T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI TABAN MALZEMESİNE SAHİP KOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ ve TERMAL ENERJİ DEPOLAMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Esra AYAN

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gökhan ORHAN

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Behiye YÜKSEL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Aralık, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Esra AYAN tarafından, **Prof. Dr. Gökhan ORHAN** danışmanlığında hazırlanan **"FARKLI TABAN MALZEMESİNE SAHİP KOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ ve TERMAL ENERJİ DEPOLAMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **08/12/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Gökhan ORHAN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. İlven MUTLU İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Mehmet Şeref SÖNMEZ İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Xxxx XXXX ..... Üniversitesi ..... Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Xxxx XXXX ..... Üniversitesi ..... Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

FARKLI TABAN MALZEMESİNE SAHİP KOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ ve TERMAL ENERJİ DEPOLAMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 119M073 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez sürecim boyunca engin bilgi birikimi, tecrübesi ve yol göstericiliğini esirgemeden bana yardımcı olan değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Gökhan ORHAN'a en derin saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, her türlü desteğini ve zamanını esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Behiye Yüksel'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına desteklerinden dolayı, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek daima yanımda olan, annem, babam ve ablama, öğrencilik hayatım boyunca gösterdikleri sabır ve fedakârlık için saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2022 Esra AYAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiii**
ABSTRACT ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **5**
2.1. TERMAL ENERJİ DEPOLAMA 5
2.1.1. Depolama Mekanizmasına Göre Termal Enerji Depolama Sistemleri 7
2.2. ALÜMİNYUM ANODİZASYON 17
3. YÖNTEM **25**
3.1. AAO ŞABLON ÜRETİMİ 25
3.2. TUZ EMDİRME İŞLEMİ 27
3.2.1. AAO Şablonlar için Tuz Emdirme İşlemi 28
3.2.2. Vermikülit için Tuz Emdirme İşlemi 28
3.3. KOMPOZİT SORBENTLERİN KARAKTERİZASYONU 30
3.3.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM) 30
3.3.2. X-Işınları Difraktometresi (X-ray Diffractometers-XRD) 30
3.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry-DSC) 30
3.3.4. Termokimyasal Isı Değiştirici Prototip Deney Düzeneği 31
4. BULGULAR **34**
4.1. ANODİZASYON DENEYLERİNİN SONUÇLARI 34

4.2. TUZ EMDİRME DENEYLERİNİN SONUÇLARI 35
4.2.1. FESEM 35
4.2.2. XRD 36
4.2.3. DSC 41
4.2.4. Termokimyasal Isı Değiştirici Prototip 41
5. TARTIŞMA 54
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 57
KAYNAKLAR 60
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 66
ETİK KURUL İZİN YAZISI 67
KURUM İZNİ YAZILARI 68
ÖZGEÇMİŞ 69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Türkiye'deki toplam birincil enerji arzının kaynaklara dağılımı, 2020 (%) [9]. 2

Şekil 1.2: Türkiye'deki birincil enerji üretiminin kaynaklara dağılımı, 2020 (%) [9]. 2

Şekil 1.3: 1990-2020 yılları arasındaki Türkiye enerji üretimi ve arzı (MTEP) [9]. 3

Şekil 2.1: Temel bir depolama döngüsü [16]. 5

Şekil 2.2: Termal enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [17]. 6

Şekil 2.3: Termal enerji depolama yöntemleri; a) duyulur ısı, b) gizli ısı, c) termokimyasal ısı depolama [20]. 7

Şekil 2.4: Faz değiştiren malzemelerin sınıflandırılması [5,28]. 9

Şekil 2.5: Sorpsiyon ısı depolama mekanizması [32]. 10

Şekil 2.6: Sorpsiyon ısı depolama malzemelerinin sınıflandırılması [34]. 11

Şekil 2.7: İki adımlı anodizasyon sonucunda anodik oksit yapısı [54]. 18

Şekil 2.8: Anodizasyon düzeneğinin şematik gösterimi [56]. 18

Şekil 2.9: Anot yüzeyinde difüzyon ile gerçekleşen iyon hareketlerinin şematik gösterimi [59]. 20

Şekil 2.10: Anodik oksit filmlerin şematik diyagramı [51]. 21

Şekil 2.11: Galvanostatik koşullarda voltaj-zaman diyagramı [61]. 22

Şekil 2.12: Potansiyostatik koşullarda akım yoğunluğu-zaman diyagramı [61]. 23

Şekil 2.13: Anodik gözenekli oksitin idealize edilmiş yapısı ve enine kesit görünümü [61]... 23

Şekil 3.1: AAO şablon üretimi için işlem adımları. 26

Şekil 3.2: Anodizasyon düzeneği. 26

Şekil 3.3: Farklı sorbent tuzlara ait hidrasyon ve dehidrasyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen E_d değerleri [63]. 27

Şekil 3.4: AAO için vakum altında tuz emdirme işlemi. 28

Şekil 3.5: Vermikülit için tuz emdirme işlemi; a) kurutma sonrası tuz emdirilmemiş vermikülit, b) tuz emdirme için çözeltide bekletilen vermikülit ve c) tuz emdirme sonrası kurutulmuş vermikülit kompozit. 29

Şekil 3.6: Termokimyasal ısı değiştirici deney düzeneği. 31

Şekil 3.7: Isı depolama çevrimi; a) deşarj, b) şarj. 32

Şekil 4.1: AAO şablonların FESEM görüntüleri; a) iki adımlı anodizasyon sonrası, b) NaOH çözeltisinde gözenek açma işlemi sonrası, c) kesit yüzeyi. 34

Şekil 4.2: FESEM yüzey görüntüleri; a) AAO şablon, b) tuz emdirilmiş AAO kompozit. 35

Şekil 4.3: FESEM görüntüleri; a) vermikülit, b) tuz emdirilmiş vermikülit kompozit. 36

Şekil 4.4: AAO tabanlı kompozitlerin XRD grafikleri; a) AAO+$CaCl_2$, b) AAO+LiCl, c) AAO+$LiNO_3$, d) AAO+$MgCl_2$ 38

Şekil 4.5: Vermikülit tabanlı kompozitlerin XRD grafikleri; a) V+$CaCl_2$, b) V+LiCl, c) V+$LiNO_3$, d) V+$MgCl_2$. 40

Şekil 4.6: DSC analizi sonucunda elde edilen E_d değerleri; a) AAO tabanlı kompozitler ve b) Vermikülit tabanlı kompozitler 41

Şekil 4.7: Deşarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı ($T_{çıkış}$) değişimi. 42

Şekil 4.8: Deşarj çevrimleri sırasındaki ısı ($Q_{çıkış}$) değişimi. 43

Şekil 4.9: Deşarj çevrimlerinde elde edilen enerji depolama yoğunluğu (E_d) değerleri. 43

Şekil 4.10: Şarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı ($T_{çıkış}$) değişimi. 44

Şekil 4.11: Şarj çevrimleri sırasındaki bağıl nem ($RH_{çıkış}$) değişimi. 45

Şekil 4.12: Deşarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı ($T_{çıkış}$) değişimi. 46

Şekil 4.13: Deşarj çevrimleri sırasındaki ısı ($Q_{çıkış}$) değişimi. 46

Şekil 4.14: Deşarj çevrimlerinde elde edilen enerji depolama yoğunluğu (E_d) değerleri. 47

Şekil 4.15: Şarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı ($T_{çıkış}$) değişimi. 48

Şekil 4.16: Şarj çevrimleri sırasındaki bağıl nem ($RH_{çıkış}$) değişimi. 49

Şekil 4.17: Termokimyasal ısı değiştirici prototip sistemde (a) deney öncesi ve (b) deney sonrası vermikülit tabanlı kompozit numunenin görünümü. 49

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Termal enerji depolama yöntemlerinin karşılaştırılması [24]. 7

Tablo 3.1: Tuz çözeltisi konsantrasyonları. 27

Tablo 3.2: AAO şablonlara emdirilen sorbent tuzlar ile tuz emdirme öncesi ve sonrası ağırlık değerleri. 28

Tablo 3.3: Vermikülite emdirilen sorbent tuzlar ile tuz emdirme öncesi ve sonrası ağırlık değerleri. 29

Tablo 4.1: AAO tabanlı kompozitler için deşarj prosesi sonuçları. 50

Tablo 4.2: AAO tabanlı kompozitler için şarj prosesi sonuçları. 51

Tablo 4.3: Vermikülit tabanlı kompozitler için deşarj prosesi sonuçları. 52

Tablo 4.4: Vermikülit tabanlı kompozitler için şarj prosesi sonuçları. 53

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_p	: Spesifik ısı kapasitesi (J/kgK)
d_p	: Gözenek çapı
d_{inter}	: Gözenekler arası mesafe
E_d	: Enerji Depolama Yoğunluğu (kJ/kg, kWh/m^3)
E_{toplam}	: Toplam ısıl enerji (kWh)
P	: Gözenek oranı
RH	: Bağıl nem (%)
T	: Sıcaklık (°C, K)
t_b	: Bariyer tabakası kalınlığı
t_w	: Gözenek duvarı kalınlığı
Q	: Isı çıktısı (kW)

Kısaltmalar	Açıklama
AAO	: Anodik Alüminyum Oksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
TED	: Termal Enerji Depolama
TID	: Termokimyasal Isı Depolama
V	: Vermikülit
XRD	: X-Işınları Difraktometresi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI TABAN MALZEMESİNE SAHİP KOMPOZİT YAPILARIN SENTEZİ ve TERMAL ENERJİ DEPOLAMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Esra AYAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman : Prof. Dr. Gökhan ORHAN

II. Danışman : Doç. Dr. Behiye YÜKSEL

Günümüzde enerji ihtiyacı sürekli artmaktadır ve artan talebin büyük çoğunluğu halen fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıt kullanımının neden olduğu gözle görülebilir ve hissedilebilir olumsuz etkiler, küresel çapta bir iklim kriziyle karşı karşıya olduğumuzun göstergesidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintili doğası, enerjinin verimli kullanımı için depolamanın önemini açığa çıkarırken; giderek artan nüfusun enerji talebini çevre dostu ve sürdürülebilir teknolojilerle karşılamak için bu sistemlerin iyileştirilmesi de kritik önem taşımaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, kesintili güneş enerjisinin verimli kullanımı ve doğrudan atmosfere salınan düşük dereceli endüstriyel atık ısının geri kazanılması gibi önemli uygulama alanlarına sahip olan Termokimyasal Isı Depolama (TID) sistemleri için kompozit depolama malzemeleri üretilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, iki adımlı anodizasyon işlemi ile üretilen Anodik Alüminyum Oksit (AAO) plakalar ve doğal bir kayaç olan vermikülit, 4 farklı sorpsiyon malzemesi ($CaCl_2$, LiCl, $LiNO_3$, $MgCl_2$) için taban malzemesi olarak kullanılmıştır. Tuz emdirme işlemi sonucunda elde edilen kompozit sorbentler, FESEM, XRD, DSC ve laboratuvar ölçekli termokimyasal ısı değiştirici prototip sistem ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, proses parametreleri ile kontrol edilebilir gözenekliliğe sahip AAO yapısının ısı depolama için konak matris olarak kullanıma uygun nitelikte olduğu göstermiştir.

Aralık 2022 , 83 sayfa.

Anahtar kelimeler: Anodizasyon, Termokimyasal Isı Depolama, Kompozit sorbent

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS OF COMPOSITE STRUCTURES WITH DIFFERENT BASE MATERIALS AND INVESTIGATION OF THERMAL ENERGY STORAGE BEHAVIOUR

Esra AYAN

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Metallurgy and Materials Engineering Programme

Supervisor : Prof. Dr. Gökhan ORHAN

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Behiye YÜKSEL

Nowadays the need for energy is constantly increasing and the majority of the increasing demand is still met by fossil fuels. The negative effects caused by the use of fossil fuels indicate that we are facing a global climate crisis. Due to the intermittent nature of renewable energy sources, storage is important for the efficient use of energy. It is also critical to improve these systems in order to meet the energy demand of the increasing population with environmentally friendly and sustainable technologies. In this study, it is aimed to produce composite storage materials for Thermochemical Heat Storage (THS) systems, which have important application areas such as efficient use of intermittent solar energy and recovery of low-grade industrial waste heat released directly to the atmosphere. For this purpose, Anodic Aluminum Oxide (AAO) plates produced by the two-step anodization process and vermiculite, were used as the host matrix for 4 different sorption materials ($CaCl_2$, LiCl, $LiNO_3$, $MgCl_2$). Composite sorbents obtained by salt impregnation were characterized by FESEM, XRD, DSC and laboratory scale thermochemical heat exchanger prototype system. The results proved that the AAO structure with porosity controllable by process parameters is suitable for use as a host matrix for heat storage.

December 2022, 83 pages.

Keywords: Anodization, Thermochemical Heat Storage, Composite sorbent

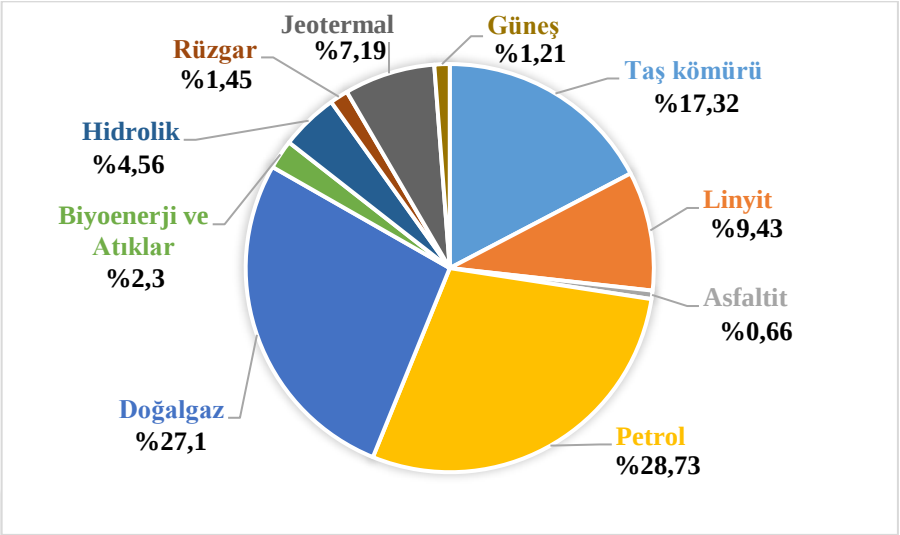
1. GİRİŞ

Enerji, bir ülkenin ekonomik bağımsızlığı, sosyal ve çevresel sürdürülebilir kalkınma ve teknolojik üstünlüğe sahip olması için büyük önem arz etmektedir [1,2]. Dünya genelindeki nüfus artışı, sanayileşme-kentleşme ve teknolojideki gelişmeler nedeniyle enerji ihtiyacı günden güne artmaktadır. Enerji talebini karşılamak için artan fosil yakıt kullanımıyla birlikte sera gazı emisyonlarında gözlenen sürekli artış iklim değişikliği gibi bir küresel tehdidi beraberinde getirirken; yakıt fiyatlarındaki yükselme eğilimi de ekonomik açıdan olumsuz etki yaratmaktadır [2–5]. Ayrıca yenilenemeyen enerji kaynakları olmaları nedeniyle artan tüketim ile birlikte fosil yakıtlara ulaşılabilirlik de güç hale gelmektedir [4]. Fosil yakıt kullanımının sonucu olarak meydana gelen bu olumsuz etkiler nedeniyle, güneş, rüzgâr, gelgit, dalga, jeotermal, biyogaz, vb. gibi çevre dostu yenilenebilir enerji teknolojilerinin kullanımı ve bu sistemlerin koşullara uygun olarak iyileştirilmesi için yapılan çalışmalar hız kazanmıştır [3,6,7].

Yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları birincil (primer) enerji kaynaklarını oluşturmaktadır. Doğrudan doğal kaynaklardan elde edilmeleri ve enerji dönüşümüne uğramamaları nedeniyle birincil enerji kaynağı olarak adlandırılırlar. Birincil enerji kaynakları, petrol, doğalgaz, kömür ve nükleer enerji gibi fosil yakıtlar ve güneş, rüzgâr ve jeotermal gibi yenilenebilir kaynaklar dahil olmak üzere birçok formda bulunabilir. Birincil enerji kaynaklarının enerji dönüşümüne uğraması sonucunda ise ikincil (sekonder) enerji kaynakları elde edilmektedir. İkincil enerji kaynakları enerjinin kullanımı kolay olacak şekilde depolanmasını ve taşınmasına yardımcı olmaktadır. Benzin, elektrik ve hidrojen enerjisi ikincil enerji kaynakları arasında yer almaktadır [8].

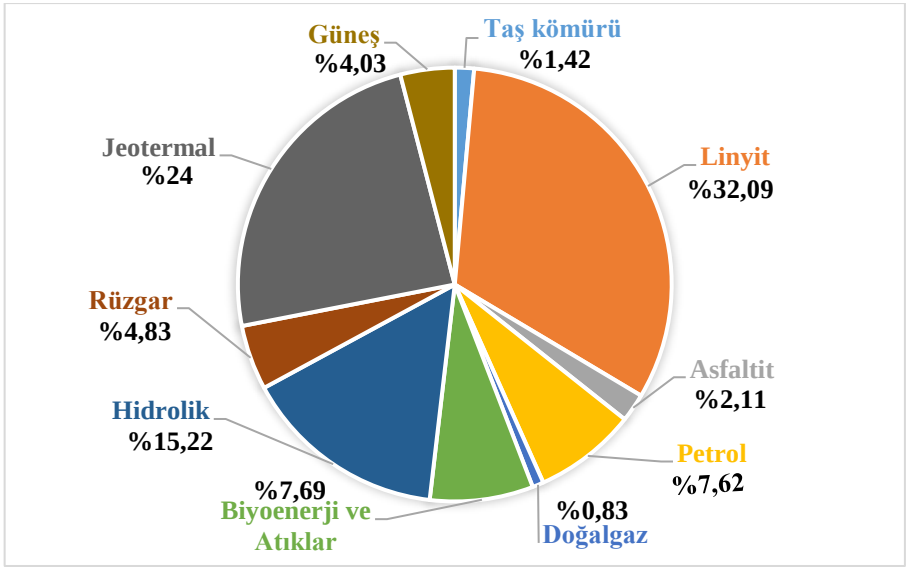
Nüfus artışı, ekonomik büyüme, sanayileşme ve teknolojik gelişmeler, tüm dünyada enerji arzının ve tüketiminin artış göstermesine yol açmaktadır. Türkiye'nin 2020 yılındaki toplam enerji arzı 147,2 mtep (milyon ton eşdeğer petrol)'tir. Bu arzın kaynaklara dağılımında (Şekil 1.1), 42,19 mtep ve %28,73 ile petrol ilk sırada yer almaktadır. Petrolü sırasıyla, 40,27 mtep ve %27,42 ile kömür (taş kömürü, linyit ve asfaltit), 39,8 mtep ve %27,1 ile doğalgaz, 10,57 mtep ve %7,19 ile jeotermal, 6,71 mtep ve %4,56 ile hidrolik, 3,39 mtep ve %2,3 ile biyoenerji ve atıklar, 2,13 mtep ve %1,45 ile rüzgâr, 1,78 mtep ve %1,21 ile güneş izlemiştir. Bu dağılımdan

da görüldüğü gibi enerji arzının %83,25'i fosil yakıtlar tarafından sağlanırken, yenilenebilir kaynaklar %16,75'te kalmaktadır [9].



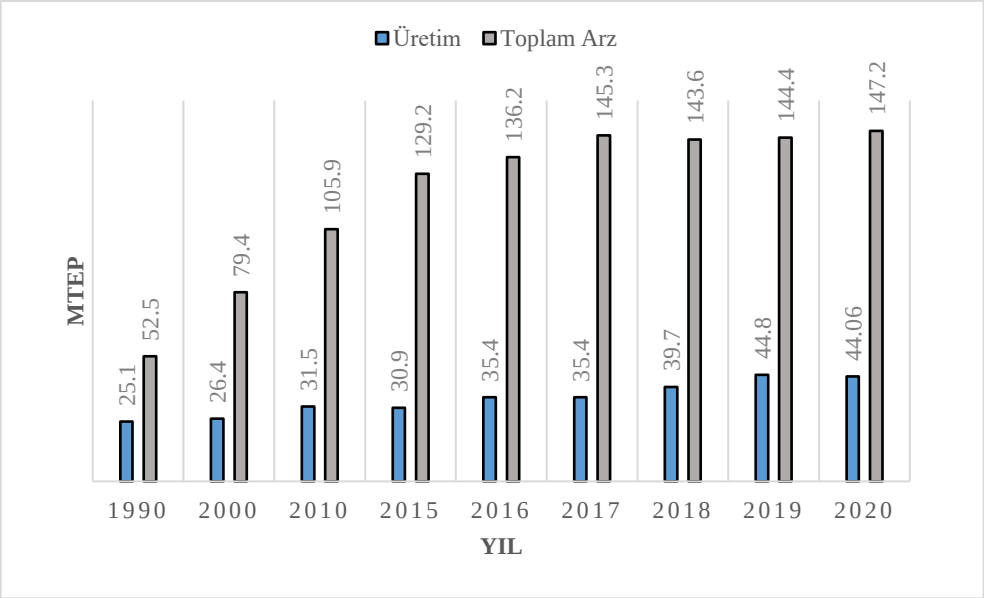
Şekil 1.1: Türkiye'deki toplam birincil enerji arzının kaynaklara dağılımı, 2020 (%) [9].

Türkiye'nin birincil enerji arzındaki yerlilik oranı 2020 yılı için %30 olarak bildirilmiştir. 2020 yılında birincil enerji üretiminde kaynakların dağılımı (Şekil 1.2) incelendiğinde ilk sırada 15,7 mtep ve %35,62 ile kömür yer almaktadır. Linyit, toplam üretim içerisinde en büyük (14,14 mtep ve %32,09) paya sahiptir. Onu sırasıyla 10,57 mtep ve %24 ile jeotermal, 6,71 mtep ve %15,22 ile hidrolik takip etmektedir. Birincil enerji üretiminde yenilenebilir kaynaklar %55,57 ile fosil yakıtlara göre daha büyük bir paya sahiptir [9].



Şekil 1.2: Türkiye'deki birincil enerji üretiminin kaynaklara dağılımı, 2020 (%) [9].

Şekil 1.3'te 1990-2020 Türkiye birincil enerji üretimi ve toplam arz mtep olarak verilmektedir. Buna göre, son 30 yılda enerji üretimi %75,53 ve toplam arz %181,99 artmıştır. Enerji üretimi bir önceki yıla göre %1,65 azalırken, toplam arz %2,08 artış göstermiştir. 1990 yılında enerji üretimi toplam arzın %47,8'ini karşılarken, bu oran 2015 yılında %23,91 ve 2020 yılında ise %29,93'e kadar gerilemiştir [9].



Şekil 1.3: 1990-2020 yılları arasındaki Türkiye enerji üretimi ve arzı (MTEP) [9].

Günden güne gelişen ve değişen dünyamızda enerji talebi sürekli artış eğilimindedir. Fosil yakıtların yaygın olarak kullanıldığı günümüz dünyasında, ülkemizin de fosil yakıtlara ve büyük oranda ithalata bağımlı olduğu görülmektedir [10]. Bu nedenle yerli ve yenilenebilir teknolojilerin teşvik edilmesi, sürdürülebilirlik ve enerji bağımsızlığı açısından büyük önem arz etmektedir. Fakat enerjinin üretimi ve kullanımı arasında zamansal ve mevsimsel değişimler nedeniyle meydana gelen kesintiler, arz ve talep uyuşmazlığına neden olmaktadır. Bu durum yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin kullanımı açısından engel teşkil etmektedir [11]. Uyumsuzluğun giderilmesi ve enerjinin efektif kullanımını sağlamak için depolanamazsa boşa harcanacak olan fazla enerjiyi, talebin en yüksek olduğu zamanlarda kullanıma sunmak üzere muhafaza etmeyi amaçlayan enerji depolama teknolojilerine ihtiyaç vardır [7,12].

