 144*, 341-378.

AMIN, M., AFRİYANTİ, F., & PUTRA, N. (2018). *Thermal properties of paraffin based nano-phase change material as thermal energy storage.* Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.

ARASU, A. V., & MUJUMDAR, A. S. (2012). Numerical study on melting of paraffin wax with Al2O3 in a square enclosure. *International Communications in Heat and Mass Transfer, 39*(1), 8-16.

ARSHAD, A., JABBAL, M., & YAN, Y. (2020a). Preparation and characteristics evaluation of mono and hybrid nano-enhanced phase change materials (NePCMs) for thermal management of microelectronics. *Energy conversion and management, 205*, 112444.

ARSHAD, A., JABBAL, M., & YAN, Y. (2020b). Thermophysical characteristics and application of metallic-oxide based mono and hybrid nanocomposite phase change materials for thermal management systems. *Applied Thermal Engineering, 181*, 115999.

ARZU, K., & AKSOY, S. A. (2012). Faz Değiştiren Maddeler ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis, 19*(86).

ATAER, O. E. (2006). Storage of Thermal Energy. Energy Storage Systems, Encyclopedia of Life Support Systems. *Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford, UK*, 1-20.

BABAPOOR, A., KARIMI, G., & SABBAGHI, S. (2016). Thermal characteristic of nanocomposite phase change materials during solidification process. *Journal of Energy Storage, 7*, 74-81.

BALAZS, A. C., EMRICK, T., & RUSSELL, T. P. (2006). Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. *Science, 314*(5802), 1107-1110.

BEYHAN, B. (2010). *Sera uygulamaları için faz değiştiren maddelerde termal enerji depolama.* Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya …,

CEYLAN, İ., ZUHUR, S., GÜREL, A. E., (2017). Isı Depolama Yöntemleri ve Uygulamaları. *Türk Tesisat Mühendisleri Derneği Dergisi, Kasım-Aralık*, 38-47.

CEYLAN, S. (2010). *Mikrokapsül Üretimi İle Tekstil Yüzeylerinin Isıl Özelliklerini İyileştirme Olanakları.* Fen Bilimleri Enstitüsü,

CHAICHAN, M. T., KAMEL, S. H., & AL-AJEELY, A. (2015). Thermal conductivity enhancement by using nano-material in phase change material for latent heat thermal energy storage systems. *Saussurea, 5*(6), 48-55.

CHAICHAN, M. T., & KAZEM, H. A. (2018). Single slope solar distillator productivity improvement using phase change material and Al2O3 nanoparticle. *Solar energy, 164*, 370-381.

CHEN, M., HE, Y., YE, Q., ZHANG, Z., & HU, Y. (2019). Solar thermal conversion and thermal energy storage of CuO/Paraffin phase change composites. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 130*, 1133-1140.

CUI Y., LIU, C., HU, S., & YU, X. (2011). The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 95*(4), 1208-1212.

DHAIDAN, N. S. (2017). Nanostructures assisted melting of phase change materials in various cavities. *Applied Thermal Engineering, 111*, 193-212.

DHAIDAN, N. S., KHODADADI, J., AL-HATTAB, T. A., & AL-MASHAT, S. M. (2013). Experimental and numerical investigation of melting of NePCM inside an annular container under a constant heat flux including the effect of eccentricity. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 67*, 455-468.

DİNCER, I., & DOST, S. (1996). A perspective on thermal energy storage systems for solar energy applications. *International journal of energy research, 20*(6), 547-557.

EBRAHIMI, A., & DADVAND, A. (2015). Simulation of melting of a nano-enhanced phase change material (NePCM) in a square cavity with two heat source–sink pairs. *Alexandria engineering journal, 54*(4), 1003-1017.

ELBAHJAOUI, R., & EL QARNIA, H. (2019). Performance evaluation of a solar thermal energy storage system using nanoparticle-enhanced phase change material. *International Journal of Hydrogen Energy, 44*(3), 2013-2028.

FAN, L.-W., FANG, X., WANG, X., ZENG, Y., XIAO, Y.-Q., YU, Z.-T., . . . CEN, K.-F. (2013). Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials. *Applied energy, 110*, 163-172.