Örneğin, güneş enerjisinin ışınların yüksek olduğu gündüz saatlerinde ısıtma ihtiyacı düşük iken ısı olarak depolanması ve ışınların düşük olduğu gece saatlerinde enerji talebi yüksek iken ısıtma amacıyla kullanıma sunulması sayesinde enerjinin efektif kullanımı mümkün olabilmektedir [2]. Bunun yanı sıra sanayi ve teknoloji başta olmak üzere çeşitli alanlarda

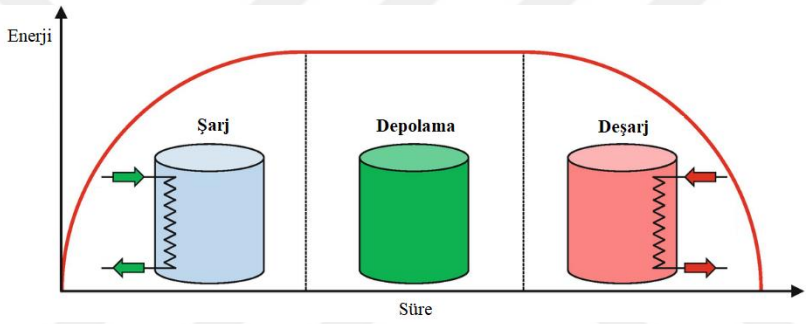
yeniliklerin günden güne hız kazanması nedeniyle endüstriyel faaliyetler, egzoz gazları vb. gibi makro ve mikro ölçekte çevreye bırakılan atık ısı miktarı da gittikçe artmaktadır [13,14]. Doğrudan atmosfere yayılan düşük sıcaklıktaki endüstriyel atık ısının (<100 °C) depolama amacıyla tutulması, fosil yakıtlara duyulan ihtiyacın azalması yönünde olumlu sonuçlara neden olabilir. Isının düşük ısıl kayıplar ile yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olarak depolanabildiği Termal Enerji Depolama (TED) sistemleri önemli yaklaşımlardan biri olarak uygulanmaktadır [15]. Bu doğrultuda gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilir ve verimli olarak kullanılabilmesi için ekonomik ve güvenilir uygulamaya sahip olan TED sistemlerinin gelişimi büyük önem taşımaktadır [3].

Bu çalışmada, Al plakalara iki adımlı anodizasyon uygulanarak üretilen, elektrokimyasal proses parametreleriyle kontrol edilebilen gözenek çaplarına sahip olan anodik alüminyum oksit (AAO) şablonlar ile doğal ve gözenekli bir kayaç olan vermikülitin; literatürde termal ısı depolama özelliği bakımından iyi sonuçlara sahip olan dört farklı hidratlı tuz ($CaCl_2$, LiCl, $LiNO_3$ ve $MgCl_2$) ve bu tuzların ikili kombinasyonlarıyla elde edilen tuz karışımları için farklı gözenek çaplarına sahip yapısal destek olarak kullanılması ve ilgili tuzların bu taban malzemelerine emdirilmesi sonucunda kompozit yapılar sentezlenmiştir. Elde edilen kompozit yapılar Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) analizi ile karakterize edilmiş ve bunun yanı sıra sahip oldukları ısı depolama kapasiteleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve laboratuvar ölçekli bir prototip sistem yardımıyla incelenmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

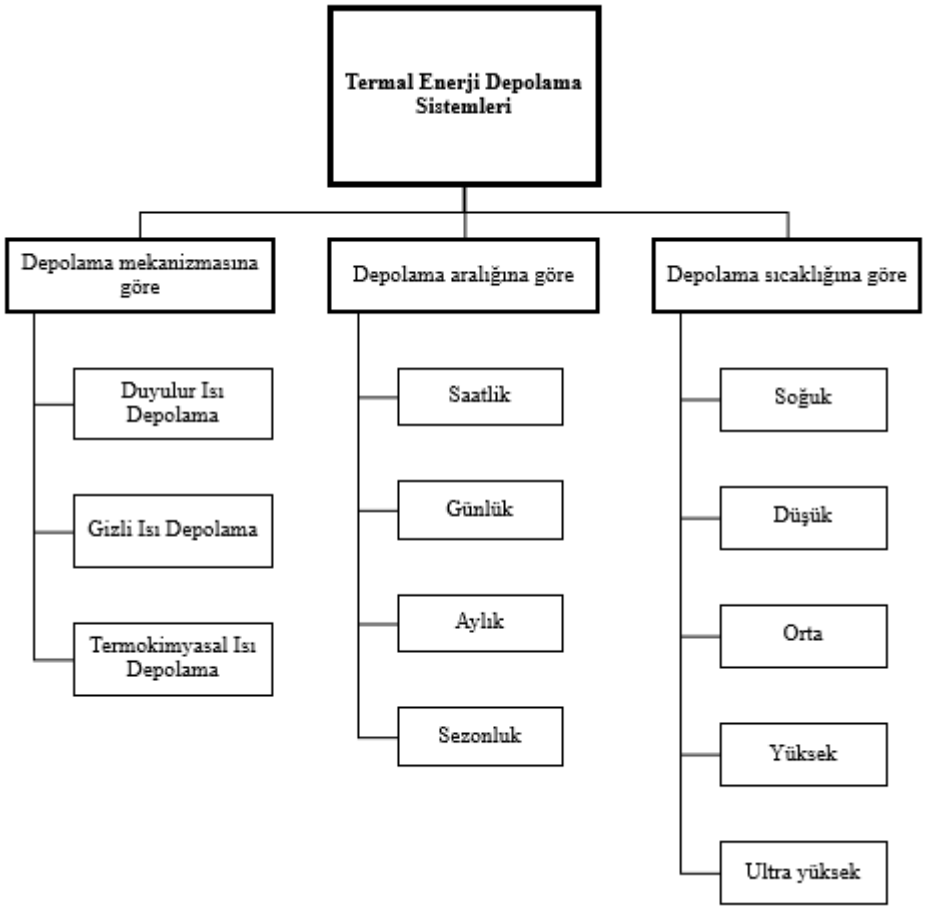
2.1. TERMAL ENERJİ DEPOLAMA

Termal enerji depolama, depolanan enerjinin daha sonra ısıtma ve soğutma uygulamaları ve güç üretiminde kullanılabilmesi için bir depolama ortamını soğutarak, ısıtarak, eriterek, katılaştırarak veya buharlaştırarak termal enerjinin depolanmasını sağlayan bir teknolojidir [1,6]. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi temel bir depolama döngüsü şarj, depolama (saklama) ve deşarj süreçlerini içermektedir.



Şekil 2.1: Temel bir depolama döngüsü [16].

Termal enerji depolama sistemleri; depolama mekanizmasına, depolama aralığına ve sıcaklığa göre sınıflandırılabilir (Şekil 2.2). Depolama mekanizmasına göre duyulur ısı, gizli ısı ve termokimyasal ısı depolama olmak üzere farklı depolama ortamlarına sahip üç depolama yöntemi mevcuttur. Depolama aralığına göre saatlik, günlük, aylık veya mevsimlik depolama ve sıcaklığa göre soğuk (<25 °C), düşük sıcaklıkta (25-100 °C), orta sıcaklıkta (100-300 °C), yüksek sıcaklıkta (300-1000 °C) ve ultra yüksek sıcaklıkta (>1000 °C) ısı depolama gerçekleştirilebilmektedir [17].



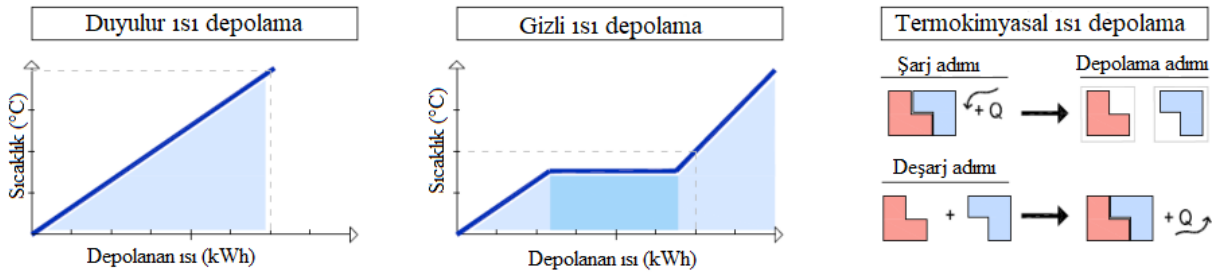
Şekil 2.2: Termal enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [17].

TED sistemlerinin termal performansı büyük ölçüde seçilen depolama ortamının sahip olduğu termodinamik özelliklere bağlıdır. Yüksek enerji depolama yoğunluğu ve tersinirlik enerji depolama ortamının sahip olması gereken temel özellikler arasında yer almaktadır [18]. Isı depolama kapasitesi ve ısı transferi yüksek olan malzeme seçimi de sistemin performansını artırıcı yönde etki göstermektedir [5]. Uzun ömürlü ve optimum koşullarda çalışabilen bir termal enerji depolama sistemi tasarlamak için depolama yöntemine göre dikkat edilmesi gereken bazı parametreler mevcuttur. Bunlar [19];

1. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama malzemesi.
2. Kimyasal ve mekanik olarak stabil depolama malzemesi
3. Çok sayıda şarj/deşarj döngüsü için tersinirlik
4. Düşük ısıl kayıplar
5. Düşük maliyet
6. Düşük çevresel etki

2.1.1. Depolama Mekanizmasına Göre Termal Enerji Depolama Sistemleri

Termal enerji depolama sistemleri (Şekil 2.3) literatürde depolama mekanizmasına göre duyulur ısı, gizli ısı ve termokimyasal ısı depolama olmak üzere üç temel başlık altında incelenmektedir [3].



Şekil 2.3: Termal enerji depolama yöntemleri; a) duyulur ısı, b) gizli ısı, c) termokimyasal ısı depolama [20].

Duyulur ısı depolama (Şekil 2.3a), termal enerjinin katı veya sıvı bir malzemede meydana gelen sıcaklık değişimi nedeniyle depolanmasını ve serbest bırakılmasını sağlayan [2,21] basit ve ucuz bir termal enerji depolama yöntemidir [7,22]. Gizli ısı depolama (Şekil 2.3b), ortam sıcaklığından bağımsız olarak, malzemede meydana gelen katı-katı veya katı-sıvı faz değişimleri sonucunda ısının depolanmasını ve serbest bırakılmasını sağlayan yöntemdir [21,23]. Gizli ısı depolama, faz değişimi nedeniyle açığa çıkan gizli ısının yanı sıra sıcaklık değişimiyle meydana gelen duyulur ısıyı da içermektedir [17]. Termokimyasal ısı depolama (Şekil 2.3c), termal enerjinin iki bileşen arasında meydana gelen tersinir kimyasal reaksiyonlar veya sorpsiyon süreci sonucunda depolandığı yöntemdir [7,21]. Tablo 2.1'de bu üç yöntemin enerji depolama açısından önemli olan özellikler yönünden karşılaştırılması verilmektedir.

Tablo 2.1: Termal enerji depolama yöntemlerinin karşılaştırılması [24].

	Duyulur Isı Depolama	**Gizli Isı Depolama**	**Termokimyasal Isı Depolama**
Enerji depolama yoğunluğu	~ 50 kWh/m^3 ~ 0,02-0,03 kWh/kg	~ 100 kWh/m^3 ~ 0,05-0,1 kWh/kg	~ 500 kWh/m^3 ~ 0,5-1 kWh/kg
Depolama süresi	Kısıtlı	Kısıtlı	Uzun vadeli
Taşıma mesafesi	Kısa	Kısa	Uzun
Kullanım	Ticari	Pilot ölçekte	Laboratuvar
Teknik zorluklar	Kolay	Orta	Zor

- ***Duyulur Isı Depolama***

Duyulur ısı depolama, depolama ortamının (katı veya sıvı) sıcaklığını arttırarak ya da azaltarak oluşan sıcaklık farkı nedeniyle termal enerjinin depolanmasıdır [6]. Depolanan ısı enerjisi miktarı (Bağıntı 2.1), sıcaklık değişimine, malzemenin özgül ısı kapasitesine ve kullanılan depolama malzemesi miktarına bağlı olarak belirlenmektedir [5,6,25]:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p\, dT = mC_p\left(T_i - T_f\right) \tag{2.1}$$

Burada, Q (j) depolanan enerji miktarı, m (kg) depolama malzemesinin kütlesi, C_p (J/molK) özgül ısı, T_i(°C) ilk sıcaklık ve T_f (°C) son sıcaklıktır [6].

Duyulur ısı depolama için toprak, kum, kayaçlar ve seramikler gibi katı veya su, termal yağlar, erimiş tuzlar, sıvı metal ve alaşımlar gibi sıvı depolama ortamları tercih edilebilir [13,23,26,27]. Seçilen depolama malzemesi yüksek ısıl iletkenlik ve özgül ısı kapasitesine sahip olmalıdır. Maliyeti düşük, çevreye olumsuz etkisi az ve uzun süreli döngü stabilitesine sahip olmaları da dikkat edilmesi gereken diğer seçim parametrelerdendir [5]. Tablo 2.1'de görüldüğü gibi, enerji depolama yoğunluğunun diğer yöntemlere göre daha düşük olması duyulur ısı depolama sistemlerinin başlıca dezavantajlarındandır [5,13].

- ***Gizli Isı Depolama***

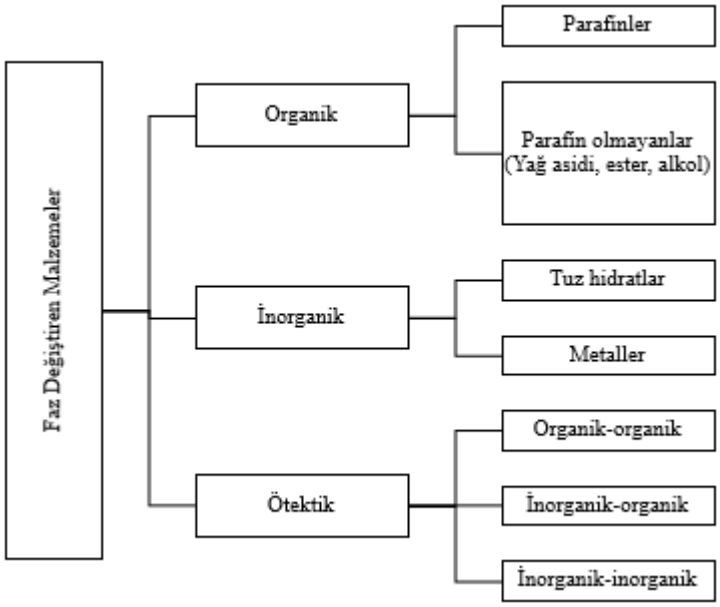
Gizli ısı depolama yönteminde, faz değiştiren malzemelerin depolama ortamı olarak kullanılmasıyla, ısının meydana gelen faz değişimi (katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz veya sıvı-gaz) sırasında depolanması sağlanmaktadır [5]. Faz değiştiren malzeme, doğrusal olarak artan sıcaklıkla birlikte duyulur ısı depolama davranışı sergileyerek ısıyı absorbe etmeye başlar. Malzeme erime noktasına ulaştığında ise neredeyse sıcaklıkta değişim olmaksızın faz değişimiyle birlikte gizli ısı depolama gerçekleşir [28]. Bu sıcaklıkta, malzeme ısı artışı ile erir fakat sıcaklık değişimi gözlenmediği için ısı algılanamaz ve gizli görünür [27]. Depolama ortamının faz değiştiren malzemelerden oluştuğu bir gizli ısı depolama sisteminin depoladığı ısı kapasitesi (Bağıntı 2.2) ve (Bağıntı 2.3) ile verilmektedir [2]:

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + ma_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_f} mC_p dT \tag{2.2}$$

$$Q = m\left[C_{sp}(T_m - T_i) + a_m \Delta h_m + C_{lp}\left(T_f - T_m\right)\right] \tag{2.3}$$

Burada, T_i (°C) ilk sıcaklık, T_m(°C) erime sıcaklığı, T_f (°C) son sıcaklık, m (kg) faz değiştiren malzeme ortamının kütlesi, C_{sp} (kJ/kg.K) T_i ve T_m arasındaki katı fazın ortalama özgül ısısı, C_{pl} (J/kg.K) T_m ve T_f arasındaki sıvı fazın ortalama özgül ısısı, a_m faz değiştiren malzemenin erime fraksiyonu ve Δh_m (J/kg) gizli füzyon entalpisidir [6] Tablo 2.1'de görüldüğü gibi, gizli ısı depolama sistemleri hem enerji depolama yoğunluğu hem de depolama süresi açısından termokimyasal ısı depolama sistemlerine göre dezavantajlı konumdadır.

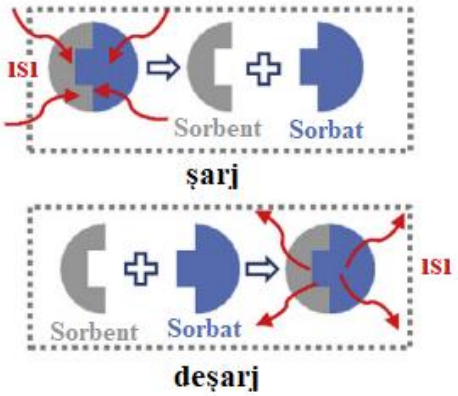
Faz geçiş sıcaklığı, faz geçişi sırasında hacimde meydana gelen değişim, faz değişim entalpisi ve yüksek sıcaklıkta termal olarak kararlılık faz değiştiren malzeme seçimi sırasında dikkat edilmesi gereken kriterler arasında yer almaktadır [27]. Yaygın olarak tercih edilen faz değiştiren malzemelerin sınıflandırılması Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Faz değiştiren malzemelerin sınıflandırılması [5,28].

- ***Termokimyasal Isı Depolama***

Termokimyasal ısı depolama, enerjinin tersinir bir kimyasal reaksiyon veya sorpsiyon (soğurma) süreci ile depolandığı yöntemdir [7,29]. Tersinir bir kimyasal reaksiyon aracılığıyla, kimyasal bağların kırılması ya da düzenlenmesi ile ısının endotermik reaksiyon sonucunda depolanması ve ekzotermik reaksiyon ile geri kazanılması sağlanabilir [7,23]. Isının sorpsiyon yoluyla depolanması ise katı veya sıvı haldeki sorbent ile buhar veya gaz haldeki sorbat olmak üzere en az iki bileşen arasındaki meydana gelen fiziksel değişimler ile sağlanır [23,30,31]. Şekil 2.5'te sorpsiyon ile ısı depolama mekanizması gösterilmektedir.



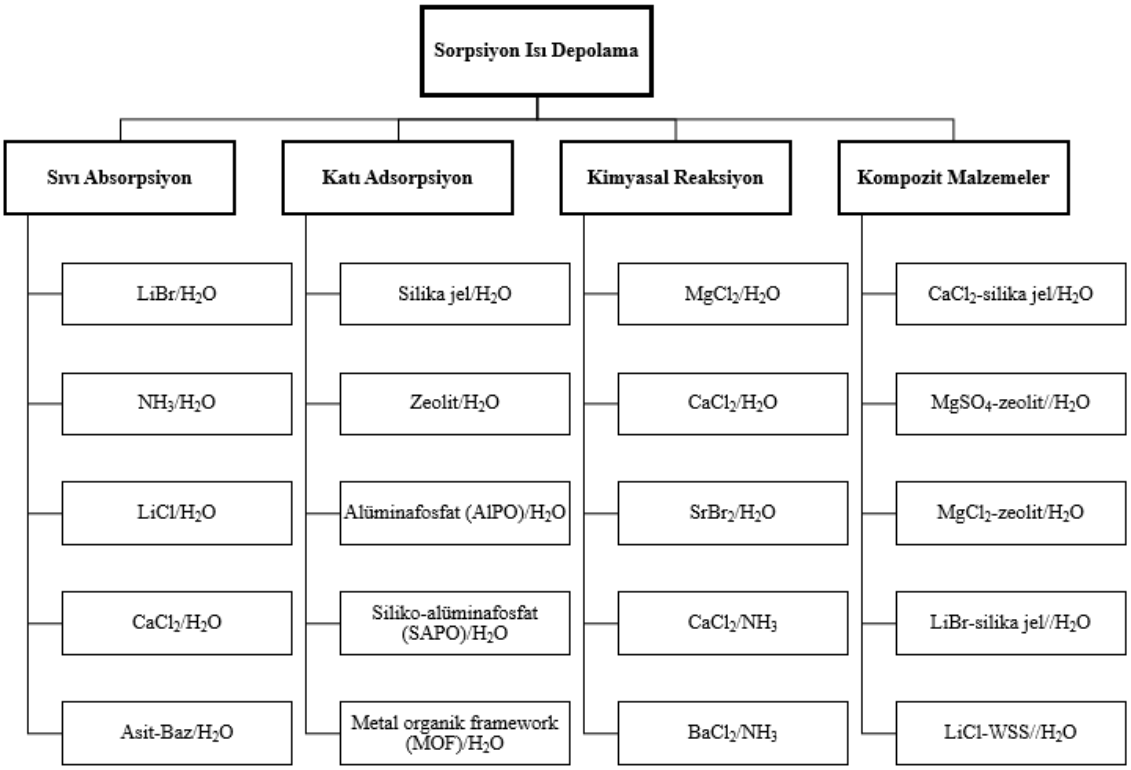
Şekil 2.5: Sorpsiyon ısı depolama mekanizması [32].

Sorbat ve sorbenti ayırmak için ısı gereklidir. Desorpsiyon sürecinde ısı meydana gelen endotermik reaksiyon sonucunda depolanır. Sorpsiyon sürecinde ise sorbent ve sorbatın yeniden temas etmesi ile depolanan ısı ekzotermik reaksiyon ile geri kazanılır [33]. Sorbent ve sorbat birbirine temas edene kadar sorpsiyon prosesi gerçekleşmez [3]. Sorpsiyon ile ısı depolama ve salınım süreci (Bağıntı 2.4) ile tanımlanabilir [34]:

$$A \cdot (m+n)B + Isı \leftrightarrow A \cdot mB + nB \tag{2.4}$$

Burada, A, sorbent ve B sorbattır; ikisi birlikte sorpsiyon çiftini oluşturmaktadır. Şarj sırasında, A.(m+n)B sorpsiyon çiftine ısı verildiğinde A ve B arasında bulunan bağlayıcı kuvvet kırılarak bir miktar B serbest bırakılır. Isı enerjisi kimyasal potansiyel formunda depolanır. Deşarj sırasında ise A.mB yeniden nB ile temas ederek ekzotermik reaksiyon sonucunda A.(m+n)B'yi oluşturur. Kimyasal potansiyel termal enerjiye döner [34].

Sorpsiyon ile ısı depolama malzemeleri sıvı absorpsiyon, katı adsorpsiyon, kimyasal reaksiyon ve kompozit malzemeler olmak üzere dört grupta toplanmaktadır [34]. Katı adsopsiyon malzemeleri yalnızca sorbent malzemelerden oluşmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar, aynı zamanda sorpsiyonun yanı sıra katı/gaz tepkimelerinin meydana geldiği malzemeleri içerir. Kompozit malzemeler biri yapısal destek (konak matris) ve diğeri sorpsiyon süreciyle reaksiyona giren bileşen olmak üzere en az iki malzemeyi içerir [33]. Şekil 2.6'da malzemelerin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.6: Sorpsiyon ısı depolama malzemelerinin sınıflandırılması [34].

Gözenekli bir matris içerisine sorbent tuz emdirilmesi sonucunda elde edilen kompozit malzemeler; kararlı olmalarına rağmen düşük enerji depolama yoğunluğuna sahip katı adsorbanlar ile yüksek depolama yoğunluğuna sahip fakat erime ihtimali nedeniyle kararlı bir performans gösteremeyen tuz hidratların avantajlı yönlerinin birleşimi sonucunda elde edilerek ilk kez Aristov ve ark. [35] tarafından dikkate alınmıştır [32]. Literatürde zeolit, silika jel, vermikülit, aktif karbon, wakkanai silika kili, vb. gibi gözenekli yapıya sahip adsorban malzemeler ve $CaCl_2$, $MgCl_2$, LiCl, $LiNO_3$, $SrCl_2$, $MgSO_4$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $SrBr_2$, LiBr, vb. gibi higroskopik tuzlardan elde edilen kompozit malzemelerle ilgili birçok çalışma mevcuttur [3,33,36]. Literatürde konuyla ilgili daha önce yapılmış çalışmaların birkaçı kısaca özetlenmiştir:

Sutton ve ark. [37], iki tuzun ($CaCl_2$, $LiNO_3$) doğal ve gözenekli bir kayaç olan vermikülite emdirilmesi sonucunda elde edilen kompozit yapıları, bina ısıtma için kullanılan güneş kollektörlerinin etkinliğini arttırmak amacıyla bina ölçeğinde termokimyasal enerji depolama için kullanmışlardır. Bu doğrultuda yüksek tuz:konak matris oranında (2:1 $CaCl_2$:vermikülit, 3:1 $CaCl_2$:vermikülit, 2:1 $LiNO_3$:vermikülit, 3:1 $LiNO_3$:vermikülit) elde edilen kompozit yapıların deşarj özelliklerini laboratuvar ölçeğinde bir reaktör ile belirlemeyi amaçlamışladır. Gözeneklerin tuz ile dolu olduğu EDS analizi yapılarak doğrulanmıştır. Tuz/vermikülit

kompozitlerinin deşarj özellikleri nem difüzyon koşulu altında incelenmiştir. Belli bir nem aralığında her iki tuzun da nemi adsorbe etme özelliğinin üstün olduğunu gözlemlenmiştir. Fakat nemlendirme süresinin artmasıyla tuzda meydana gelen aşırı sıvılaşmanın reaktör çıkış sıcaklığında düşüşe sebebiyet vererek depolama performansını olumsuz etkilediği görülmüştür. Bina depolaması için kullanılacak bu kompozit yapıların, reaktör kolonundan nemli hava geçişinin sınırlanmasını engellememek için 100 mm'den kalın olmaması gerektiğini belirlemişlerdir.

Yılmaz ve ark. [38], iki adımlı anodizasyon prosesi ile ürettikleri gözenekli yapıdaki anodize alüminyum şablonlara vakum altında tuz ($CaCl_2$, $MgCl_2$, LiCl, $LiNO_3$ ve bu tuzların değişen oranlarda karışımları) emdirerek güneş enerjisiyle çalışan düşük sıcaklıkta (32-230 °C) ısı depolama uygulamalarında kullanılmak üzere kompozit yapılar elde etmişlerdir. Kompozitlerin morfolojisi FESEM ve termal enerji depolama kapasiteleri de DSC ile karakterize edilmiştir. 468,1 kJ/kg^{-1} enerji depolama yoğunluğu ile 1:1 oranındaki $LiCl/LiNO_3$ kompoziti çalışmada ön plana çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda yenilikçi bir yaklaşım olan anodize alüminyum plakaların termokimyasal ısı depolama için taban malzemesi olarak kullanıma uygun olduğu görülmüştür.

Korhammer ve ark. [18], termal enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere, genleşmiş doğal grafit tozu, genleşmiş doğal grafit peleti ve aktif karbon köpük olmak üzere üç farklı taban malzemesine, $CaCl_2$ ve KCl tuz karışımının vakum altında ıslak emdirme ve ıslatma olmak üzere iki farklı şekilde emdirilmesiyle elde edilen kompozit yapılar ile düşük erime noktaları, aglomerasyon, düşük döngü stabilitesi ve düşük sorpsiyon oranları gibi olumsuz özelliklere sahip $CaCl_2$ ve hidratlarının iyileştirilebilmesini amaçlamışlardır. Atmosferik basınç altında hidrasyon (deşarj) ve dehidrasyon (şarj) ölçümleri ile enerji depolama yoğunluğunu belirlemişlerdir. Kompozit yapıların su alımı ve termal iletkenlik özelliklerinde artış veya düşüşü gözlemlemek için işlem görmemiş tuzlar ile karşılaştırmışlardır. KCl ilavesiyle hidrasyon sırasında su alımının $CaCl_2$'ye göre 2 kat daha yüksek ve dehidrasyon sırasında su salınımının 1,3 kat daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Bunun yanı sıra genleşmiş doğal grafit peleti ve aktif karbon köpük taban malzemelerinin kullanılması döngü stabilitesini, termal iletkenliği ve su emme kabiliyetini arttırdığı görülmüştür. Termal iletkenlik, tuzlu gözenekli taşıyıcı kompozit yapılarda, işlem görmemiş $CaCl_2$ numunelerine göre 3 katına çıkmıştır.

Casey ve ark. [39], su buharının adsorbat gaz olarak kullanıldığı, standart basınç ve sıcaklık koşulları altında, özellikle açık sistemlerde termokimyasal ısı depolama ortamı olarak kullanılmak üzere; silika jel, zeolit, aktif karbon ve vermikülit gibi taban malzemeleriyle $CaCl_2$, $MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $LiNO_3$ ve LiBr tuzlarını kullanarak kompozit yapıları sentezlemiş ve bunları higrotermal özellikleri, gözenek yapısı, geometrisi açısından karakterize ederek tuz emdirilmemiş taban malzemeleri ile karşılaştırmışlardır. $MgSO_4$ (SIM-3b) içeren vermikülit kompozit tüm numuneler arasında en yüksek enerji yoğunluğuna (406,5 kJ/kg) sahiptir fakat adsorpsiyon potansiyeli düşüktür. $CaCl_2$ (SIM-3a) ve LiBr (SIM-3e) içeren vermikülit kompozitlerinin enerji yoğunluğu (sırasıyla 364,3 kJ/kg ve 268,9 kJ/kg) ve nem alımı açısından TED potansiyelinin daha yüksek olduğu görülmüştür. N_2 fizyosorpsiyon analizi sonucunda, gözenek çapında artışa bağlı olarak vermikülit hariç diğer numunelerde gözenek yapısında hasar oluşumu nedeniyle vermikülite göre daha düşük performans sergiledikleri gözlenmiştir.

Mehrabadi ve ark. [40], düşük dereceli termal enerjiyi uzun süreli depolama amacıyla, iki sülfat ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$) ve üç klorür ($CaCl_2.6H_2O$, $MgCl_2.6H_2O$, $SrCl_2.6H_2O$) olmak üzere 5 farklı tuz hidrat ve iki farklı (genişletilmiş kil, ponza) taban malzemesine ilgili tuzların emdirilmesiyle kompozit yapılar elde etmişlerdir. Bu yapıların enerji yoğunlukları ve TGA/DSC ile karakterize edilen hidrasyon/dehidrasyon davranışlarını karşılaştırarak, paket yataklı reaktör ile laboratuvar ölçeğinde deneysel olarak incelemişlerdir. Tuz hidratlar içerisinde $SrCl_2.6H_2O$'nin en yüksek enerji yoğunluğu ve en düşük dehidrasyon sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir. Daha büyük gözenek hacmi ve yüzey alanı nedeniyle genişletilmiş kil-$SrCl_2$ yapısı daha yüksek tuz içeriğine sahiptir. Ponza-$SrCl_2$, tuz kaybı gözlenmediği için daha yüksek çevrim ömrüne sahip olmasına rağmen daha az tuz içeriği ve gözeneklerin tıkanması nedeniyle, genleşmiş kil-$SrCl_2$ yapısına göre daha düşük depolama kapasitesine sahip olduğu deneyler sonucunda ortaya konmuştur.

Zhang ve ark. [41], düşük sıcaklıkta (T <100 °C) termal enerji depolama amacıyla, gözenekli ana matris olan genleşmiş vermikülite (EVM), farklı oranlarda $SrBr_2$ tuzu emdirilmesiyle "gözenekli matris içerisinde tuz" kompozitleri sentezlemişlerdir. İşlem görmemiş EVM'nin su buharını absorbe etme özelliği yeterli olmamasına rağmen makro gözenekli yapısı nedeniyle tuz çözeltilerini tutma kabiliyetinin iyi olması nedeniyle kompozit yapılar daha fazla su tutma özelliği göstermişlerdir. Sorpsiyon deneyi sonucunda, kapalı TED sistemine uygunluk açısından kompozit sorbentlerde çözelti sızıntısı meydana gelmediği ortaya konmuştur. TGA/DSC analizlerine göre $SrBr_2.H_2O$ eğrisinde iki dehidrasyon reaksiyonu ve ilgili

desorpsiyon zirveleri görülmüştür. Kompozit sorbentlerin eğrilerinin de $SrBr_2.H_2O$ ile benzer olduğu gözlenmiştir. EVM gözeneklerine gömülen tuz miktarının artmasıyla iki zirvenin tepe değerlerinde artış olduğu fark edilmiştir. EVM$SrBr_2$40; su alımı, birim kütle ve hacim başına enerji depolama yoğunluğu açısından diğer tuz konsantrasyonlarına göre en optimum sonuçlara sahiptir.

Tanashev ve ark. [42], gözenekli malzemelere (silika jel, alümina) higroskopik tuzların ($CaCl_2$, $MgCl_2$, LiBr) emdirilmesiyle tuz kompozitleri sentezleyerek, tuzun ve taban malzemesinin termal iletkenlik üzerindeki etkilerini su alımının bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Silika jel ile elde edilen kompozitlerde su alımının sınır değere ulaşması ile termal iletkenlikte ani artış meydana geldiği gözlenmiştir. Termal iletkenlikteki artışın gözenekleri tümüyle dolduran tuz çözeltisinin gözeneklerden dışarı sızması nedeniyle silika parçacıkların dış yüzeyinin kaplanması ve kesintisiz bir tuz filmi oluşması nedeniyle ısı transferinde artış meydana gelmesi sayesinde olduğunu gözlemlemişlerdir. $CaCl_2$/alümina kompozitlerinde mezo ve makro gözeneklerin tuz çözeltisi ile eş zamanlı olarak dolması nedeniyle termal iletkenlik ani artış yerine su alımındaki artış ile kademeli olarak artmıştır.

Zhang ve ark. [43], düşük sıcaklıkta ısı depolama için taban malzemesi olarak aktive alümina ve farklı oranlarda LiCl tuzu ile kompozit malzeme geliştirmişlerdir. Kapiler yoğunlaşma ve hidrasyon reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştirilen çok aşamalı sorpsiyon deneyleri ile kompozit sorbentlerin işlem görmemiş aktive alüminaya göre daha yüksek emme kabiliyeti sergiledikleri gözlenmiştir. Deneyler sırasında tuz çözeltisinde sızıntı meydana gelmiş fakat tuz içeriği sınır değerin altında tutularak önlem alınmıştır. TGA-DSC analizleriyle kompozit sorbentlerin işlem görmemiş aktive alümina ile benzer şekilde bir endotermik tepe ve bir plato gösterdiği görülmüştür. AL25, tüm kompozitler içerisinde, 20 °C, %80 bağıl nem ve 120 °C şarj sıcaklığı koşulları altında en yüksek (1041,5 kJ/kg) enerji depolama kapasitesine sahiptir.

Frazzica ve ark. [44], sezonluk termal enerji depolama amacıyla taban malzemesi olarak mezogözenekli silika jel ve farklı oranlarda LiCl tuzu ile kompozit sorbentler sentezleyerek, yenilikçi bir güneş enerjisi ısıtma sistemi için optimum tuz çözeltisi bileşimini araştırmışlardır. Silika jelin gözenek boyutu ve gözenek hacminin karakterizasyonu gömülü tuz oranının üst seviyede olabilmesi için önem arz etmektedir. Kompozit malzemelerdeki gözenek boyutu ve toplam gözenek hacminde, işlem görmemiş olanlara göre düşüş gözlenmiştir. Tuz çözeltisinin gözeneklerin yanı sıra dış yüzeyde de birikmesi nedeniyle kompozitlerin termal enerji

depolama performansı olumsuz etkilenmektedir. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için kontrollü koşullar altında yavaş bir adsorpsiyon/desorpsiyon süreci uygulamışlardır.

Brancato ve ark. [14], farklı oranlarda LiCl tuzları ile LiCl/vermikülit kompozit sorbentlerini sentezlemişlerdir. Kompozitlerin sorpsiyon kabiliyetlerini, döngüsel kararlılıklarını ve termal enerji depolama kapasitelerini mevsimsel ve günlük depolama koşulları altında hem malzeme hem de prototip düzeyde analiz etmişlerdir. Tuz çözeltisinin gözeneklerden sızmaması ve gözenekleri tıkayarak sorpsiyon kinetiğini olumsuz yönde etkilememesi için optimum tuz içeriğini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğinin mevsimsel depolama koşullarında daha hızlı gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Gerçek mevsimsel ve günlük depolama koşullarına benzer izobarik koşullar altında gerçekleştirilen 14 ardışık sorpsiyon/desorpsiyon döngüsü sonucunda kompozitlerin emme davranışını sürdürmesi nedeniyle termal enerji depolamaya uygun oldukları anlaşılmıştır.

Whiting ve ark. [45], farklı kompozisyonlarda $MgCl_2$ tuzu içeren zeolit/$MgCl_2$ kompozitlerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sonuçlar aynı kompozisyonlarda $MgSO_4$ tuz çözeltileri ile hazırlanan zeolit/$MgSO_4$ kompozitleri ile kıyaslanmıştır. $MgCl_2$'nin sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğu ve $MgSO_4$'ün gözeneklerde tıkanıklığa sebep olması nedeniyle zeolit/$MgCl_2$ kompozitleri hidrasyon ile daha yüksek ısı salınımına sahip olduğu anlaşılmıştır.

Wei Li ve ark. [46], taban malzemesi olarak genleşmiş grafit ile Li bazlı (LiOH, LiCl) tuzlar ve bunların değişen oranlarda karışımlarıyla kompozit sorbentler sentezleyerek sorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Tüm kompozitlerde gözeneklerde biriken tuz içeriğinin %60'ın üzerinde olduğu ve enerji depolama yoğunluğuna katkı sağladığı gözlenmiştir. LiCl'nin etanol içerisinde LiOH'den daha yüksek çözünürlüğe sahip olması nedeniyle LiCl kompozisyonunun artması ile gözeneklerde biriken tuz miktarı azalmaktadır. Bu nedenle gözeneklerde biriken LiOH miktarının LiCl'ye göre daha fazla olduğu görülmüştür. 20 hidrasyon-dehidrasyon döngüsünün ardından 3:1 oranında LiOH-LiCl çözeltisi ile hazırlanmış genleşmiş grafit (LiO3C1@EG) ve 2:1 oranında LiOH-LiCl çözeltisi ile hazırlanmış genleşmiş grafit (LiO2C1@EG) kompozitlerinin orjinal enerji kapasitesinin %95'inden fazlasını korumaları nedeniyle termokimyasal enerji depolama açısından kararlı oldukları anlaşılmıştır.

Fisher ve ark. [47], $MgCl_2$ ve K_2CO_3 tuzları ve bu tuzların vermikülite emdirilmesiyle elde edilen kompozit yapıların termokimyasal enerji depolama sırasındaki hidrasyon kinetiğini, hem dinamik buhar sorpsiyonu ile deneysel hem de katı hal kinetik modelleme ile matematiksel

olarak değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Vermikülitin tuzu desteklemesi ve olası sızıntıları minimize etmesi gibi avantajlarından dolayı hidrasyon kinetiğinin saf tuzlara göre daha başarılı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Ding ve ark. [48], farklı oranlarda $SrBr_2$ ve genleşmiş vermikülit ile hazırlanan dört farklı kompozit, saf tuz ve saf genleşmiş vermikülitin sabit sıcaklık ve nem koşulları altında adsorpsiyon/desorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Kompozitlerin yapısal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi ile dinamik desorpsiyon davranışları da Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri ile karakterize edilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar ile adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri için kinetik modelleme gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuç tuz konsantrasyonunun yüksek olduğu kompozit ile elde edilmiş olup desorpsiyon entalpisi 644,9 J/g'dır.

Yapısal desteğin sahip olduğu gözenek hacmi, gözenekleri dolduran tuz ve dolayısıyla sorpsiyon sırasında absorbe edilen su buharı miktarını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle gözenek hacmi kompozit sorbentin enerji depolama yoğunluğunu belirleyen temel faktörlerden biridir [18,49]. Bu çalışma kapsamında kompozit malzeme sentezi için iki farklı yapısal destek kullanılmıştır. Bunlar; doğal bir kayaç olan vermikülit ve laboratuvar şartlarında iki adımlı anodizasyon prosesi ile üretilen AAO şablonlardır. Doğal kayaçların termokimyasal ısı depolama için kullanımı oldukça yaygındır. Vermikülit, sahip olduğu gözenek hacmi ve düşük maliyeti nedeniyle diğer doğal kayaçlar arasında öne çıkmaktadır [50]. Fakat doğal olması nedeniyle yapısındaki gözenek hacmi kontrol edilememektedir. Bu durum emilen tuz miktarının ve dolayısıyla depolanan ısı miktarının değişkenlik göstermesine sebep olmaktadır. AAO şablonların tuz için yapısal destek olarak kullanımı ise literatürde oldukça yenidir. Çalışma kapsamında, Al plakalara iki adımlı anodizasyon uygulanarak, gözenek çapı ve yüksekliğinin elektrokimyasal proses parametreleriyle kontrol edilebildiği AAO şablonlar üretilmiştir. Gözenek çapı ve yüksekliğinin kontrol edilebilir olması tuz emiliminin de kontrol edilebileceğinin göstergesidir. Biri doğal ve biri laboratuvar koşullarında üretilen bu iki gözenekli yapıya tuz emdirilerek elde edilen kompozit yapıların termokimyasal ısı depolama kapasitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2.2. ALÜMİNYUM ANODİZASYON

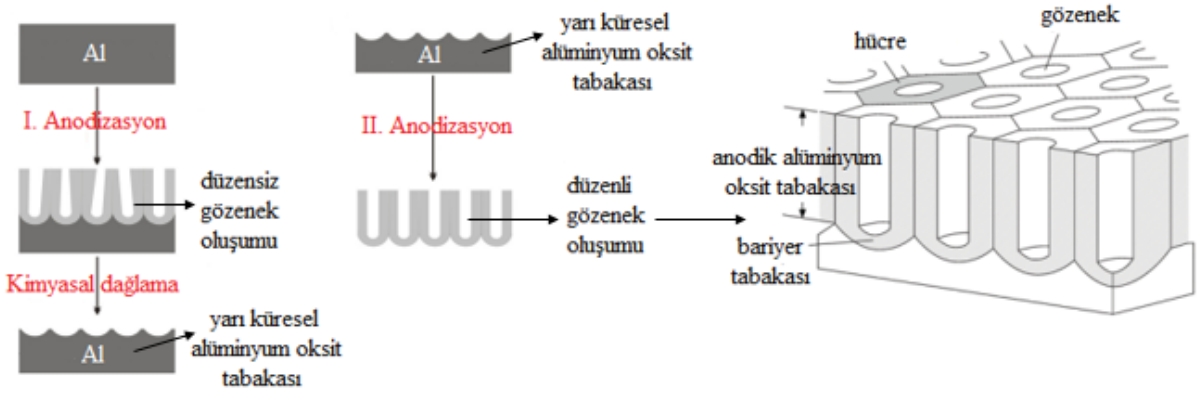
Anodizasyon, metallerin yüzeylerinde oksijene afinitelerinden dolayı doğal olarak meydana gelen oksit filminin kalınlığını artırarak hem koruma hem de dekoratif özellik kazandırmak üzere uygulanan elektrokimyasal oksidasyon işlemidir [51].

Alüminyumun anodizasyonu, I. Dünya Savaşı sırasında uçak endüstrisinin ve bununla birlikte alüminyum alaşımlarının da gelişim göstermesiyle önemli hale gelmiştir. Anodizasyon sonucunda alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakasının hem koruyucu hem de dekoratif özelliğe sahip olması nedeniyle 1950'lere gelmeden anodik oksidin mekanizmasını ve yapısını belirlemeye yönelik birçok araştırma yapılmış ve mühendislik uygulamaları için patent alınmıştır [52].

Anodizasyon prosesi sonucunda elektrokimyasal çözünme yoluyla oluşan anodik oksidin mühendislik açısından öneme sahip olduğunu belirleyen ilk kişi Eugene Ducretet iken bilinen ilk patent 1923 yılında Al alaşımlarını korozyondan korumak için çalışmalar yapan İngiliz bilim insanları Bengough ve Stuart tarafından alınmıştır. 1953 yılında, Keller, Hunter ve Robinson, taramalı elektron mikroskobunun gelişmesiyle birlikte, gözenekli anodik oksit tabakasını daha detaylı incelemişlerdir. Bunun sonucunda oksit tabakasının gözenek ve bariyer katmanlarını içeren hegzagonal sıkı paket yapılardan oluştuğunu ortaya koymuşlardır [52]. 1970 yılında geçirimli elektron mikroskobunun kullanılmaya başlamasıyla, O'Sullivan ve Wood yaptıkları çalışma ile anodik alüminyum oksit oluşumu, büyümesi ve anodik oksidin genel yapısını detaylı bir şekilde ortaya koymuşlardır. O'Sullivan ve Wood'a göre anot yüzeyindeki oksit bölgelerinin kalınlaşarak birleşmesiyle rastgele gözenek gelişimi meydana gelmekte ve oluşan gözenekler kararlı durum morfolojisi olan bariyer tabakasına ulaşana kadar çap ve sayı olarak artmaya devam etmektedir.

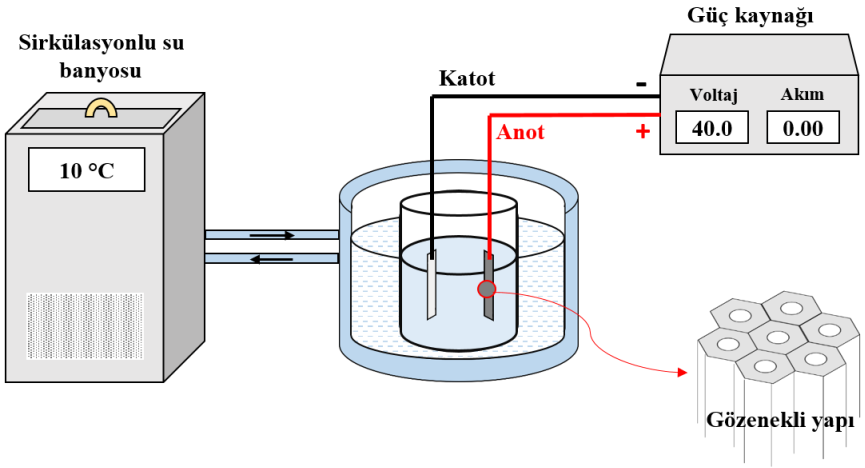
1995 yılında Masuda ve Fukuda, düzenli geometriye sahip anodik alüminyum oksit tabakanın elde edilebilmesi için İki Adımlı Anodizasyon Prosesini keşfetmişlerdir. Masuda ve Fukuda'ya göre anodizasyonun ilk adımının ardından düzensiz gözenekli oksit yapısı meydana gelmektedir. Gözeneklerin düzenli olarak sıralandığı bir geometri elde etmek için ikinci anodizasyon adımına ihtiyaç vardır. İlk anodizasyon adımı sonrası oluşan düzensiz oksit yapısının yüzeyden uzaklaştırılmasının ardından gerçekleştirilen ikinci anodizasyon adımı sonucunda bal peteği geometrisine sahip düzenli anodik alüminyum oksit filmini elde

etmişlerdir [53]. Şekil 2.7'de iki aşamalı anodizasyon yöntemi ile gözenek büyümesi evreleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.7: İki adımlı anodizasyon sonucunda anodik oksit yapısı [54].