FARID, M. M., KHUDHAIR, A. M., RAZACK, S. A. K., & AL-HALLAJ, S. (2004). A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy conversion and management, 45*(9-10), 1597-1615.

FERNANDEZ, A. I., BARRENECHE, C., BELUSKO, M., SEGARRA, M., BRUNO, F., & CABEZA, L. F. (2017). Considerations for the use of metal alloys as phase change materials for high temperature applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 171*, 275-281.

HASNAIN, S. (1998). Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques. *Energy conversion and management, 39*(11), 1127-1138.

HO, C.-J., & GO, J. (2013). An experimental study on melting heat transfer of paraffin dispersed with Al2O3 nanoparticles in a vertical enclosure. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 62*, 2-8.

HO, C. J., & GAO, J. (2009). Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material. *International Communications in Heat and Mass Transfer, 36*(5), 467-470.

HOSSEINIZADEH, S., DARZI, A. R., & TAN, F. (2012). Numerical investigations of unconstrained melting of nano-enhanced phase change material (NEPCM) inside a spherical container. *International Journal of Thermal Sciences, 51*, 77-83.

JESUMATHY, S., UDAYAKUMAR, M., & SURESH, S. (2012). Experimental study of enhanced heat transfer by addition of CuO nanoparticle. *Heat and Mass Transfer, 48*(6), 965-978.

JIANG, X., LUO, R., PENG, F., FANG, Y., AKIYAMA, T., & WANG, S. (2015). Synthesis, characterization and thermal properties of paraffin microcapsules modified with nano-Al2O3. *Applied energy, 137*, 731-737.

KHODADADI, J., FAN, L., & BABAEI, H. (2013). Thermal conductivity enhancement of nanostructure-based colloidal suspensions utilized as phase change materials for thermal energy storage: a review. *Renewable and Sustainable energy reviews, 24*, 418-444.

KIBRIA, M., ANISUR, M., MAHFUZ, M., SAIDUR, R., & METSELAAR, I. (2015). A review on thermophysical properties of nanoparticle dispersed phase change materials. *Energy conversion and management, 95*, 69-89.

KIM, S., & DRZAL, L. T. (2009). High latent heat storage and high thermal conductive phase change materials using exfoliated graphite nanoplatelets. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 93*(1), 136-142.

KONUKLU, Y. (2008). Mikrokap süllenmiş Faz Değiştiren Maddelerde Termal Enerji Depolama ile Binalarda Enerji Tasarrufu. *DoktoraTezi, ÇukurovaÜniversitesi*.

KONUKLU, Y., EERSOY, O., PAKSOY, H. Ö., EVCİMEN, S., ÇELİK, S., & TORAMAN, Ö. Y. (2017). Termal enerji depolama materyali olarak diyatomit/faz değiştiren madde kompozitlerinin üretilmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6*(1), 238-243.

KOŞAN, M., & AKTAŞ, M. (2018). Faz Değiştiren Malzemelerle Termal Enerji Depolayan Bir Isı Değiştiricisinin Sayısal Analizi. *Politeknik Dergisi, 21*(2), 403-409.

KUMAR, P. M., MYLSAMY, K., PRAKASH, K., NITHISH, M., & ANANDKUMAR, R. (2020). Investigating thermal properties of Nanoparticle Dispersed Paraffin (NDP) as phase change material for thermal energy storage. *Materials Today: Proceedings*.

LANE, G. A. (1983). Solar heat storage: latent heat materials.

LI, M. (2013). A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity. *Applied energy, 106*, 25-30.

LIN, S. C., & AL-KAYIEM, H. H. (2012). *Thermophysical properties of nanoparticles-phase change material compositions for thermal energy storage.* Paper presented at the Applied mechanics and materials.

LIN, S. C., & AL-KAYIEM, H. H. (2016). Evaluation of copper nanoparticles–Paraffin wax compositions for solar thermal energy storage. *Solar energy, 132*, 267-278.

MAHDI, J. M., & NSOFOR, E. C. (2016). Solidification of a PCM with nanoparticles in triplex-tube thermal energy storage system. *Applied Thermal Engineering, 108*, 596-604.