Elektroliz yöntemine dayanan anodizasyon, anot olarak alüminyum elektrot ve katot olarak platin, paslanmaz çelik, grafit, vb. bir elektrodun elektrolit içerisine daldırılması ve güç kaynağına bağlanmasıyla elektrolitik çözeltiden doğru ya da alternatif akım geçirilmesi (veya potansiyel gerilim uygulanması) sonucunda alüminyumun yüzeyinde amorf yapıda anodik oksit filmi oluşmasına sebep olmaktadır [55–57]. Şekil 2.8'de tipik bir anodizasyon deney düzeneği şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.8: Anodizasyon düzeneğinin şematik gösterimi [56].

Alüminyum yüzeyinde oksit filmi oluşumuna yol açan temel neden havadaki oksijenin (Reaksiyon 2.5) ve elektrolit içerisindeki suyun (Reaksiyon 2.6) reaksiyona girmesi sonucunda meydana gelen Gibbs Serbest Enerjisi Değişiminin negatifliğinin yüksek olmasıdır [57].

$2\ Al_{(s)} + 3/2\ O_2 \rightarrow Al_2O_{3(s)}$; $\Delta G^0 = -1582$ kJ/mol (2.5)

$2\ Al_{(s)} + 3\ H_2O_{(l)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3\ H_{2(g)}$; $\Delta G^0 = -871$ kJ/mol (2.6)

Alüminyumun anodizasyonu sırasında anotta oksit filmi oluşumu meydana gelirken (Reaksiyon 2.7) katotta H_2 gazı çıkışı gerçekleşmektedir (Reaksiyon 2.8):

$2\ Al_{(s)} + 3\ H_2O_{(l)} = Al_2O_{3(s)} + 6\ H^+ + 6\ e^-$ (2.7)

$6\ H^+ + 6\ e^- = 3\ H_{2(g)}$ (2.8)

Anot reaksiyonu potansiyeli, anodizasyon sırasında kompleks yapıda anyon oluşumunun gerçekleşmediği dikkate alınarak Nerst denklemine göre hesaplanabilmektedir (Bağıntı 2.9):

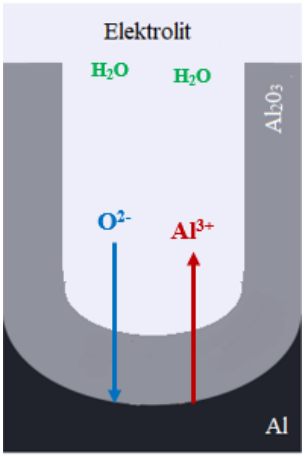
$$e = e_0 - \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln\left(\frac{[İndirgenen]}{[Yükseltgenen]}\right) \quad (2.9)$$

Burada, R, evrensel gaz sabiti; T(K), mutlak sıcaklık; z, elektron sayısı ve F, Faraday sabitidir (96,500 C/mol^{-1}). Buna göre anot reaksiyonu potansiyeli (Bağıntı 2.10) şeklinde yazılabilir:

$e\ (V) = -1.550 - 0.0591\ pH$ (2.10)

Bağıntı 2.10, alüminyumun oksitlenmesinin termodinamik açıdan pH değeriyle ilişkili olduğunu göstermektedir. pH değeri ise elektrolitin cinsi ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir [58].

Anodizasyon işlemi sırasında, uygulanan potansiyel gerilimle birlikte, alüminyum anot yüzeyinde doğal olarak oluşmuş olan ince oksit film boyunca elektrik alan meydana gelir. Elektrik alan etkisiyle, çözelti içerisinde bulunan negatif yüklü anyonlar pozitif yüklü anota ve pozitif yüklü katyonlar ise negatif yüklü katota çekilmektedir [57]. Şekil 2.9'da anot yüzeyinde gerçekleşen iyon hareketleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.9: Anot yüzeyinde difüzyon ile gerçekleşen iyon hareketlerinin şematik gösterimi [59].

Anot reaksiyonları metal/oksit ve oksit/elektrolit olmak üzere iki farklı arayüzeyde gerçekleşmektedir. Reaksiyon 2.11'e göre Al, elektrolit içerisinde çözünmesi sonucunda yükseltgenerek Al^{3+}'e dönüşmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan elektronlar ise katota göç ederek H_2 gazı oluşumu sırasında tükenmektedir [59].

$$2\ Al \rightarrow 2\ Al^{3+} + 6e^- \quad (2.11)$$

Metal/oksit arayüzeyinde, oksit filmi arasından difüzlenerek gelen O^{2-} iyonları ile oksit filmine difüzlenen Al^{3+} iyonları Al_2O_3'e dönüşmektedir (Reaksiyon 2.12). Oksit/elektrolit arayüzeyinde ise H_2O ile oksit filmine difüzlenen Al^{3+} iyonlarının reaksiyonu sonucunda Al_2O_3 oluşmaktadır (Reaksiyon 2.13):

$$2\ Al^{3+} + 3\ O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \quad (2.12)$$

$$2\ Al^{3+} + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ H^+ \quad (2.13)$$

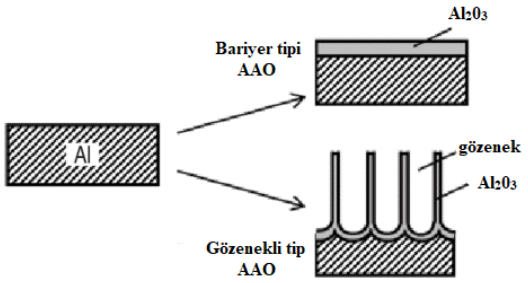
Katot reaksiyonu ise anot reaksiyonları sonucunda meydana gelen H^+ iyonlarının H_2 gazına indirgenmesi şeklinde gerçekleşmektedir (Reaksiyon 2.14):

$$6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 3\ H_2 \quad (2.14)$$

Anot ve katot reaksiyonlarının toplamı Reaksiyon 2.15'te verilmektedir [55,60]:

$$2\ Al + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2 \quad (2.15)$$

Anodizasyon sonucunda Al yüzeyinde bariyer ve gözenek tipi olmak üzere iki oksit filmi elde edilmektedir (Şekil 2.10). Anodizasyon için kullanılan elektrolitin oksit filmini çözmesi ya da çözmemesi, yüzeyde oluşan oksitin türünü belirleyen temel parametre olarak kabul edilmektedir [61].



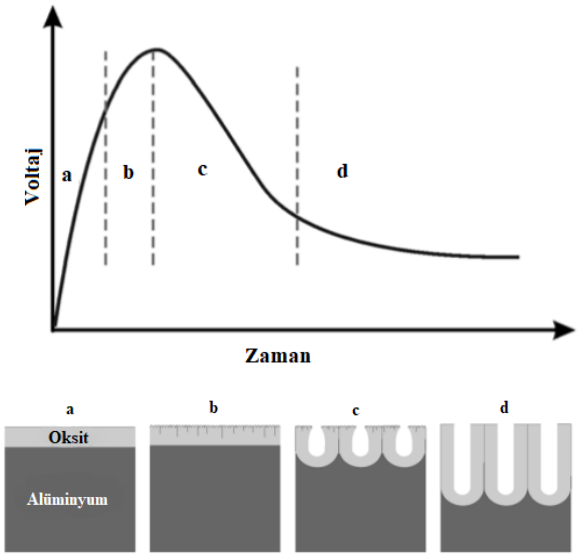
Şekil 2.10: Anodik oksit filmlerin şematik diyagramı [51].

Oksit filmini kimyasal olarak çözemeyen elektrolitler (borik asit, amonyum borat, amonyum tetrat içeren etil alkol çözeltileri); gözeneksiz, kompakt ve amorf yapıda bariyer tipi oksit filmlerinin üretilmesine neden olmaktadır. Bariyer tipi oksit filmi dielektrik özelliğe sahiptir ve kalınlığı birkaç nm ile sınırlıdır [58,60,61].

Sülfürik, okzalik, fosforik, kromik asit çözeltileri vb. gibi kuvvetli asidik elektrolitler ise oksit filmini çözerek gözenekli tip anodik oksit filmi üretilmesine neden olmaktadır [55,61]. Gözenek oluşumu ve büyümesi genel olarak 4 aşamada gerçekleşmektedir:

a- Al yüzeyinde bariyer oksit filmi oluşumu.
b- Elektrik alan etkisiyle gözenek oluşumunun tetiklenmesi.
c- Oksit filmin bölgesel olarak çözünmesi sonucunda gözenek oluşumu.
d- Kararlı gözenek büyümesi.

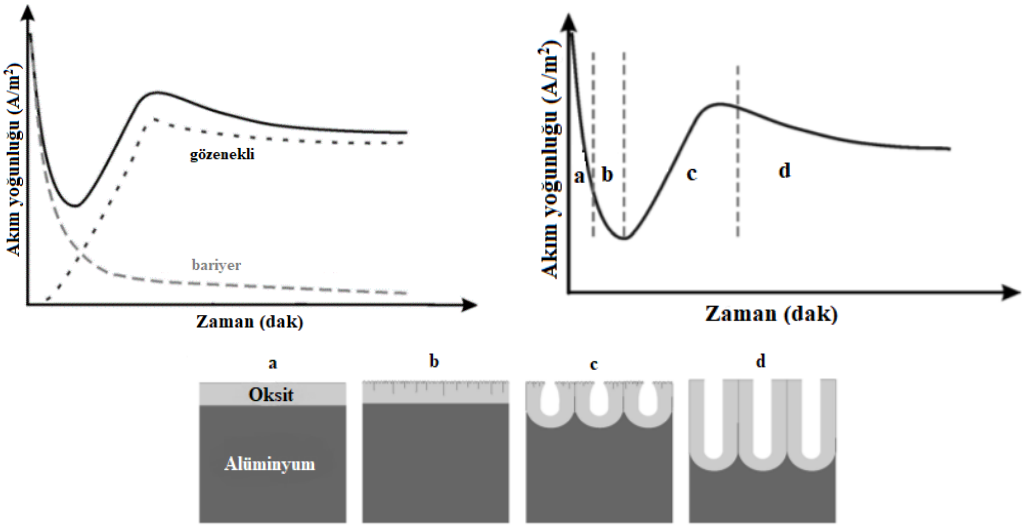
Anodizasyon işlemi, sabit akım (galvanostatik) ve sabit voltaj (potansiyostatik) koşulları altında gerçekleştirilebilir. Bu durumda oksit filmi oluşumu sırasında iki farklı büyüme diyagramı söz konusudur. Şekil 2.11'de galvanostatik koşullar altında gerçekleştirilen anodizasyon işlemi için voltaj-zaman diyagramı verilmektedir.



Şekil 2.11: Galvanostatik koşullarda voltaj-zaman diyagramı [61].

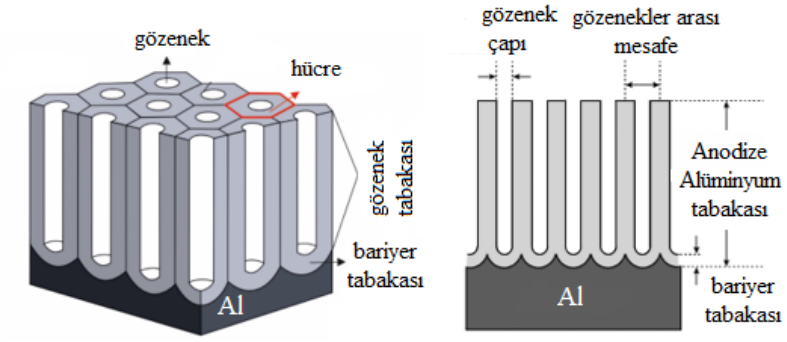
Gözenekli anodik oksit filmin büyümesi için sabit akım uygulanması ile voltaj değerinde doğrusal artış gözlenmektedir. Bu durum Al yüzeyinde bariyer tipi oksit filmin büyüdüğünü göstermektedir (a bölgesi). Voltaj değeri yükselmeye devam etmesiyle birlikte bariyer filmi boyunca gözenek oluşumu tetiklenir (b bölgesi). Voltaj değerinin maksimuma ulaşıp ardından düşmesiyle (c bölgesi) bariyer filmi bozulur ve gözenekli yapı oluşmaya başlar. Voltaj değerinin neredeyse sabit hale gelmesiyle gözenekli yapının kararlı hal büyümesi devam ederek oksit film kalınlığında artış meydana gelir (d bölgesi) [61].

Şekil 2.12'de potansiyostatik koşullar altında gerçekleştirilen anodizasyon işlemi için akım yoğunluğu-zaman diyagramları verilmektedir. Bariyer tipi oksit filminin büyümesi sırasında akım yoğunluğu değeri giderek azalmakta ve filmin kararlı hal büyümesine ulaşmasıyla neredeyse sabit hale gelmektedir [61].



Şekil 2.12: Potansiyostatik koşullarda akım yoğunluğu-zaman diyagramı [61].

Gözenekli anodik oksit filmin büyümesi için sabit voltaj uygulanması ile iletken olmayan bariyer film Al yüzeyini kaplar ve bu durum akım yoğunluğunda düşüşe sebep olur (a bölgesi). Elektrik alanın yüzeyde gözenek oluşumunu tetikleyen pürüzlerin olduğu bölgelere yoğunlaşmasıyla akım yoğunluğu minimuma ulaşır (b bölgesi). Buna bağlı olarak elektrik alan ve/veya sıcaklığın artması sonucunda ise oksit filmi çözünmesiyle gözenekli oksit filmi büyür. Akım yoğunluğu ise artarak maksimum değerine ulaşır (c bölgesi). Gözenek oluşumunun durması ile akım yoğunluğu bir miktar düşer ve ardından gözeneklerin kararlı hal büyümesine devam etmesiyle sabit bir değere ulaşır (d bölgesi) [55]. Şekil 2.13'te ideal anodik gözenekli alüminyum oksit filminin genel yapısı görülmektedir.



Şekil 2.13: Anodik gözenekli oksitin idealize edilmiş yapısı ve enine kesit görünümü [61].

İki adımlı anodizasyon sonucunda, Al/oksit filmi ara yüzeyinde ince bir bariyer tabakası ve Al'ye dik olarak hizalanmış çok sayıda paralel, silindirik gözeneklerin oluşturduğu kendi

kendine sıralı ve oldukça düzenli altıgen hücrelerden oluşan anodik alüminyum oksit (AAO) yapısı elde edilmektedir. Her bir hücrenin altındaki bariyer tabakası yarı küresel geometriye ve gözenek tabakası ise bal peteği benzeri bir yapıya sahiptir [59–61]. AAO yapısı genellikle gözenek çapı (d_p), gözenekler arası mesafe (d_{inter}), gözenek duvarı kalınlığı (t_w), gözenek oranı (P) ve bariyer tabakası kalınlığı (t_b) gibi karakteristik özelliklere sahiptir [61]. Bu özellikler voltaj veya akım yoğunluğu, sıcaklık, kullanılan elektrolitin tipi ve konsantrasyonu, anodizasyon süresi, vb. gibi parametreler ile kontrol edilebilmektedir [62].

Gözenek çapı (d_p) ve gözenekler arası mesafe (d_{inter}), anodizasyon sırasında uygulanan voltaj ile kontrol edilebilmektedir. Bağıntı 2.16 ve 2.17'de görüldüğü gibi aralarında lineer bir ilişki vardır [58,60,61].

$$d_p = a.V \tag{2.16}$$

$$d_{inter} = k.V \tag{2.17}$$

Burada, a (1,29 nm V^{-1}) ve k ($2,5 \leq k \leq 2,8$ nm V^{-1}) orantı sabitleridir. V, anodizasyon sırasında uygulanan voltajdır. Voltaj gibi yüksek pH değerine sahip elektrolit kullanımı da gözenek çapının büyük olmasına katkı sağlamaktadır [58].

Akım yoğunluğunu arttırmak oksit filminin büyüme hızını arttırırken [60] sıcaklığın düşük olması ise yavaşlatmaktadır. Anodizasyon sırasında elektrolit sıcaklığının yüksek olması (örneğin, oda sıcaklığı) ise oksit tabakasının özellikle asidik elektrolitler içerisinde çözünme hızını arttırıcı yönde etki göstermektedir. Ayrıca bölgesel ısınmalara da sebebiyet vermektedir. Bu durum elektrik alanın homojen olmamasına neden olarak oksit filminde bozulmalara yol açmaktadır. Bu olumsuzlukları engellemek amacıyla anodizasyon sırasında elektrolit sıcaklığı oda sıcaklığından düşük olacak şekilde kontrol altında tutulmalıdır [58,61].

Anodizasyon sırasında elektrolitin karıştırılması sıcaklığın homojen dağılmasına ve anot yüzeyindeki difüzyon tabakasının incelmesine neden olmaktadır. Anodizasyon süresinin uzun olması galvanostatik koşullarda oksit filmin kalınlığının doğrusal olarak artmasına neden olurken potansiyostatik koşullarda kalınlıktaki artış doğrusal değildir [56,61].

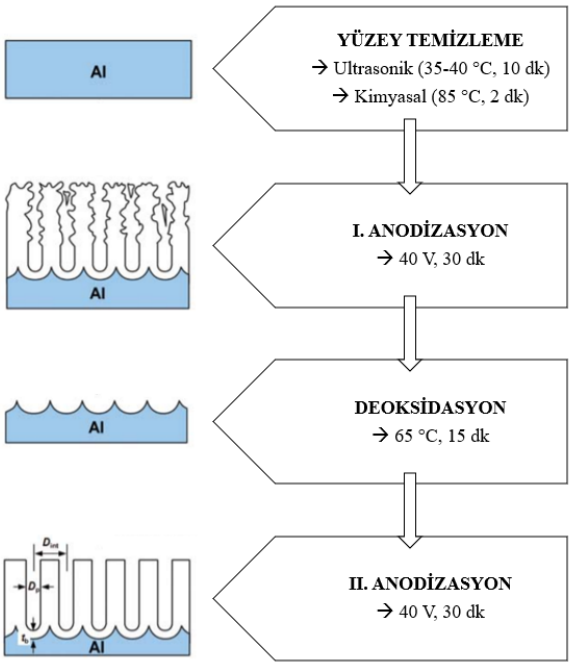
3. YÖNTEM

Bu çalışmada, sırasıyla laboratuvar koşullarında üretilerek gözenekli yapıya sahip olması temin edilen Anodik Alümiyum Oksit (AAO) ve doğal olarak yapısında gözenek barındıran vermikülit (V) gibi iki farklı taban malzemesi kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında AAO şablonlar üretilmiştir. İkinci aşamasında ise ilgili tuz çözeltilerinin AAO ve vermikülitin yapısında bulunan gözenekelerin içine emdirilmesi sonucunda kompozit sorbentler elde edilmiştir. AAO ve vermikülit yapılarının, tuz emdirme işlemi öncesi ve sonrasında Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM) ile görüntüleri alınmıştır. Ardından, taban malzemelerinin içerisine seçilen sorbent tuzların başarılı bir şekilde emdirilebildiğini tespit etmek amacıyla X-Işınları Difraksiyonu (X-ray Diffractometers-XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. Son olarak kompozit sorbentlerin enerji depolama davranışları Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimeter-DSC) analizi ve laboratuvar ölçekli termokimyasal ısı değiştirici prototip sistem ile karakterize edilmiştir.

3.1. AAO ŞABLON ÜRETİMİ

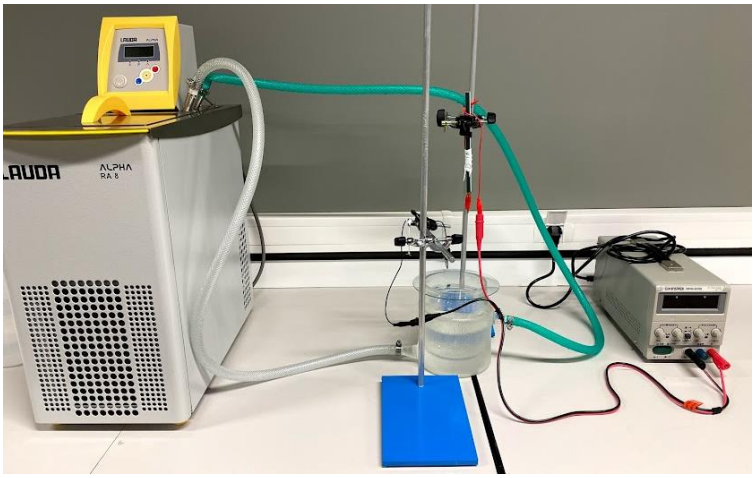
AAO şablonlar, yüksek saflıktaki alüminyum plakalara (Sigma Aldrich, %99,99) iki adımlı anodizasyon uygulanarak elde edilmiştir. Şekil 3.1'de AAO şablonların üretimi için uygulanan adımlar sırasıyla gösterilmektedir.

Deneyler sırasında 1,5 cm x 4 cm boyutlarında %99.99 saflığında Al plakalar kullanılmıştır. Plakalar ilk olarak ultrasonik banyoda 35-40 °C'deki izopropil alkol içerisinde 10 dk ve ardından 85 °C'deki bakır sülfat ($CuSO_4$), nitrik asit (HNO_3), su ve fosforik asit (H_3PO_4) ile hazırlanan ön temizleme çözeltisinde 2 dk bekletilerek yağ, kalıntı, vb. kirlilikler ile alüminyumun oksijene afinitesinin yüksek olması nedeniyle yüzeyde oluşmuş doğal oksit tabakasının yüzey temizleme adımında giderilmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.1: AAO şablon üretimi için işlem adımları.

Ön temizleme işleminin ardından Al plaka saf sudan geçirilerek anodizasyon adımına geçilmiştir. Şekil 3.2'de su banyosu, çift cidarlı hücre ve güç kaynağından oluşan anodizasyon düzeneği görülmektedir.



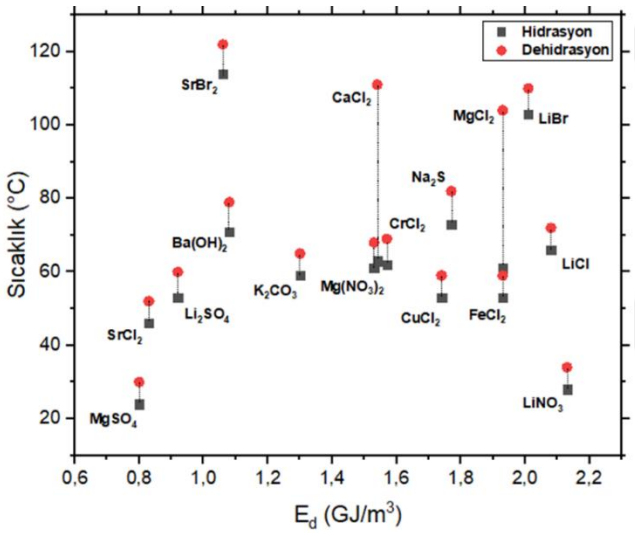
Şekil 3.2: Anodizasyon düzeneği.

Anodizasyon işleminde katot olarak paslanmaz çelik levha ve anot olarak Al plaka güç kaynağına bağlanarak 10 °C'deki 0,6 M okzalik asit ($C_2H_2O_4$) çözeltisi içerisine daldırılmıştır. I. anodizasyon adımında 30 dk süreyle 40 V voltaj uygulanmıştır. Sonucunda elde edilen anodik oksit yapısı düzensiz gözeneklere sahiptir. Bu yapının yüzeyden kaldırılması için Al plaka krom oksit (CrO_3), fosforik asit (H_3PO_4) ve su ile hazırlanan 65 °C'deki deoksidasyon çözeltisinde

15 dk bekletilmiştir. II. anodizasyon adımı da ilk anodizasyon adımında olduğu gibi 40 V'ta 30 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Sonucunda düzenli ve homojen gözeneklerden oluşan oksit tabakasına sahip AAO şablonlar elde edilmiştir.

3.2. TUZ EMDİRME İŞLEMİ

Bu çalışmada, iki adımlı anodizasyon ile üretilen AAO şablonlar ile doğal ve gözenekli bir kayaç olan vermikülit, sorbent tuzlar için yapısal destek olarak kullanılmıştır. Şekil 3.3'te literatürdeki farklı tuz hidratların max. hidrasyon ve min. dehidrasyon sıcaklıklarında ulaşalabildikleri enerji depolama yoğunluğu değeri verilmektedir.



Şekil 3.3: Farklı sorbent tuzlara ait hidrasyon ve dehidrasyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen E_d değerleri [63].

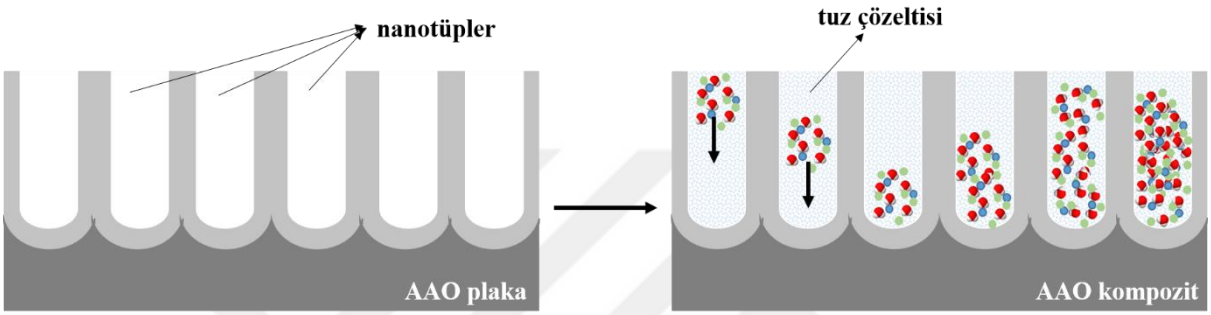
Şekil 3.3'te görüldüğü üzere, enerji depolama kapasitesi malzeme seviyesinde 1,5 GJ/m^3'ün üzerinde birçok sorbent tuz mevcuttur. Literatürde yapılan çalışmalar dikkate alınarak bu çalışmada ısı depolama için ana emici bileşen olarak kullanılmak üzere, yüksek su tutma kapasitesi konusunda etkinlikleri kanıtlanmış 4 sorbent tuz seçilmiştir. Tablo 3.1'de çalışmada kullanılan sorbent tuzlar ve tuz karışımları için çözelti konsantrasyonları verilmektedir.

Tablo 3.1: Tuz çözeltisi konsantrasyonları.

Tuzlar	**Doymuş çözelti konsantrasyonları**	***Tuz karışımları***
$CaCl_2$	75 g / 100 mL	*$CaCl_2$+LiCl (1:1)*
LiCl	84 g / 100 mL	*$CaCl_2$+$MgCl_2$ (1:1)*
$LiNO_3$	70 g / 100 mL	*$LiNO_3$+$MgCl_2$ (1:1)*
$MgCl_2$	55 g / 100 mL	

3.2.1. AAO Şablonlar için Tuz Emdirme İşlemi

AAO şablonlar tuz emdirme işlemi öncesinde mevcut gözenek çapını genişletmek amacıyla 0,1 M NaOH çözeltisinde bekletilmiştir. Bekleme süresi tüm numuneler için 15 dk olarak uygulandı. Ardından gözeneklerde bulunan fazla nemi uzaklaştırmak amacıyla şablonlar 24 saat süreyle 110 °C'deki etüvde bekletildi. Tuz emdirme işlemi için seçilen tuzlar ile doymuş tuz çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 3.4'te AAO için vakum altında tuz emdirme işlemi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.4: AAO için vakum altında tuz emdirme işlemi.

Tuz emdirme işlemi 30 °C ve 10 Psi vakum altında gerçekleştirilmiştir. AAO şablonlar ilgili tuz çözeltisine tamamen daldırılarak 48 saat vakumda bekletilmiştir. Bu sayede kapiler basınç etkisiyle AAO şablonlarda mevcut gözeneklerin tuz çözeltileriyle doldurulması amaçlanmıştır. Tablo 3.2'de AAO şablonlara emdirilen tekil tuzlar, tuz karışımları ile numunelerin tuz emdirme öncesi ve sonrası ağırlıkları verilmektedir.

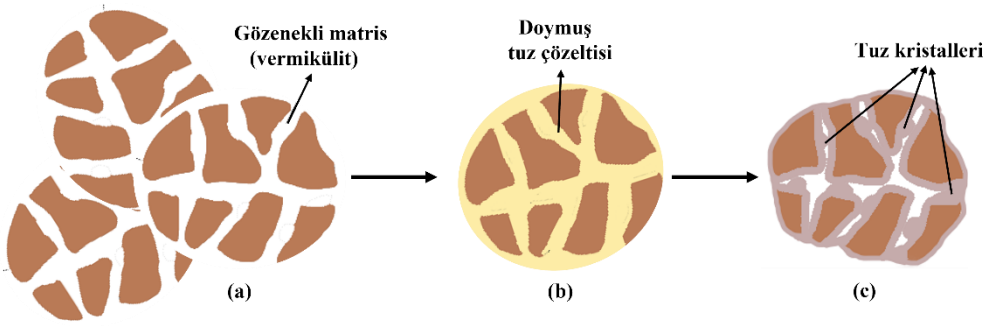
Tablo 3.2: AAO şablonlara emdirilen sorbent tuzlar ile tuz emdirme öncesi ve sonrası ağırlık değerleri.

Taban	Emdirilen tuz	Tuz emdirme öncesi plaka ağırlığı (g)	Tuz emdirme sonrası plaka ağırlığı (g)
AAO	$CaCl_2$	0,157	0,278
	LiCl	0,141	0,192
	$LiNO_3$	0,138	0,397
	$MgCl_2$	0,149	0,349
	$CaCl_2$+LiCl	0,142	0,182
	$CaCl_2$+$MgCl_2$	0,133	0,219
	$LiNO_3$+$MgCl_2$	0,147	0,391

3.2.2. Vermikülit için Tuz Emdirme İşlemi

AAO şablonlara benzer olarak, yapıdaki nemi uzaklaştırmak amacıyla vermikülit numuneler 24 saat süreyle 150 °C'deki etüvde bekletildi. Tuz emdirme işlemi için AAO'da tanımlanan

çözeltiler kullanıldı. Vermikülit numuneler için tuz emdirme süreci Şekil 3.5'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.5: Vermikülit için tuz emdirme işlemi; a) kurutma sonrası tuz emdirilmemiş vermikülit, b) tuz emdirme için çözeltide bekletilen vermikülit ve c) tuz emdirme sonrası kurutulmuş vermikülit kompozit.

Kurutma sonrası doğal nemi uzaklaştırılan gözenekli vermikülit yapısına ait şematik görüntü Şekil 3.5a'da verilmektedir. Kuru ağırlıkları tartılan numuneler tamamen doymuş tuz çözeltisi içinde kalacak şekilde hazırlanarak (Şekil 3.5b) oda sıcaklığında 24 saat süreyle tuz emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından fazla nemin yapıdan uzaklaştırılması için kompozit sorbentler yeniden 150 °C'deki etüvde bekletilerek (Şekil 3.5c) ısı depolama için hazır hale getirilmiştir. Vermikülite emdirilen tuz miktarı, tuz emdirme işleminden önce ve sonra numune ağırlığı alınarak ölçülmüştür. Tablo 3.3'te tuz ve tuz karışımları ile tuz emdirme öncesi ve sonrası ağırlıklar verilmektedir.

Tablo 3.3: Vermikülite emdirilen sorbent tuzlar ile tuz emdirme öncesi ve sonrası ağırlık değerleri.

Taban	Emdirilen tuz	Tuz emdirme öncesi nemi giderilmiş numune ağırlığı (g)	Tuz emdirme sonrası kuru numune ağırlığı (g)
Vermikülit	$CaCl_2$	29,62	178,29
	LiCl	29,40	125,81
	$LiNO_3$	30,74	85,48
	$MgCl_2$	28,05	117,62
	$CaCl_2$+LiCl	30,25	134,54
	$CaCl_2$+$MgCl_2$	30,43	150,47
	$LiNO_3$+$MgCl_2$	30,67	125,58

Tuz emdirme işlemi sonucunda, iki farklı taban malzemesiyle termokimyasal ısı depolama için kompozit sorbentler elde edilmiştir.

3.3. KOMPOZİT SORBENTLERİN KARAKTERİZASYONU

3.3.1. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM)

AAO ve vermikülit numunelerdeki tuz emdirme öncesi gözenekli yapı ve tuz emdirme sonrası taban malzemelerdeki gözeneklerin tuz ile dolma potansiyelleri, 10× – 1.000.000× aralığında büyütme oranına sahip Zeiss marka Sigma 300 model FESEM ile karakterize edilmiştir.

SEM, odaklanmış bir elektron demetindeki elektronların, numune yüzeyindeki atomlarla etkileşmesi sonucunda ikincil ve geri saçılmış elektronların ürettiği sinyallere bağlı olarak topografi ve kompozisyon hakkında bilgi elde edilmesini sağlar. FESEM, SEM'den farklı olarak, düşük ve yüksek enerjili elektron ışınları sağlayabilen bir Alan Emisyonlu elektron tabancasına sahiptir. Bu sayede FESEM ile SEM'e göre daha yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler elde edilebilmektedir. Düşük potansiyellerde çalışılmasına izin veren bu sistemde, iletken olmayan numunelerin zarar görmesinin önüne geçilmiş olmaktadır.

3.3.2. X-Işınları Difraktometresi (X-ray Diffractometers-XRD)

Tuz emdirme deneyleri sonucunda elde edilen kompozit sorbentlerin, yapısal ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler, PANalytical Empyrean XRD cihazı ile Cu-Kα (λ=1.5406-1544 Å) radyasyonu altında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry-DSC)

Termokimyasal enerji depolama amacıyla kullanılacak kompozit sorbentlerin enerji yoğunluklarını (E_d) belirlemek için DSC analizi gerçekleştirilmiştir. DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salınan enerji miktarını, zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçen bir termal analiz tekniğidir. Numune ve referans sıcaklığının aynı tutulduğu DSC analizinde, ikisi arasında sıcaklık farkının tespit edilmesi durumunda numune ve referansın eş sıcaklığa gelebilmesi için numuneye verilen enerji miktarının değiştirilmesi sonucunda numunede meydana gelen ısı akış miktarı saptanabilir.

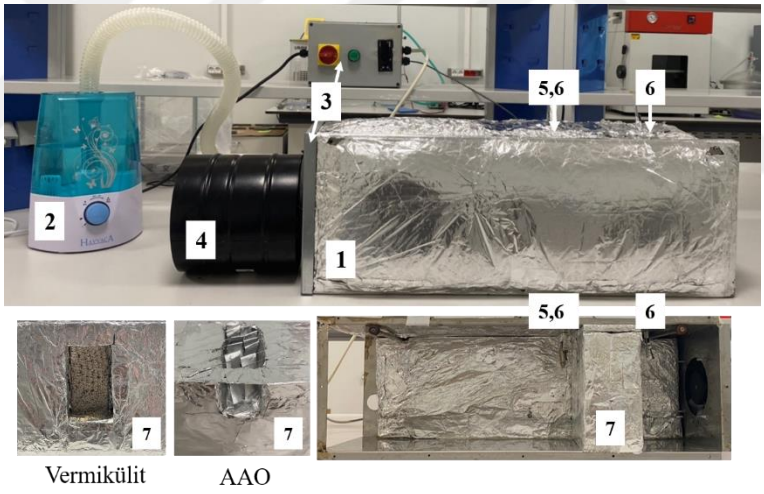
Analizler, TA Instruments Q2000 model DSC cihazı ile 30-140°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Kompozit numuneler ve safir referans için altlık olarak Tzero Alüminyum kullanılmıştır. Desorpsiyon enerjisini ölçmek için numuneler doygunluğa ulaşana kadar nem koşulları altında bekletilmesinin ardından analiz gerçekleştirilmiştir. DSC analizi sonucunda kompozitlerin özgül ısı kapasitesi, C_p (J/kgK) değerleri desorpsiyon ısısı eğrisi altında kalan alanın entegrasyonuyla elde edilen Denklem (3.1) ile hesaplanmıştır:

$$C_p = \frac{\Delta Q}{m.\Delta T} \tag{3.1}$$

Burada, C_p, depolama malzemesinin özgül ısısı (J/kgK), Q, sisteme verilen ısı (J), m, numune ağırlığı (kg) ve ΔT, numunede meydana gelen sıcaklık farkıdır (K). Teoride, malzemenin desorpsiyon sırasında absorbe ettiği toplam enerji miktarının sorpsiyon sırasında üretebileceği enerji miktarına eşit olarak kabul edilebilir. Toplam enerji miktarı, C_p değerlerinin sıcaklık değişimine göre türevi ile elde edilirken; E_d değerleri ise desorpsiyon enerjisinin analizi gerçekleştirilen numunenin ağırlığına oranıyla hesaplanabilmektedir.

3.3.4. Termokimyasal Isı Değiştirici Prototip Deney Düzeneği

Tuz emdirme deneyleri sonucunda elde edilen kompozit sorbentlerin ısı depolama davranışlarının incelenebilmesi amacıyla laboratuvar ortamında bir termokimyasal ısı değiştirici deney düzeneği kurulmuştur. Şekil 3.6'da termokimyasal ısı değiştirici prototipi oluşturan bileşenler ve kompozit malzemeler için tasarlanan numune tutucu gösterilmektedir.

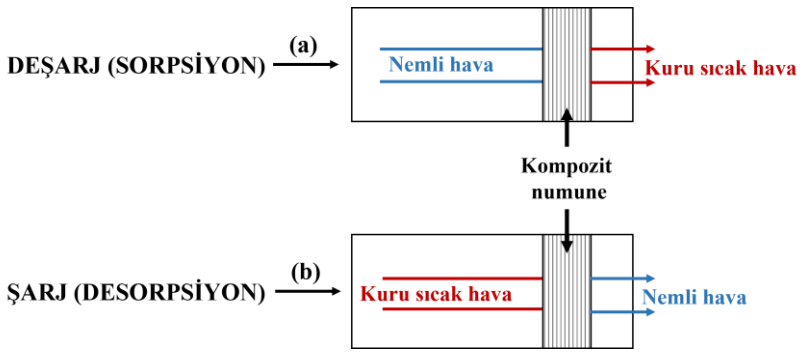


Şekil 3.6: Termokimyasal ısı değiştirici deney düzeneği.

700x200x220 mm boyutlarındaki tünel kabini (1) prototip deney düzeneğinin ana gövdesini oluşturmaktadır. Ana gövdenin yanı sıra kabin içerisinde ortam koşulu sağlamak amacıyla bir adet ortam nemlendirici (2), bir adet ısıtıcı (3) ve bir adet radyal fan (4) yer almaktadır. Ortam nemlendirici, ısıtıcı ve radyal fan tünelin giriş kısmına konumlandırılmıştır. Şarj prosesi süresince sıcaklığı sabitlemek amacıyla termokupl (5) ve deşarj-şarj prosesleri sırasında meydana gelen nem ve sıcaklık değişimlerini tespit etmek amacıyla nem ve sıcaklık sensörleri (6) kullanılmıştır. Çalışma kapsamında hazırlanan kompozit numuneler ise kabin içerisine bir numune tutucu (7) yardımıyla dikey konumda yerleştirilmiştir. Numune tutucu vermikülit

kompozitleri için 50x40x100 mm ve AAO kompozitleri için 40x35x100 mm boyutlarında olup havanın her AAO kompozit numune ile temas edebilmesi için numune tutucuya 45°'lik bir açıyla dikey olarak yerleştirilmiştir.

Deneyler, tüm numuneler için birbirini takip eden üç deşarj-şarj çevrimi şeklinde uygulanmış ve bu sırada sıcaklık (T) ve bağıl nem (RH) değerleri daha sonra hesaplamalarda kullanılmak üzere ölçülüp kaydedilmiştir. Ölçümler, tünele giren havanın numuneye ulaşmadan öncesi ve sonrası ile ortam koşullarını tespit etmek amacıyla sistem dışında yer alan üç sensör yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Deşarj ve şarj proseslerinden oluşan ısı depolama çevrimine ait şematik görüntü Şekil 3.7'de verilmektedir. Sistemin çalışma prensibi art arda uygulanan deşarj ve şarj çevrimlerinden meydana gelmektedir. Bu doğrultuda, numune tutucudaki kuru numune miktarının tartılarak belirlenmesinin ardından ortam nemlendirici aktif hale getirilerek (elektrikli ısıtıcı aktif değil) deşarj prosesi başlatılmaktadır (Şekil 3.7a). Deşarj prosesinde havanın sistemin girişinde nemlendirilmesi ve fan yardımıyla kabin içerisine üflenmesi ile nemli havanın kompozit sorbent içerisinden geçmesi sağlanmaktadır. Kompozit sorbent nemi absorbe ederken, buna bağlı olarak ısı açığa çıkmaktadır. Deşarj süresi hava giriş ve çıkış sıcaklığı arasındaki farka göre belirlenmektedir. Bu değer AAO (20 dk) ve vermikülit (30 dk) kompozitleri için farklılık göstermektedir. Deşarj prosesinin sonlandırılmasıyla elektrikli ısıtıcı aktif hale getirilerek (ortam nemlendirici aktif değil) şarj prosesi başlatılmaktadır (Şekil 3.7b).



Şekil 3.7: Isı depolama çevrimi; a) deşarj, b) şarj.

Şarj prosesinde ise sisteme giren hava elektrikli ısıtıcılarla 80-85 °C aralığında ısıtılarak fan yardımıyla kompozit sorbentten geçmesi sağlanmaktadır. Hidrate haldeki kompozit sorbent içerisinden geçirilen düşük buhar basıncına sahip kuru hava nem desorpsiyonuna neden olmaktadır. Şarj süresi kompozit sorbentin önemli ölçüde dehidrate olabilmesi için deşarj süresinden daha uzun tutulmaktadır (AAO için 30 dk, vermikülit için 40 dk). Şarj prosesinin

sonlandırılmasıyla nemi alınıp dehidrate hale getirilen kompozit sorbent yeniden deşarj prosesinde ısı üretimi amacıyla kullanılarak kompozit sorbentlerin çevrimsel ısı depolama davranışları incelenmektedir. Tüm çevrimlerin tamamlanmasının ardından ise numune tartılarak meydana gelen ağırlık değişimi belirlenmektedir.

Deşarj prosesleri için ısı çıkış hızı ($\dot{Q}$) ve ısı depolama kapasitesi (E_d) değerleri ile hem deşarj hem de şarj prosesleri için toplam ısıl enerji çıktısı ve girdisi (E_{toplam}) değerleri aşağıda verilen matematiksel bağıntılar yardımıyla ile hesaplanmıştır [64].

Kompozit malzemenin deşarj prosesinden önceki ve sonraki entalpi farkı, deşarj ısı çıkış hızı ($\dot{Q}_{çıkış}$) değerini vermektedir:

$$\dot{Q}_{çıkış} = \dot{m}_{deşarj} C_p \left(T_{çıkış} - T_{giriş}\right) \tag{3.2}$$

Deşarj ve şarj prosesleri için ısıl enerji çıktısı (Bağıntı (3.3)) ve girdisi (Bağıntı (3.4)) ise Bağıntı (3.2)'nin deşarj süresi boyunca integrali alınarak hesaplanmaktadır:

$$E_{toplam,deşarj} = \dot{m}_{deşarj} C_p \int_0^{t_{deşarj}} \left(T_{çıkış} - T_{giriş}\right) dt \tag{3.3}$$

$$E_{toplam,şarj} = \dot{m}_{şarj} C_p \int_0^{t_{şarj}} \left(T_{giriş} - T_{çıkış}\right) dt \tag{3.4}$$

Kompozitlerin enerji depolama yoğunluğu değerleri ise toplam ısıl enerjisi çıktısının (Bağıntı 3.3) prototip sistemde deneyi gerçekleştirilen kompozit numunenin hacmine oranı ile hesaplanabilmektedir:

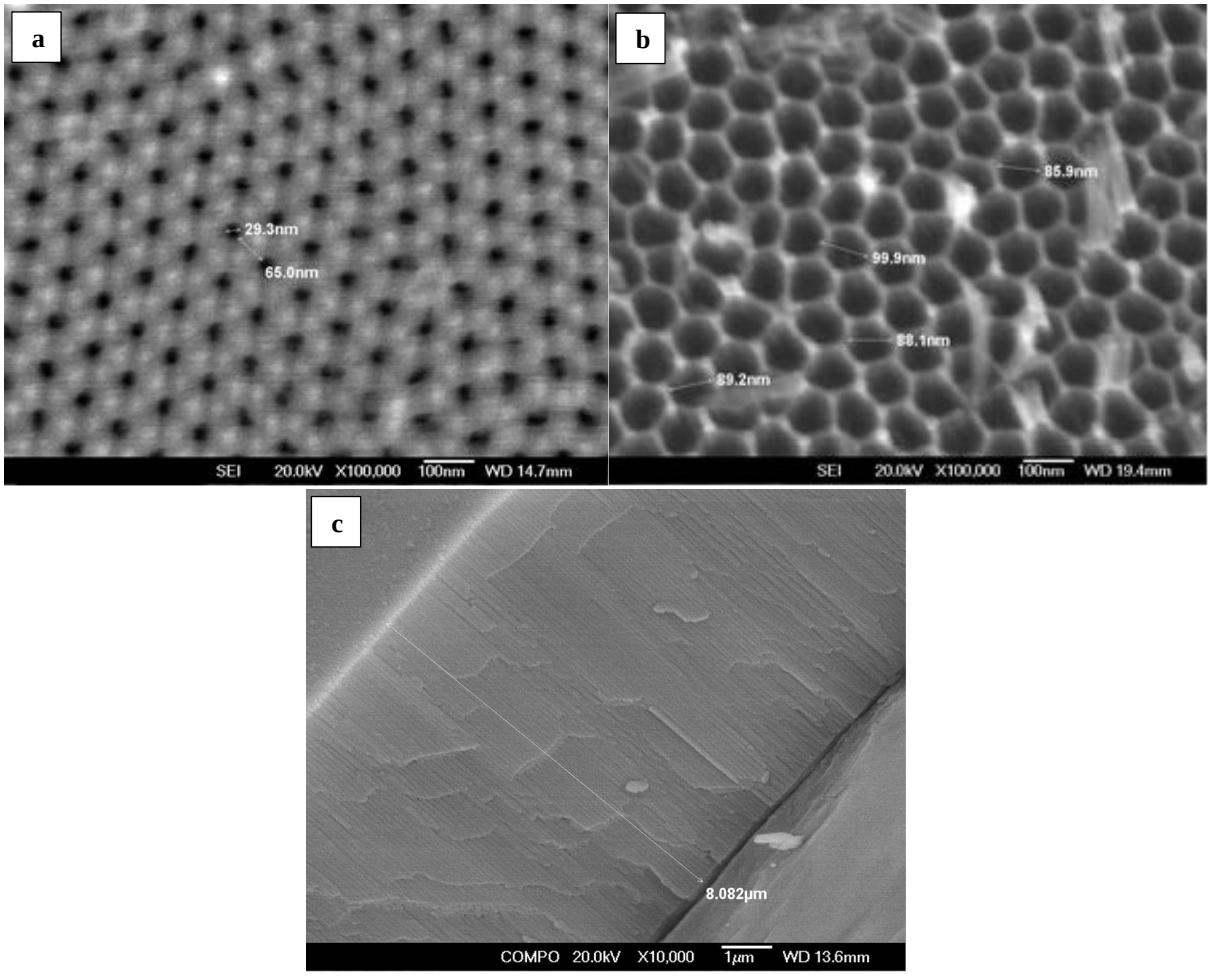
$$E_d = \frac{E_{toplam,deşarj}}{V_{kompozit}} \tag{3.5}$$

Burada, $\dot{Q}_{çıkış}$ ısı çıkış hızı (kW), $E_{çıkış}$ toplam ısı çıktısı ve girdisi (kWh), E_d enerji depolama yoğunluğu (kWh/m^3), $\dot{m}_{deşarj}$ deşarj hava debisi (kg/s), $\dot{m}_{şarj}$ şarj hava debisi (kg/s), C_p havanın özgül ısısı (J/kgK), $V_{kompozit}$ deneyi gerçekleştirilen kompozit numunenin hacmi (m^3), $T_{çıkış}$ çıkış sıcaklığı (K) ve $T_{giriş}$ giriş sıcaklığıdır (K).