MANDAL, S. K., KUMAR, S., SINGH, P. K., MISHRA, S. K., BISHWAKARMA, H., CHOUDHRY, N. P., . . . DAS, A. K. (2019). Performance investigation

of CuO-paraffin wax nanocomposite in solar water heater during night. *Thermochimica Acta, 671*, 36-42.

KUMAR, M,P., MYLSAMY, K., & SARAVANAKUMAR, P. (2020). Experimental investigations on thermal properties of nano-SiO2/paraffin phase change material (PCM) for solar thermal energy storage applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 42*(19), 2420-2433.

MARUOKA, N., & AKİYAMA, T. (2003). Thermal stress analysis of PCM encapsulation for heat recovery of high temperature waste heat. *Journal of chemical engineering of Japan, 36*(7), 794-798.

MAZMAN, M. (2006). *Gizli ısı depolaması ve uygulamaları.* Doktora Tezi, ÇÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana,

MERT, M. S., MERVE, S., & MERT, H. H. (2018). ISIL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN ORGANİK FAZ DEĞİŞTİREN MADDELERİN MEVCUT DURUMU ÜZERİNE BİR İNCELEME. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 6*(1), 161-174.

MOGHADASSI, A., HOSSEINI, S. M., & HENNEKE, D. E. (2010). Effect of CuO nanoparticles in enhancing the thermal conductivities of monoethylene glycol and paraffin fluids. *Industrial & engineering chemistry research, 49*(4), 1900-1904.

NOURANI, M., HAMDAMI, N., & KERAMAT, J. (2018). Preparation and evaluation of a stable nanoalumina-paraffin composite: Melting rate investigation using image analysis. *Journal of Dispersion Science and Technology, 39*(10), 1385-1393.

NOURANI, M., HAMDAMI, N., KERAMAT, J., MOHEB, A., & SHAHEDI, M. (2016). Thermal behavior of paraffin-nano-Al2O3 stabilized by sodium stearoyl lactylate as a stable phase change material with high thermal conductivity. *Renewable energy, 88*, 474-482.

OUIKHALFAN, M., SARİ, A., CHEHOUANI, H., BENHAMOU, B., & BICER, A. (2019). Preparation and characterization of nano-enhanced myristic acid using metal oxide nanoparticles for thermal energy storage. *International journal of energy research, 43*(14), 8592-8607.

ÖZTÜRK, H. (1997). *Sera ısıtma için güneş enerjisinin faz değiştiren maddelerde depolanması üzerine bir araştırma.* Doktora tezi, ÇÜ Fen Bil. Ens., Adana,

ÖZTÜRK, H. (2008). Isı Depolama Tekniği Dergisi, Teknik Yayınevi. *Kızılay/Ankara*.

PAKSOY, H. (1992). *Thermal analysis of heat storage materials and integrated heat pump and theral energy storage.* Doktora tezi. ÇÜ Fen Bil. Ens., Adana,

PARLAK, M., SÖMEK, K., TEMEL, Ü. N., & YAPİCİ, K. (2016). *Experimental investigation of transient thermal response of phase change material embedded by Graphene nanoparticles in energy storage module.* Paper presented at the 2016 15th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm).

PRABHU, B., & VALANARASU, A. (2020). Stability analysis of TiO2-Ag nanocomposite particles dispersed paraffin wax as energy storage material for solar thermal systems. *Renewable energy, 152*, 358-367.

PRAKASH, J., GARG, H., & DATTA, G. (1985). A solar water heater with a built-in latent heat storage. *Energy conversion and management, 25*(1), 51-56.

RUFUSS, D. D. W., SUGANTHI, L., INIYAN, S., & DAVIES, P. (2018). Effects of nanoparticle-enhanced phase change material (NPCM) on solar still productivity. *Journal of Cleaner Production, 192*, 9-29.

SAMI, S., & ETESAMI, N. (2017). Improving thermal characteristics and stability of phase change material containing TiO2 nanoparticles after thermal cycles for energy storage. *Applied Thermal Engineering, 124*, 346-352.

SANUSI, O., WARZOHA, R., & FLEISCHER, A. S. (2011). Energy storage and solidification of paraffin phase change material embedded with graphite nanofibers. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 54*(19-20), 4429-4436.