4. BULGULAR

4.1. ANODİZASYON DENEYLERİNİN SONUÇLARI

Şekil 3.1'de yer alan proses adımlarının uygulanması sonucunda elde edilen AAO şablonların üst yüzey görüntüsü Şekil 4.1a'da verilmektedir. İki adımlı anodizasyon sonucunda elde edilen hekzagonal formdaki gözenekli yapının sıralı ve düzgün olduğu görülmektedir. Gözenek çapı 30±5 nm ve gözenekler arası mesafe ise 65±5 nm'dir.



Şekil 4.1: AAO şablonların FESEM görüntüleri; a) iki adımlı anodizasyon sonrası, b) NaOH çözeltisinde gözenek açma işlemi sonrası, c) kesit yüzeyi.

Gözeneklerin barındırabileceği tuz miktarını arttırabilmek amacıyla iki adımlı anodizasyon işleminin ardından uygulanan gözenek açma işlemi sonucunda elde edilen yapının görüntüsü Şekil 4.1b'de verilmektedir. 0,1 M NaOH çözeltisinde 15 dakika bekletilen AAO şablonların

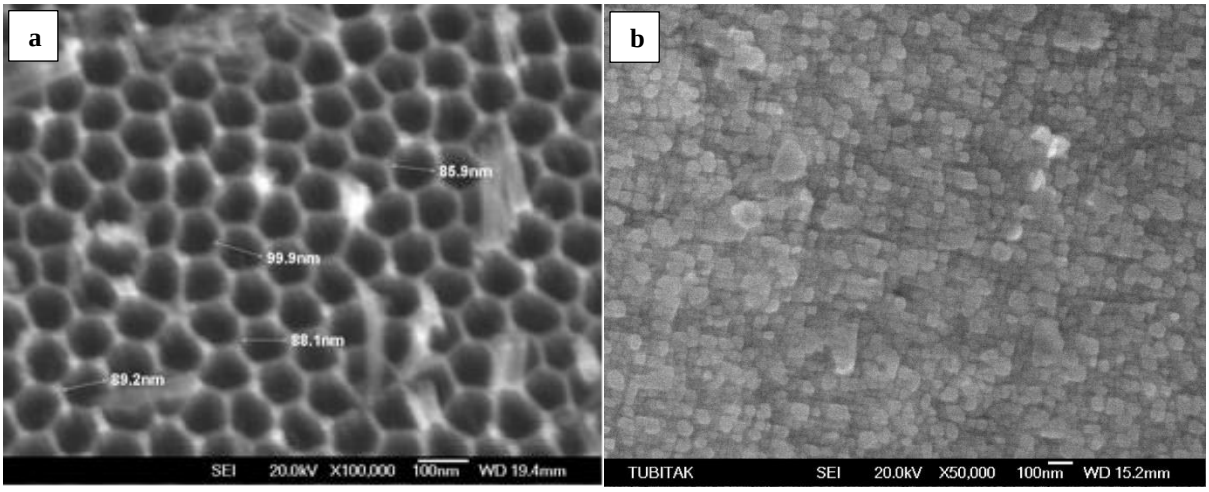
gözenek çapı ortalama 90±5 nm'ye kadar genişleme göstermiştir. AAO nanotüplerin duvarında meydana gelen çözülme sonucunda nanotüp duvar kalınlığının azalması ve dolayısıyla gözenek çapının artması ile tuz emdirme için yüksek gözenek hacmine sahip yapılar elde edilmiştir.

Artan gözenek çapının yanı sıra iki adımlı anodizasyon sonucunda elde edilen yüzeyden tabana kadar silindirik yapıdaki içi boş nanotüplerin boyu da tuz emme kapasitesini doğrudan etkilemektedir. Şekil 4.1c'de AAO şablonlara ait kesit görüntüsü verilmektedir. 40 V'ta 30 dk süreyle uygulanan ikinci anodizasyon adımı sonucunda nanotüplerin boylarının yaklaşık 8 μm'ye ulaştığı görülmektedir.

4.2. TUZ EMDİRME DENEYLERİNİN SONUÇLARI

4.2.1. FESEM

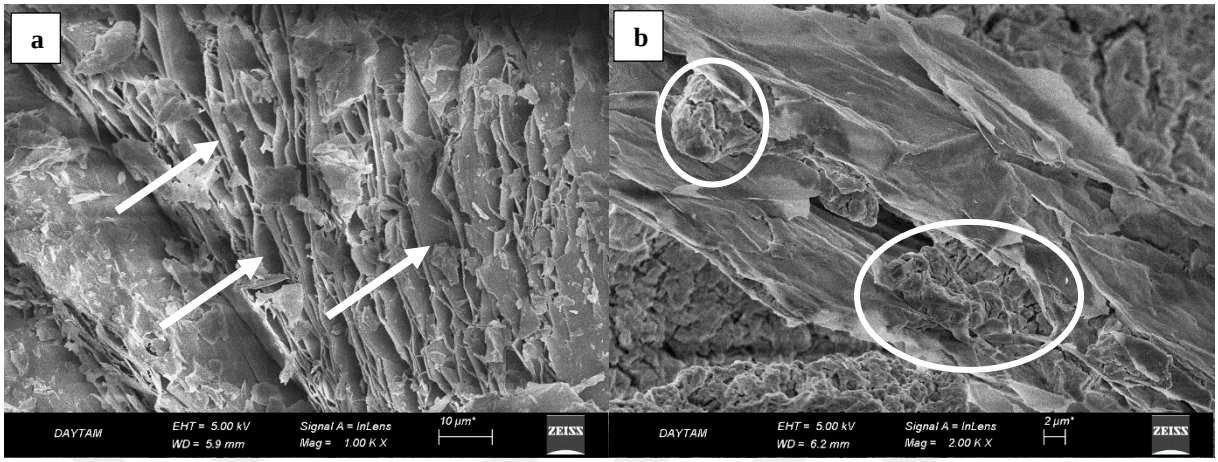
AAO tabanlı kompozitlere ait tuz emdirme öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri Şekil 4.2'de verilmektedir. Tablo 3.2'de yer alan tuz emdirme öncesi ve sonrasında plakaların ağırlık değerlerinde meydana gelen artışın da göstermiş olduğu gibi Şekil 4.2a'daki gözeneklerin tuz emdirme işlemi sonrasında kapiler ve yüzey gerilimi kuvveti etkisiyle başarılı bir şekilde tuz çözeltisi ile dolduğu görüntülenmiştir (Şekil 4.2b).



Şekil 4.2: FESEM yüzey görüntüleri; a) AAO şablon, b) tuz emdirilmiş AAO kompozit.

Vermikülit tabanlı kompozitlere ait tuz emdirme öncesi ve sonrası mikroyapılar Şekil 4.3'te verilmektedir. Şekil 4.3a, vermikülitin farklı yarık açıklıklarına sahip katmanlı yapıya sahip gözenekli bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.3b'de ise sorbent tuzun vermikülitin boşluklu yapısına nüfuz ettiği görülmektedir. Tablo 3.3'te yer alan tuz emdirme

öncesi ve sonrası numune ağırlıkları, oluşan farkın yapıya emdirilen tuz nedeniyle meydana geldiğini destekler niteliktedir.

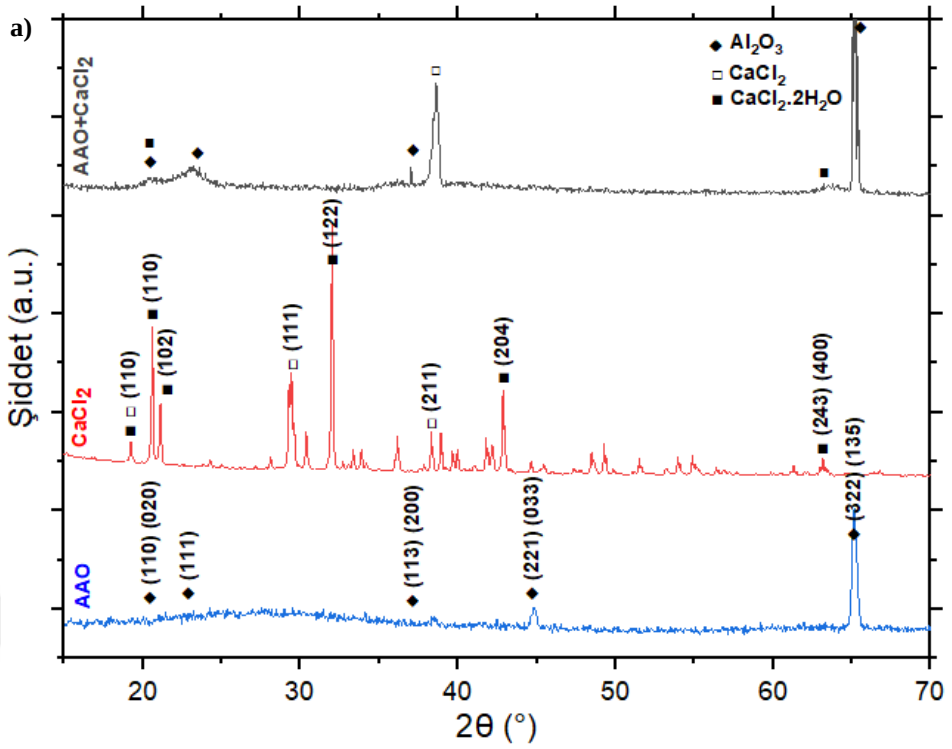


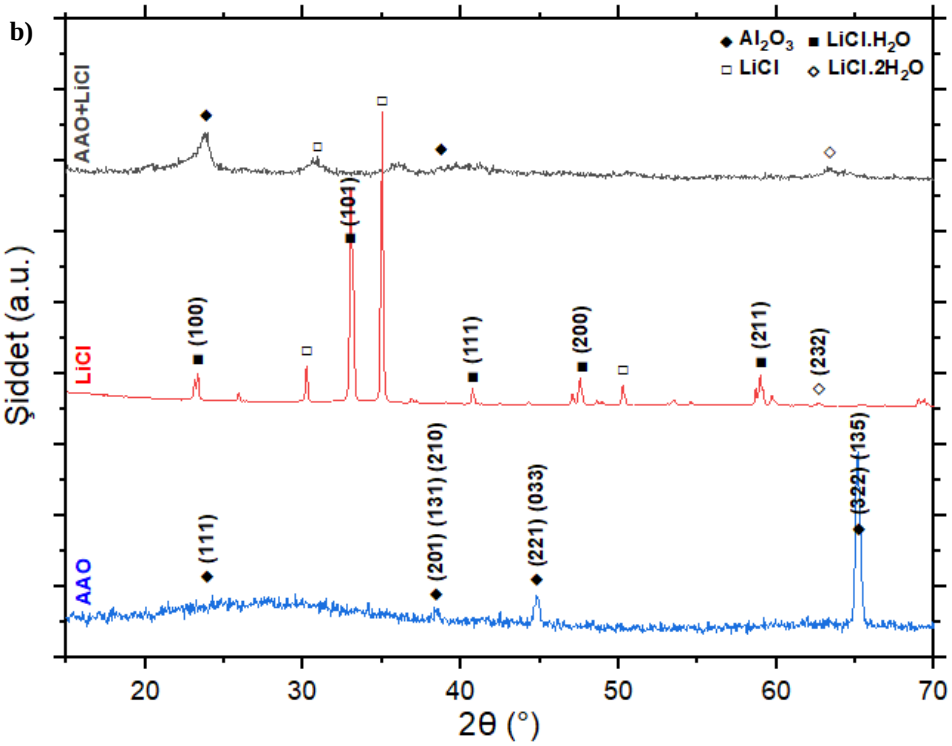
Şekil 4.3: FESEM görüntüleri; a) vermikülit, b) tuz emdirilmiş vermikülit kompozit.

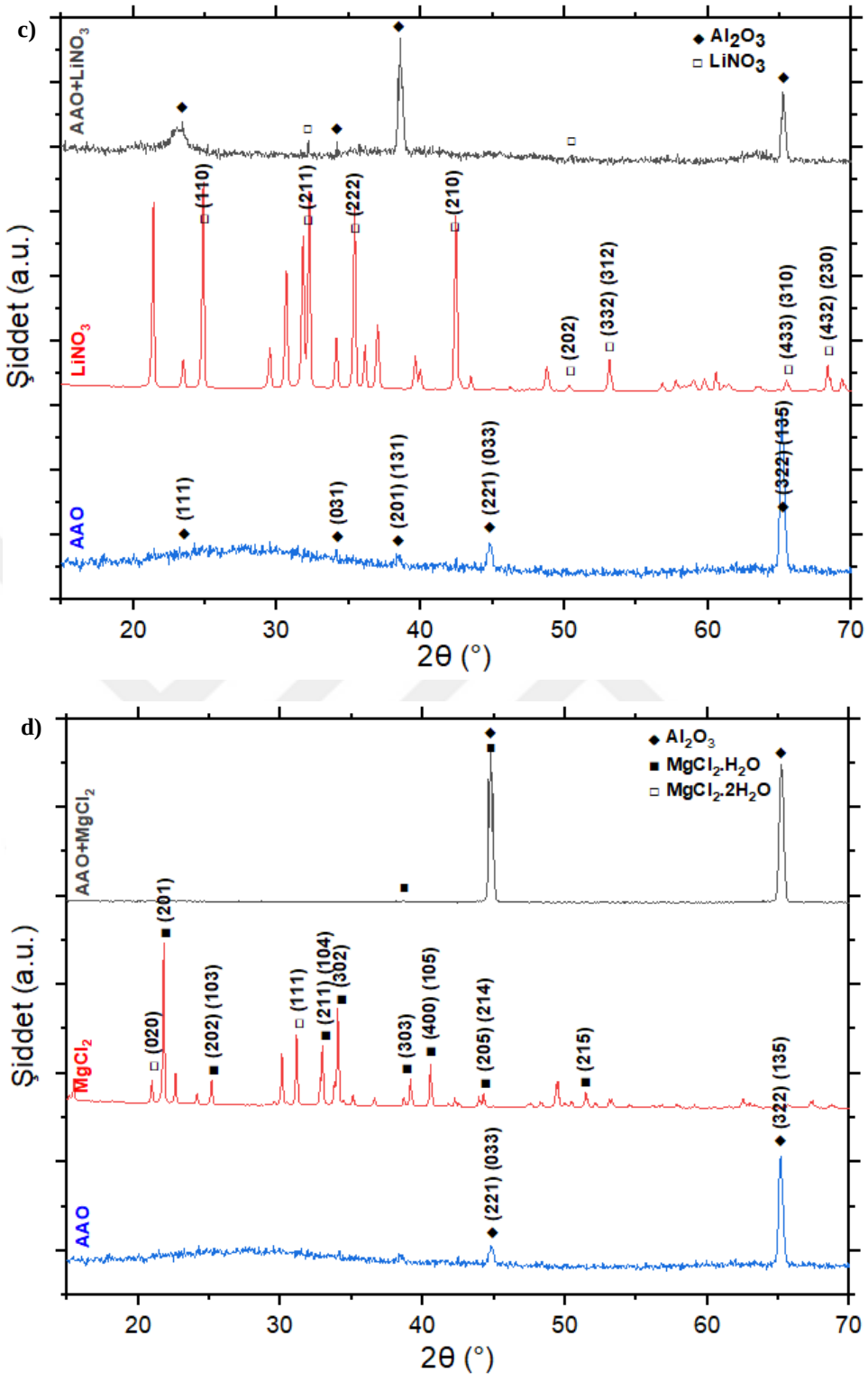
4.2.2. XRD

Sorbent tuzların konak malzemelere başarılı bir şekilde emdirildiğini doğrulamak amacıyla gerçekleştirilen XRD analizini sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmektedir. Şekil 4.4, tuz emdirilmemiş AAO plaka, sorbent tuzlar ve AAO tabanlı kompozitlerin XRD piklerini içermektedir. 44.50° (221) ve 65.40° (332)'deki pikler, AAO yapıya ait belirleyici nitelik taşımaktadır. AAO+$CaCl_2$ kompoziti için (Şekil 4.4a), 23.30° ve 38.80°; AAO+LiCl kompoziti için (Şekil 4.4b), 30.90°, 36.0°, 50.20° ve 60.20°; AAO+$LiNO_3$ kompoziti için (Şekil 4.4c), 25.0°, 32.50°, 35.50°, 42.50°, 53.0° ve 60.50°; AAO+$MgCl_2$ kompoziti için (Şekil 4.4d), 15.10°, 30.20° ve 50.40° piklerin varlığı tespit edilmiştir.

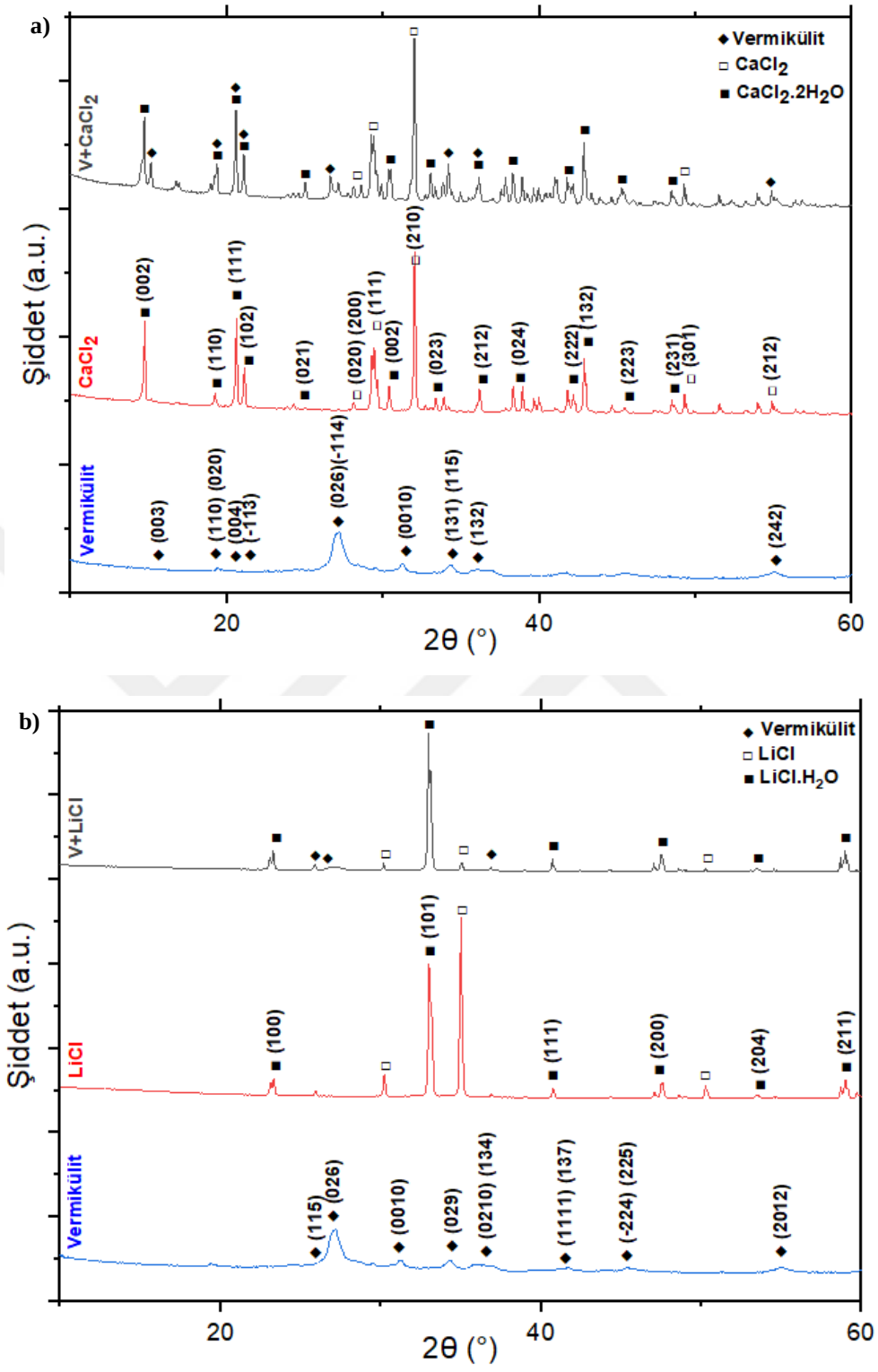
Şekil 4.5, tuz emdirilmemiş vermikülit, sorbent tuzlar ve vermikülit tabanlı kompozitlerin XRD piklerini içermektedir. 2θ değerinin yaklaşık 27° (026) ve 31° (0010)'deki pikleri vermikülit kayacını tanımlamaktadır. V+$CaCl_2$ kompoziti için (Şekil 4.5a), 14.7°, 20.54°, 29.24°, 31.97° ve 42.87°'deki pikler; V+LiCl kompoziti için (Şekil 4.5b), 23.2°, 33.2°, 35.1°, 47.7° ve 59.19°'deki pikler; V+$LiNO_3$ kompoziti için (Şekil 4.5c), 21.36°, 32.15°, 35.4° ve 42.37°'deki pikler; V+$MgCl_2$ kompoziti için (Şekil 4.5d), 15.1°, 21.75°, 30.2°, 35.1° ve 40.76°'deki pikler ilgili tuzların kristal ya da hidrat formundaki karakteristik pikleriyle çakışmaktadır.

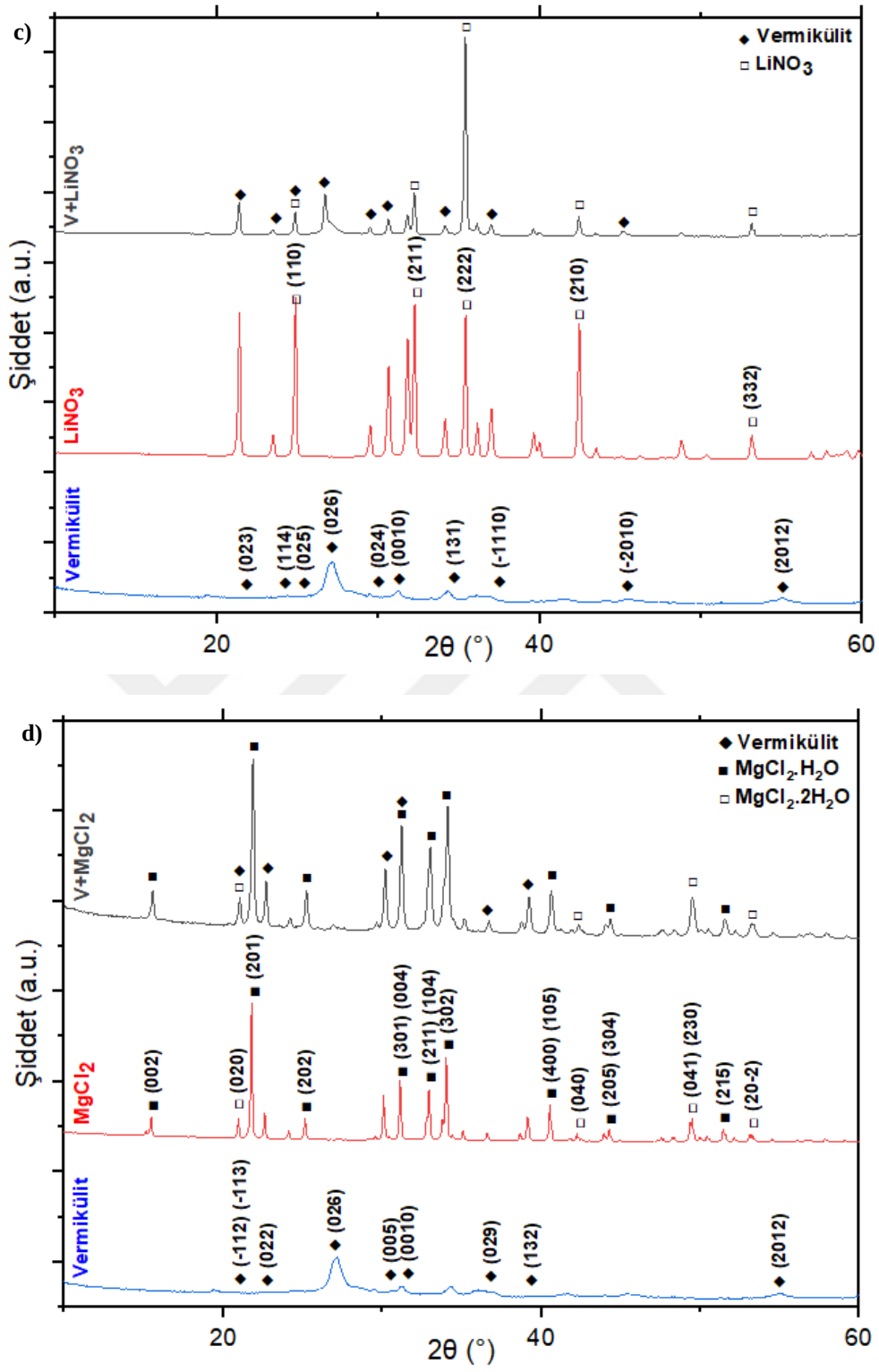

a)
AAO+CaCl2
CaCl2
AAO
Al2O3
CaCl2
CaCl2.2H2O
(110)
(110)
(102)
(111)
(122)
(211)
(204)
(243) (400)
(322) (135)
(110) (020)
(111)
(113) (200)
(221) (033)
Şiddet (a.u.)
2θ (°)
20
30
40
50
60
70


b)
AAO+LiCl
LiCl
AAO
Al2O3
LiCl.H2O
LiCl
LiCl.2H2O
(100)
(101)
(111)
(200)
(211)
(232)
(111)
(201) (131) (210)
(221) (033)
(322) (135)
Şiddet (a.u.)
2θ (°)
20
30
40
50
60
70



Şekil 4.4: AAO tabanlı kompozitlerin XRD grafikleri; a) AAO+$CaCl_2$, b) AAO+LiCl, c) AAO+$LiNO_3$, d) AAO+$MgCl_2$.

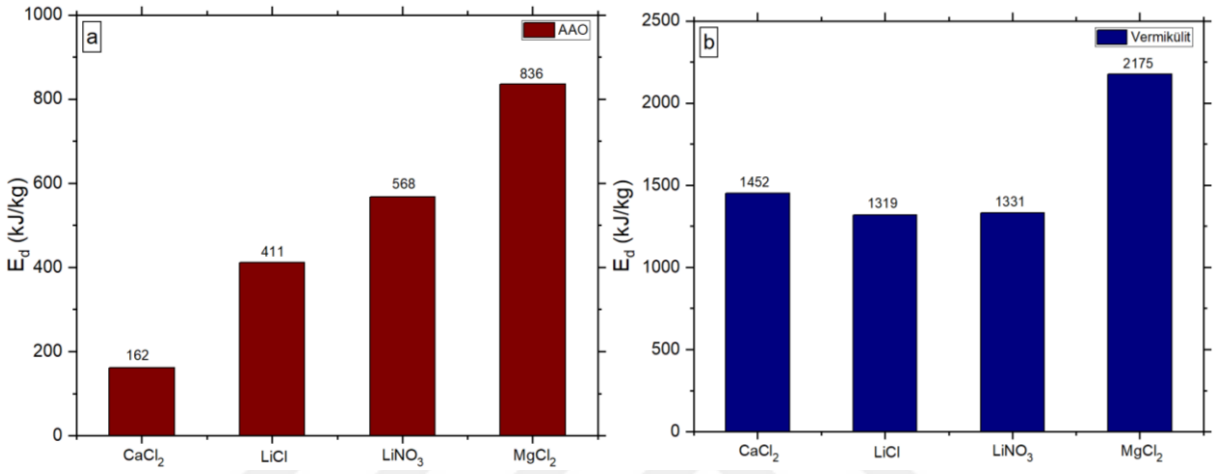

a)
Vermikülit
CaCl2
CaCl2.2H2O
V+CaCl2
CaCl2
Vermikülit
(002)
(110)
(111)
(102)
(021)
(020)
(200)
(111)
(002)
(210)
(023)
(212)
(024)
(222)
(132)
(223)
(231)
(301)
(212)
(003)
(110)
(020)
(004)
(-113)
(026)(-114)
(0010)
(131)
(115)
(132)
(242)
Şiddet (a.u.)
2θ (°)
20
40
60
b)
Vermikülit
LiCl
LiCl.H2O
V+LiCl
LiCl
Vermikülit
(100)
(101)
(111)
(200)
(204)
(211)
(115)
(026)
(0010)
(029)
(0210)
(134)
(1111)
(137)
(-224)
(225)
(2012)
Şiddet (a.u.)
2θ (°)
20
40
60



Şekil 4.5: Vermikülit tabanlı kompozitlerin XRD grafikleri; a) V+$CaCl_2$, b) V+LiCl, c) V+$LiNO_3$, d) V+$MgCl_2$.

4.2.3. DSC

Tuz emdirme deneyleri sonucunda elde edilen kompozit sorbentlerin teorik desorpsiyon enerjileri DSC analizi ile tespit edilmiştir. Ardından, desorpsiyon enerjisi değerlerinin analiz numunesinin ağırlığına oranıyla kompozitlerin enerji depolama yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.6, iki taban malzemesiyle hazırlanan kompozit sorbentlerin E_d değerlerini içermektedir.



Şekil 4.6: DSC analizi sonucunda elde edilen E_d değerleri; a) AAO tabanlı kompozitler ve b) Vermikülit tabanlı kompozitler

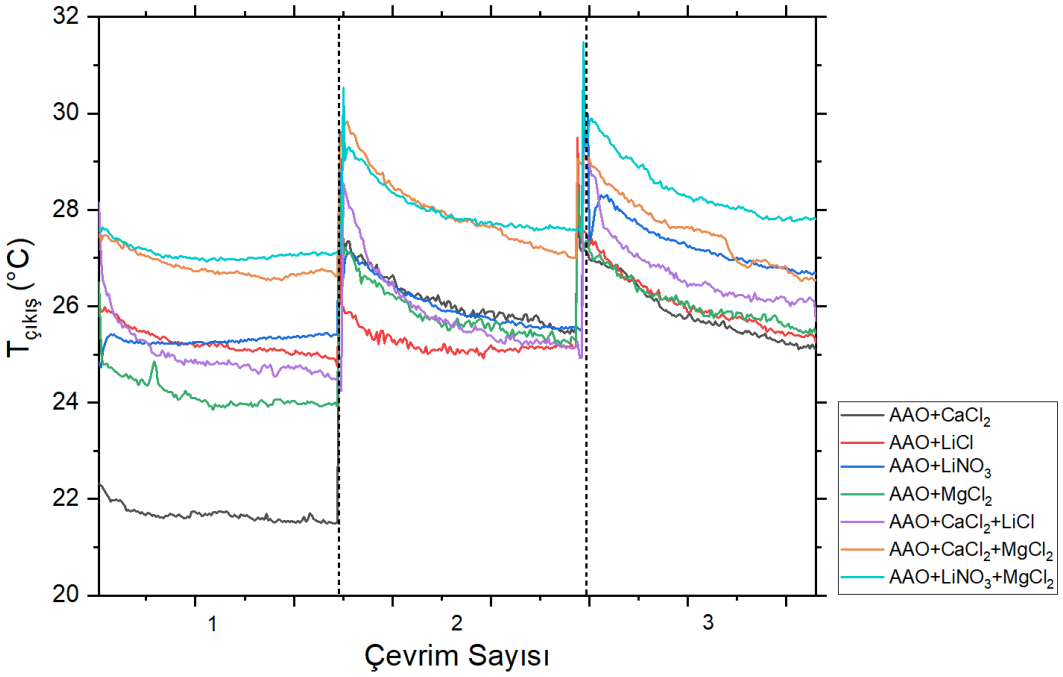
Elde edilen sayısal verilere göre, aynı süre içerisinde vermikülit tabanlı kompozitler AAO tabanlı kompozitlere göre daha fazla ısı absorbe etmiştir. Sahip olduğu yüksek gözenek hacmi nedeniyle vermikülit daha fazla tuz emme ve dolayısıyla su tutma kapasitesine sahip olması genel olarak beklenilen bir durum olup elde edilen DSC sonuçları da bu yargıyı destekler niteliktedir. Diğer yandan her matrisin kendi içerisinde değerlendirdiğimizde hem AAO hem de vermikülit tabanlı kompozitler için, enerji depolama kapasitesi en yüksek olan sorbent tuzun $MgCl_2$ olduğu görülmektedir.

4.2.4. Termokimyasal Isı Değiştirici Prototip

Çalışma kapsamında SEM ve XRD analizleri ile iki farklı taban malzemesi için de tuz emdirme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği tespit edilmiş ve DSC analizi yardımıyla bu kompozit sorbentlerin teorik enerji depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Ardından laboratuvar ortamında deneysel çalışmaların yapılabilmesi için laboratuvar ölçekli bir termokimyasal ısı değiştirici sistem (Şekil 3.6) hazırlanmış ve yukarıda üretim süreçleri tanımlanan kompozit sorbentler bu prototip sisteminde test edilmişlerdir.

- ***AAO tabanlı kompozitler***

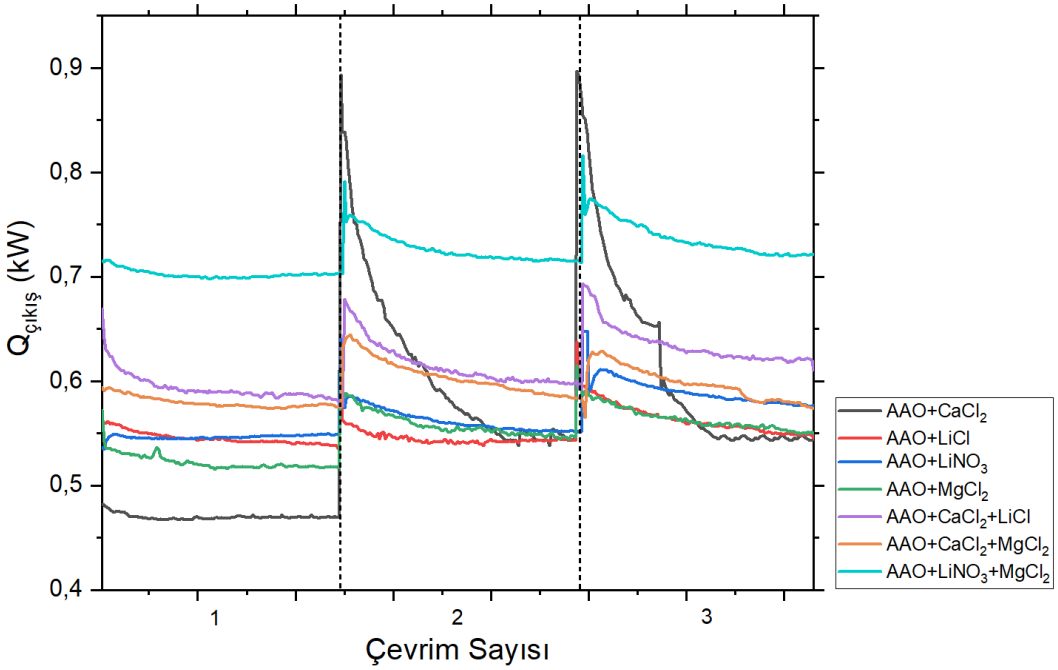
Açık çevrimli termokimyasal ısı depolama prototip deneyleri için üretilen 7 farklı AAO kompozit sorbentin deşarj çevrimleri sırasındaki sıcaklık, ısı ve enerji depolama yoğunluğu değerleri Şekil 4.7-4.9 ve Tablo 4.1'de sunulmuştur. Şekil 4.7, üç deşarj çevrimi boyunca AAO kompozitlerine ait çıkış sıcaklığı değişimini göstermektedir. Deney süresince deşarj prosesindeki giriş sıcaklığı deneyin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığında meydana gelen dalgalanmalar nedeniyle 21-24 °C civarında ölçülmüştür.



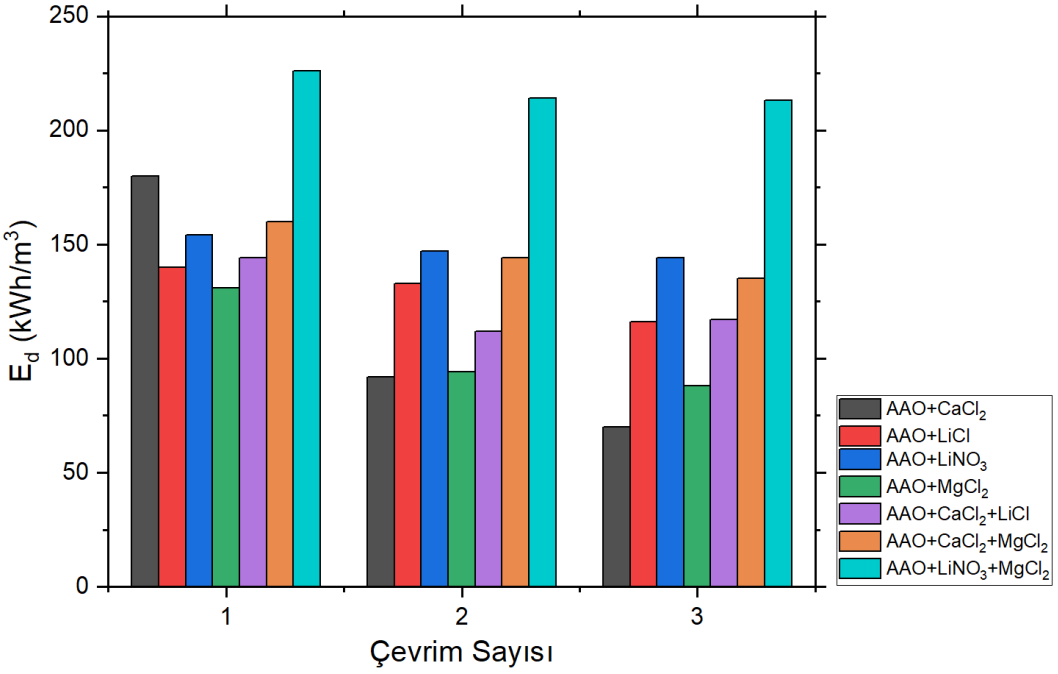
Şekil 4.7: Deşarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı ($T_{çıkış}$) değişimi.

Deşarj süresince tüm kompozitler için (AAO+$CaCl_2$ 1. çevrim hariç) çıkış sıcaklığı 24-30 °C aralığında değişim göstermiştir. İkili tuz kompozitleri, her çevrim başlangıcında en yüksek çıkış sıcaklığına sahipken; tekli tuz kompozitleri içerisinde ise AAO+$LiNO_3$ kompoziti tüm çevrimler için yüksek bir sıcaklık profili sergilemiştir.

Bağıntı (3.2) yardımıyla hesaplanan, çevrimsel döngüde yer alan üç deşarj çevrimi için AAO kompozitlerine ait ısı çıkış hızı değişimi Şekil 4.8'de verilmektedir. İkili tuz kompozitlerinin üç çevrim için de diğer kompozitlere göre daha yüksek ısı değerine sahip olduğu görülmektedir ve en yüksek ısı değeri AAO+$LiNO_3$+$MgCl_2$ ikili kompozitinde kaydedilmiştir. AAO+$CaCl_2$ kompoziti ilk çevrim için en düşük ısı çıktısına sahip olup sonraki iki çevrimde başlangıç ısı değeri yüksek olmasına rağmen hızlı bir düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 4.8: Deşarj çevrimleri sırasındaki ısı ($Q_{çıkış}$) değişimi.

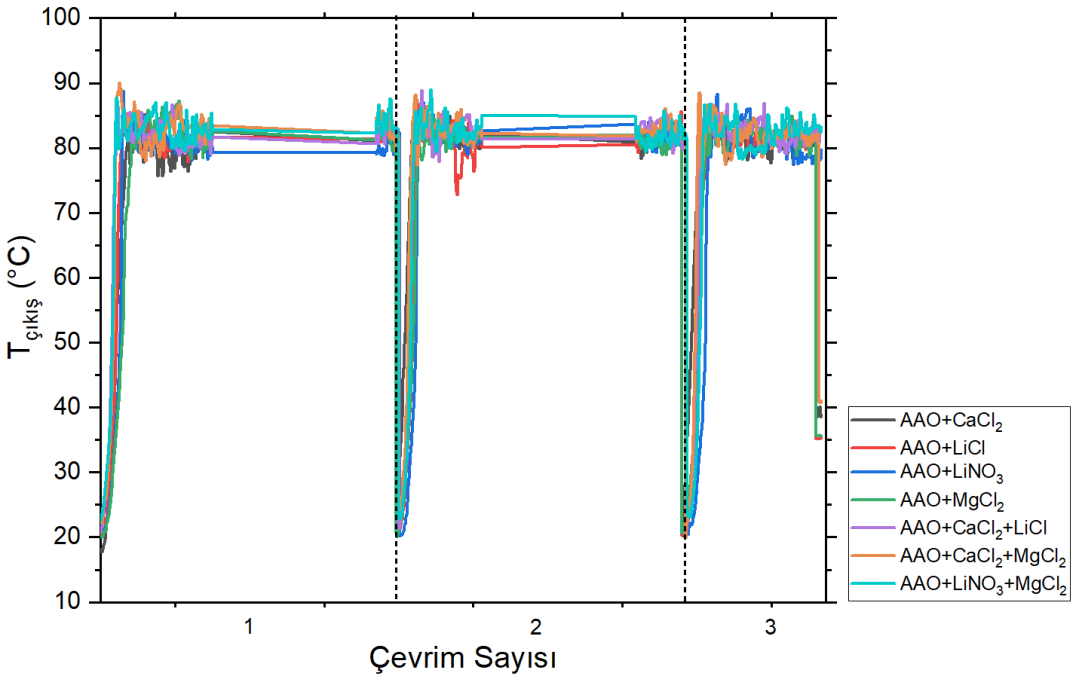


Şekil 4.9: Deşarj çevrimlerinde elde edilen enerji depolama yoğunluğu (E_d) değerleri.

Şekil 4.9, her bir kompozit için Bağıntı (3.5)'e göre hesaplanan E_d değerlerini göstermektedir. Deşarj sırasında her bir kompozit sorbent için elde edilen toplam ısıl enerji çıktısı (E_{toplam}) Tablo 4.1'de verilmektedir. İlk çevrim için sırasıyla AAO+$LiNO_3$+$MgCl_2$ ve AAO+$CaCl_2$ kompozitleri en yüksek değere sahiptir. Sonraki çevrimlerde AAO+$LiNO_3$+$MgCl_2$ kompoziti için yeniden en yüksek E_d değerine sahip olması tekrar eden çevrimler sırasındaki kararlılığını

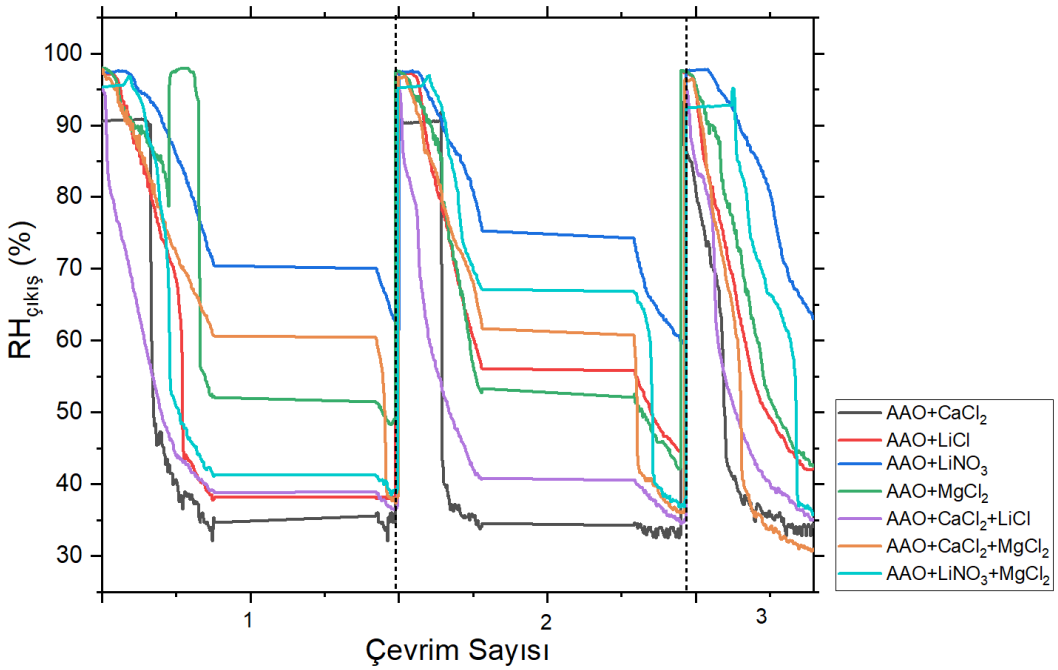
ortaya koyarken; AAO+$CaCl_2$ kompozitinde meydana gelen ani düşüş çevrimsel ömrünün düşük olduğunu göstermektedir. Tekil tuz kompozitleri içerisinde en iyi çevrimsel kararlılığa sahip olan kompozit AAO+$LiNO_3$'tür.

Deneyler için üretilen 7 farklı AAO kompoziti için şarj çevrimleri sırasındaki sıcaklık bağıl nem değerleri Şekil 4.10-11 ve Tablo 4.2'de verilmektedir. Şekil 4.10, üç şarj çevrimi boyunca AAO kompozitlerine ait çıkış sıcaklığı değişimini göstermektedir. Giriş sıcaklığı literatürdeki düşük sıcaklık uygulamaları incelenerek 80-85 °C olarak belirlenmiş [15,37] ve deney süresince bu aralıkta sabit tutulmuştur. Tüm kompozit numuneler için çıkış sıcaklığının her bir çevrimin başlangıcında hızlı bir şekilde artış gösterdiği ve ardından 78-82,5 °C aralığında sabitlendiği görülmektedir. Şarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı, deşarj çevrimlerinde nem absorbe eden kompozit sorbentin nemini desorbe ederek kuru hale geldiğinin göstergesidir.



Şekil 4.10: Şarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı ($T_{çıkış}$) değişimi.

Şekil 4.11, üç şarj çevrimi boyunca AAO kompozitlerine ait bağıl nem değişimini göstermektedir. Bağıl nem değerinin tüm kompozitler için %97-34 arasında değişim gösterdiği görülmektedir. Ayrıca her çevrimin başlangıcında bağıl nemin yüksek olduğu görülmektedir. Bu duruma, çevrimler sırasında numunenin yüksek miktarda nem absorbe ettiği deşarj prosesinin hemen ardından şarj prosesinin başlaması nedeniyle numuneden uzaklaşan nem miktarının fazla olması neden olmaktadır.



Şekil 4.11: Şarj çevrimleri sırasındaki bağıl nem ($RH_{çıkış}$) değişimi.