SARI, A. (2000). *Bazı yağ asitleri ve ötektik karışımlarının enerji depolayıcı madde olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi.* Doktora Tezi, Gaziosman Paşa Ü. Fen Bil. Ens., Tokat,

SARI, A., ALKAN, C., & BİLGİN, C. (2014). Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly (methyl methacrylate) shell: Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties. *Applied energy, 136*, 217-227.

SARI, A., & KARAİPEKLİ, A. (2007). Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material. *Applied Thermal Engineering, 27*(8-9), 1271-1277.

SEBTI, S. S., MASTIANI, M., MIRZAEI, H., DADVAND, A., KASHANI, S., & HOSSEINI, S. A. (2013). Numerical study of the melting of nano-enhanced phase change material in a square cavity. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A, 14*(5), 307-316.

SHAHSAVAR, A., KHANMOHAMMADI, S., KARIMIPOUR, A., & GOODARZI, M. (2019). A novel comprehensive experimental study concerned synthesizes and prepare liquid paraffin-Fe3O4 mixture to develop models for both thermal conductivity & viscosity: a new approach of GMDH type of neural network. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 131*, 432-441.

SHAHSAVAR, A., KHANMOHAMMADI, S., TOGHRAIE, D., & SALIHEPOUR, H. (2019). Experimental investigation and develop ANNs by introducing the suitable architectures and training algorithms supported by sensitivity analysis: measure thermal conductivity and viscosity for liquid paraffin based nanofluid containing Al2O3 nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids, 276*, 850-860.

SHARMA, A., TYAGI, V. V., CHEN, C., & BUDDHI, D. (2009). Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable energy reviews, 13*(2), 318-345.

SHI, J.-N., GER, M.-D., LIU, Y.-M., FAN, Y.-C., WEN, N.-T., LIN, C.-K., & PU, N.-W. (2013). Improving the thermal conductivity and shape-stabilization of phase change materials using nanographite additives. *Carbon, 51*, 365-372.

SUPPES, G., GOFF, M., & LOPES, S. (2003). Latent heat characteristics of fatty acid derivatives pursuant phase change material applications. *Chemical Engineering Science, 58*(9), 1751-1763.

ŞAHAN, N., FOIS, M., & PAKSOY, H. (2015). Improving thermal conductivity phase change materials—A study of paraffin nanomagnetite composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 137*, 61-67.

ŞAHAN, N., PAKSOY, H. Ö., & DALI, K. A. Faz Değiştiren Maddelerin Nano Malzemelerle Kullanımının Araştırılması.

TAŞKIRAN, A. (2013). Nano boyutlu parçacık katkılı yeni nesil faz değiştiren maddelerin deneysel olarak incelenmesi. *Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ. Yüksek Lisans Tezi*.

TEMEL, Ü. N., & ÇİFTÇİ, B. Y. (2018). Determination of thermal properties of A82 organic phase change material embedded with different type nanoparticles. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 38*(2), 75-85.

UTLU, Z., AYDIN, D., & KINCAY, O. (2013). *Yeşil Bina Uygulamalarında Gizli Isı Depolama Sistemlerinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması*.

WANG, J., XIE, H., LI, Y., & XIN, Z. (2010). PW based phase change nanocomposites containing γ-Al 2 O 3. *Journal of thermal analysis and calorimetry, 102*(2), 709-713.

WU, S., ZHU, D., ZHANG, X., & HUANG, J. (2010). Preparation and melting/freezing characteristics of Cu/paraffin nanofluid as phase-change material (PCM). *Energy & fuels*, *24*(3), 1894-1898.

XIA, L., ZHANG, P., & WANG, R. (2010). Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material. *Carbon, 48*(9), 2538-2548.

YILMAZ, S. (2008). Soğutma uygulamaları için faz değiştiren maddelerde termal enerji depolama. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. Yüksek Lisans Tezi*.

YILMAZOĞLU, M. Z. (2010). Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri ve Binalarda Uygulanması. *Politeknik Dergisi, 13*(1), 33-42.

ZENG, J., CAO, Z., YANG, D., SUN, L., & ZHANG, L. (2010). Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material. *Journal of thermal analysis and calorimetry, 101*(1), 385-389.