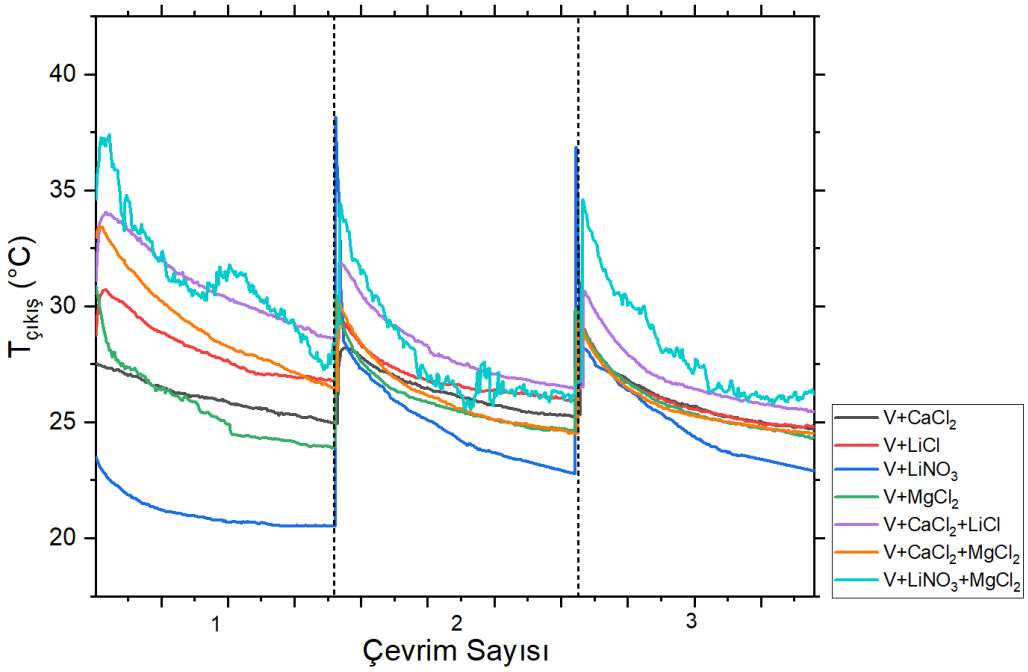
- ***Vermikülit tabanlı kompozitler***

Açık çevrimli termokimyasal ısı depolama prototip deneylerinde vermikülit tabanlı 7 farklı kompozit sorbentin deşarj çevrimleri sırasında elde edilen sıcaklık, ısı ve enerji depolama yoğunluğu değerleri Şekil 4.12-4.14 ve Tablo 4.3'te sunulmuştur. Şekil 4.12, üç deşarj çevrimi boyunca vermikülit kompozitlerine ait çıkış sıcaklığı değişimi görülmektedir ve deşarj prosesindeki giriş sıcaklığı deneyin gerçekleştirildiği ortam sıcaklığında meydana gelen dalgalanmalar nedeniyle 18-22 °C civarında ölçülmüştür.

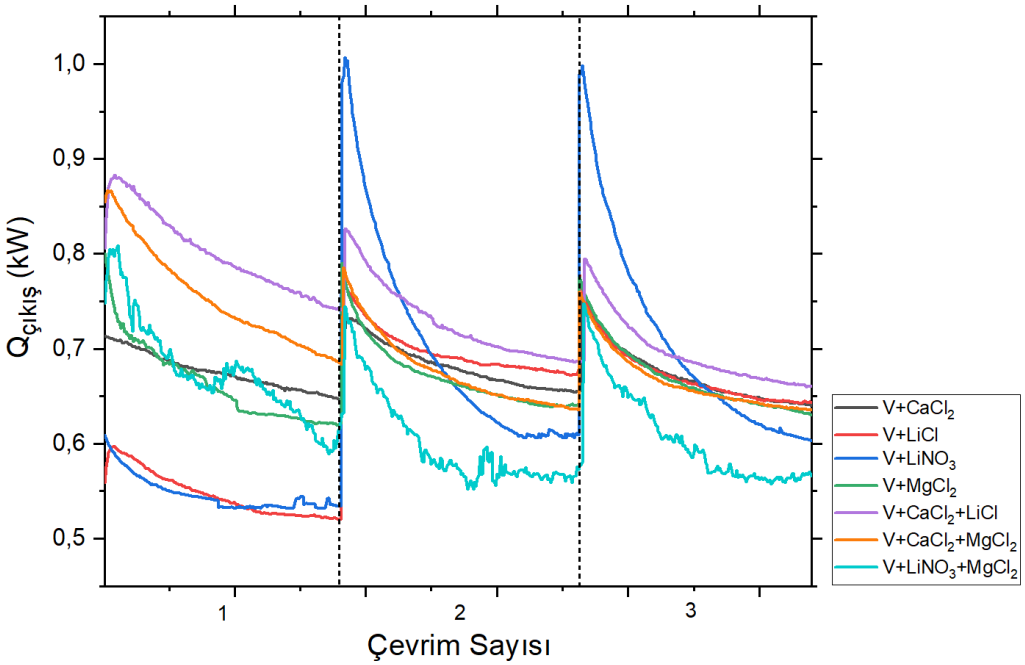
Deşarj süresince tüm kompozitler için (AAO+$LiNO_3$ 1. çevrim hariç) çıkış sıcaklığı 37-25 °C aralığında değişim göstermiştir. İkili tuz kompozitlerinin ilk çevrimin başlangıcında en yüksek çıkış sıcaklığına sahip olduğu ve devam eden çevrimler boyunca diğer kompozitlere göre daha yüksek bir sıcaklık profili çizdiği görülmektedir. Diğer çevrimlerde ise en yüksek çıkış sıcaklığına V+$LiNO_3$ sahip olmasına rağmen, sıcaklıkta meydana gelen ani düşüş nedeniyle diğer kompozitlerden daha düşük bir sıcaklık profili çizmiştir.

Bağıntı (3.2) yardımıyla hesaplanan, çevrimsel döngüde yer alan üç deşarj çevrimi için vermikülit kompozitlerine ait ısı çıkış hızı değişimi Şekil 4.13'te verilmektedir. İlk çevrim için ikili tuz emdirilmiş kompozitlerin daha yüksek ısı değerine sahip olduğu görülmektedir ve en yüksek ısı değeri V+$CaCl_2$+LiCl ikili kompozitine aittir. V+$LiNO_3$ kompoziti ilk çevrim için V+LiCl ile birlikte en düşük ısı çıktısına sahip olup sonraki iki çevrimde başlangıç ısı değeri

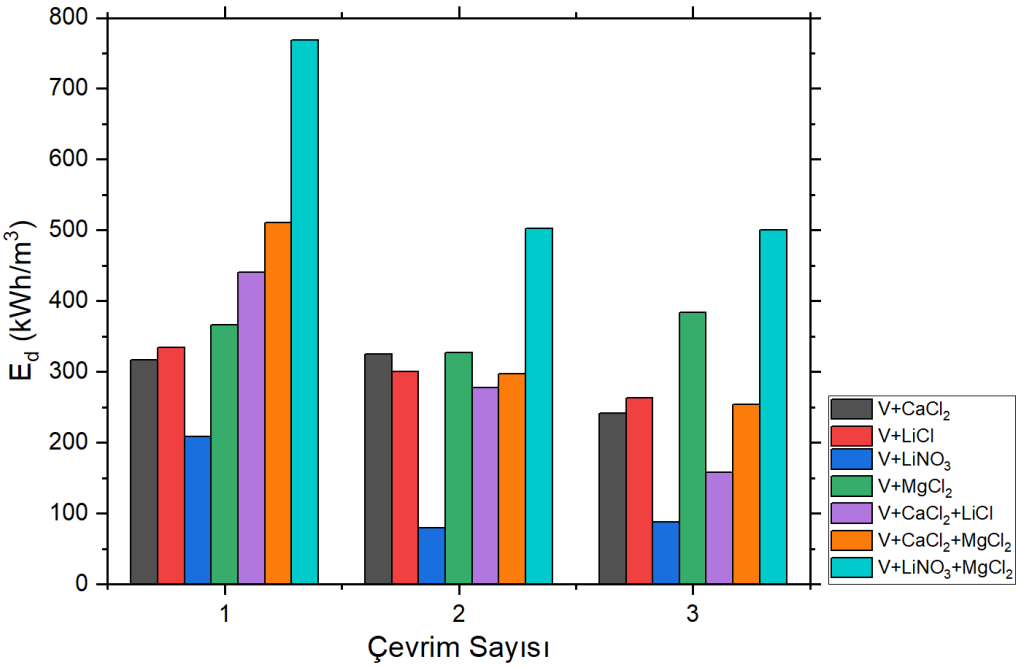
yüksek olmasına rağmen hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Son iki çevrim için V+$LiNO_3$+$MgCl_2$ kompoziti, tüm kompozitler içerisinde en düşük ısı değerine sahipken diğer ikili tuz emdirilmiş kompozit sorbentlerde ise ilk çevrimde elde edilen yüksek ısı çıktısı değerlerinin ikinci ve üçüncü deşarj süresince de korunduğu görülmüştür.



Şekil 4.12: Deşarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı ($T_{çıkış}$) değişimi.



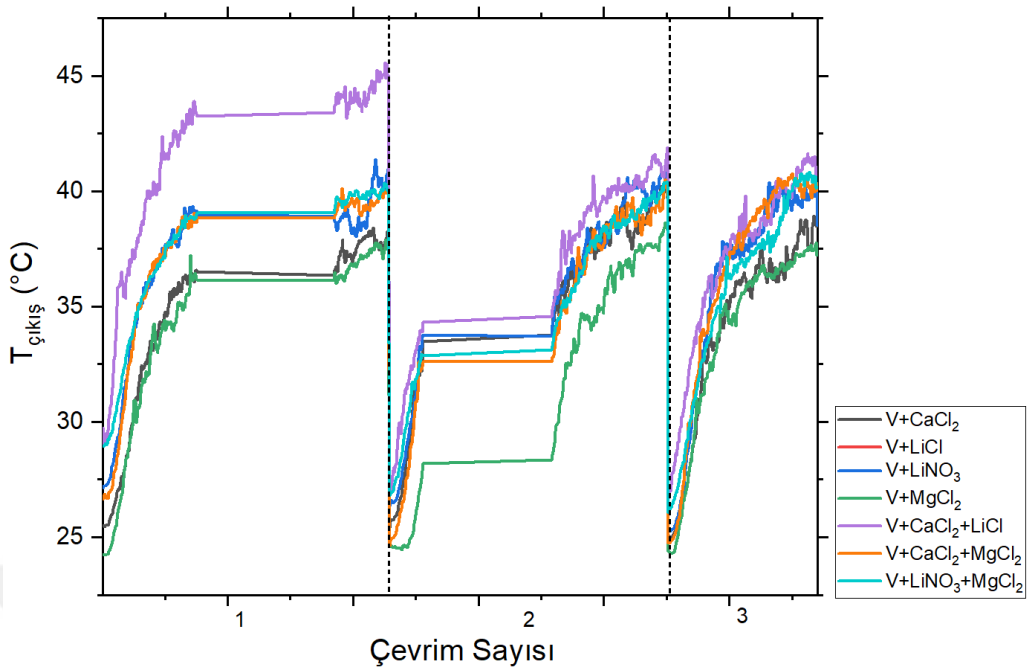
Şekil 4.13: Deşarj çevrimleri sırasındaki ısı ($Q_{çıkış}$) değişimi.



Şekil 4.14: Deşarj çevrimlerinde elde edilen enerji depolama yoğunluğu (E_d) değerleri.

Her bir kompozit için Bağıntı (3.5)'e göre hesaplanan E_d değerleri Şekil 4.14'te gösterilmektedir. Deşarj sırasında her bir kompozit sorbent için elde edilen toplam ısıl enerji çıktısı (E_{toplam}) Tablo 4.3'te verilmektedir. İlk çevrim için sırasıyla V+$LiNO_3$+$MgCl_2$, V+$CaCl_2$+$MgCl_2$ ve V+$CaCl_2$+LiCl ikili kompozitleri en yüksek değere sahiptir. Sonraki çevrimlerde V+$LiNO_3$+$MgCl_2$ kompozitinin yeniden en yüksek E_d değerine sahip olması tekrar eden çevrimler sırasındaki kararlılığını ortaya koyarken diğer ikili tuz emdirilmiş kompozitlerin aynı kararlılığa sahip olmadığı gözlenmiştir. Tekil tuz kompozitleri içerisinde tüm çevrimler için en yüksek E_d değerine ve çevrimsel kararlılığa sahip olan kompozit ise V+$MgCl_2$'dir.

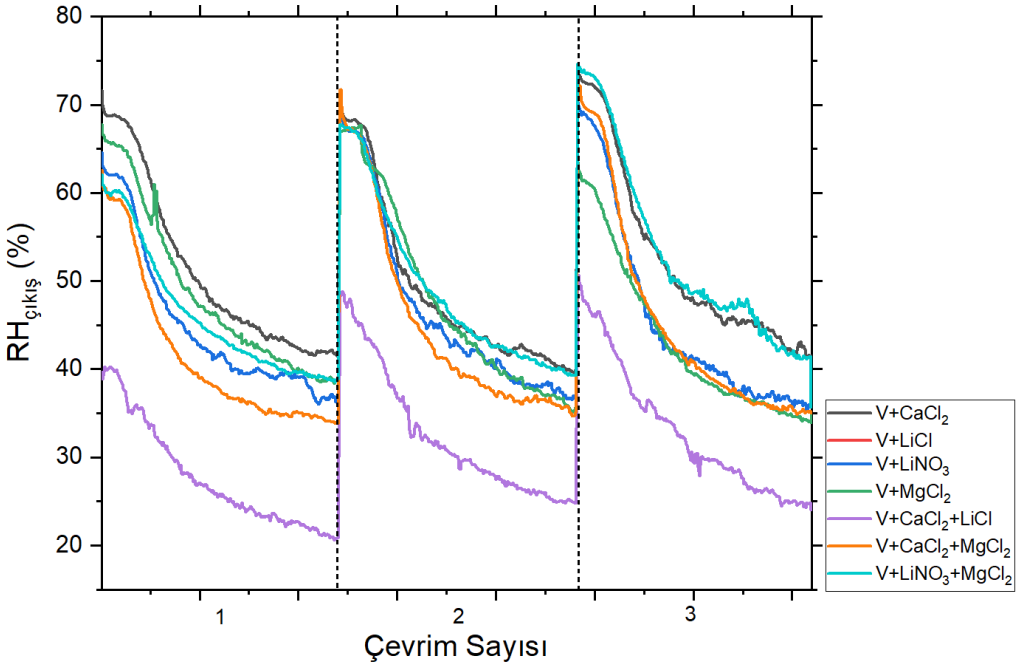
Deneyler için üretilen 7 farklı vermikülit tabanlı kompozit sorbent için şarj çevrimleri sırasındaki sıcaklık ve bağıl nem değerleri Şekil 4.15-16 ve Tablo 4.4'te sunulmuştur. Şekil 4.15, çevrimsel döngü içinde bulunan üç şarj prosesi boyunca vermikülit tabanlı kompozitlere ait çıkış sıcaklığı değişimini göstermektedir. Giriş sıcaklığı literatürdeki düşük sıcaklık uygulamaları incelenerek 80-85 °C olarak belirlenmiş [15,37] ve deney süresince bu aralıkta sabit tutulmuştur.



Şekil 4.15: Şarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı ($T_{çıkış}$) değişimi.

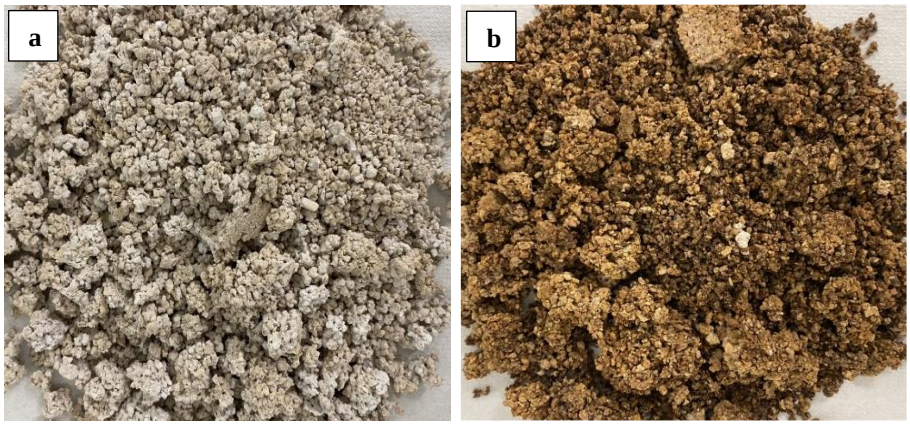
Şarj çevrimleri sırasındaki çıkış sıcaklığı, deşarj çevrimlerinde nem absorbe eden kompozit numunenin nemini desorbe ederek kuru hale geldiğinin göstergesidir. Tüm kompozit numuneler için, çıkış sıcaklığının her bir çevrimin başlangıcında hızlı bir şekilde artış gösterdiği görülmektedir. İlk çevrimde en yüksek çıkış sıcaklığı V+$CaCl_2$+LiCl ikili tuz kompozitinde ve en düşük çıkış sıcaklığı ise V+$CaCl_2$ ve V+$MgCl_2$ tekli tuz kompozitlerinde gözlenmiştir. Son iki çevrim için çıkış sıcaklığında ilk çevrime göre düşüş meydana gelmiş ve sıcaklık 35-40 °C aralığında sabitlenmiştir.

Şekil 4.16, üç şarj çevrimi boyunca vermikülit tabanlı kompozitlere ait bağıl nem değişimini göstermektedir. Bağıl nem değerinin tüm kompozitler için (V+$CaCl_2$+LiCl hariç) %75-35 arasında değişim gösterdiği görülmektedir. Her çevrimin başında bağıl nemin yüksek olmasının nedeni, çevrimler sırasında numunenin yüksek miktarda nem absorbe ettiği deşarj prosesinin hemen ardından şarj prosesinin başlaması nedeniyle numuneden uzaklaşan nem miktarının fazla olmasıdır.



Şekil 4.16: Şarj çevrimleri sırasındaki bağıl nem ($RH_{çıkış}$) değişimi.

Şekil 4.17, vermikülit tabanlı kompozitin termokimyasal ısı değiştirici prototip sistemde deney gerçekleştirilmeden önceki ve sonraki görünümü verilmektedir. Kompozit numune yapısal dayanımını korumuştur fakat bazı numunelerde tekrar eden döngüler sırasında aşırı nemlenme ve nemi yapıdan yeterince uzaklaştıramamanın bir sonucu olarak çamurlaşma meydana gelmiştir.



Şekil 4.17: Termokimyasal ısı değiştirici prototip sistemde (a) deney öncesi ve (b) deney sonrası vermikülit tabanlı kompozit numunenin görünümü.

Tablo 4.1: AAO tabanlı kompozitler için deşarj prosesi sonuçları.

Numune	Çevrim sayısı	$\Delta T_{ortalama}$ (°C)	$\Delta RH_{ortalama}$ (%)	$\dot{Q}$ (kW)	E_{toplam} (kWh)	E_d (kWh/m^3)
AAO+$CaCl_2$	1	2,71	28,57	0,058	0,0198	180
	2	1,39	28,08	0,030	0,0101	92
	3	1,06	25,33	0,023	0,0077	70
AAO+LiCl	1	2,09	19,03	0,045	0,0153	140
	2	2,00	17,71	0,043	0,0145	133
	3	1,75	18,77	0,037	0,0128	116
AAO+$LiNO_3$	1	2,31	18,05	0,050	0,0169	154
	2	2,17	19,31	0,046	0,0161	147
	3	2,11	18,51	0,045	0,0158	144
AAO+$MgCl_2$	1	1,96	19,05	0,042	0,0143	131
	2	1,51	20,42	0,032	0,0109	99
	3	1,32	20,31	0,028	0,0096	88
AAO+$CaCl_2$+LiCl	1	1,77	26,97	0,046	0,0158	144
	2	1,41	27,56	0,036	0,0123	112
	3	1,47	27,77	0,038	0,0129	118
AAO+$CaCl_2$+$MgCl_2$	1	2,39	20,85	0,051	0,0176	160
	2	2,11	21,61	0,045	0,0158	144
	3	2,01	20,42	0,043	0,0148	135
AAO+$LiNO_3$+$MgCl_2$	1	2,78	25,87	0,072	0,0248	226
	2	2,67	26,90	0,069	0,0235	214
	3	2,67	27,21	0,069	0,0234	213

Tablo 4.2: AAO tabanlı kompozitler için şarj prosesi sonuçları.

Numune	Çevrim sayısı	$\Delta T_{ortalama}$ (°C)	$\Delta RH_{ortalama}$ (%)	$\dot{Q}$ (kW)	E_{toplam} (kWh)
AAO+$CaCl_2$	1	44,24	46,40	0,955	0,475
	2	45,97	46,39	0,992	0,496
	3	43,54	41,21	0,940	0,470
AAO+LiCl	1	44,94	51,43	0,970	0,482
	2	46,48	53,10	1,003	0,502
	3	45,49	47,81	0,982	0,491
AAO+$LiNO_3$	1	48,36	66,36	1,044	0,534
	2	50,30	64,33	1,086	0,549
	3	48,67	66,06	1,051	0,528
AAO+$MgCl_2$	1	46,48	60,71	1,004	0,499
	2	44,99	49,81	0,971	0,486
	3	45,33	50,31	0,979	0,489
AAO+$CaCl_2$+LiCl	1	45,37	38,07	0,833	0,421
	2	45,30	36,24	0,832	0,425
	3	45,55	37,82	0,836	0,422
AAO+$CaCl_2$+$MgCl_2$	1	50,04	54,15	1,026	0,521
	2	48,58	49,24	0,996	0,501
	3	45,52	37,53	0,934	0,464
AAO+$LiNO_3$+$MgCl_2$	1	46,22	49,89	0,848	0,429
	2	47,61	54,38	0,874	0,446
	3	48,27	55,01	0,886	0,448

Tablo 4.3: Vermikülit tabanlı kompozitler için deşarj prosesi sonuçları.

Numune	Çevrim sayısı	$\Delta T_{ortalama}$ (°C)	$\Delta RH_{ortalama}$ (%)	$\dot{Q}$ (kW)	E_{toplam} (kWh)	E_d (kWh/m^3)
V+$CaCl_2$	1	4,83	24,85	0,125	0,0633	317
	2	4,97	25,07	0,129	0,0651	326
	3	3,66	20,51	0,095	0,0484	242
V+LiCl	1	6,83	32,25	0,133	0,0668	334
	2	4,60	24,33	0,119	0,0599	300
	3	4,01	22,26	0,104	0,0526	263
V+$LiNO_3$	1	3,82	34,26	0,098	0,0417	209
	2	1,57	29,09	0,041	0,0161	81
	3	1,23	28,03	0,032	0,0176	88
V+$MgCl_2$	1	5,62	29,03	0,146	0,0732	366
	2	5,64	30,75	0,146	0,0653	327
	3	5,76	32,86	0,149	0,0767	384
V+$CaCl_2$+LiCl	1	8,02	38,07	0,173	0,0881	441
	2	5,09	28,94	0,110	0,0557	279
	3	2,90	18,06	0,063	0,0316	158
V+$CaCl_2$+$MgCl_2$	1	4,84	24,71	0,125	0,0637	319
	2	3,82	22,29	0,099	0,0503	252
	3	3,32	19,44	0,086	0,0435	218
V+$LiNO_3$+$MgCl_2$	1	13,99	56,25	0,302	0,154	768
	2	9,24	43,90	0,199	0,101	503
	3	9,17	43,82	0,198	0,101	501

Tablo 4.4: Vermikülit tabanlı kompozitler için şarj prosesi sonuçları.

Numune	Çevrim sayısı	$\Delta T_{ortalama}$ (°C)	$\Delta RH_{ortalama}$ (%)	$\dot{Q}$ (kW)	E_{toplam} (kWh)
V+$CaCl_2$	1	40,76	39,45	1,029	0,689
	2	40,95	39,41	1,009	0,675
	3	40,52	40,66	1,047	0,703
V+LiCl	1	42,31	36,35	1,040	0,697
	2	42,28	38,08	1,096	0,700
	3	42,09	37,37	1,091	0,709
V+$LiNO_3$	1	42,31	36,35	1,040	0,697
	2	42,28	38,08	1,096	0,700
	3	42,09	37,37	1,091	0,709
V+$MgCl_2$	1	42,87	41,49	1,111	0,706
	2	44,10	39,67	1,143	0,663
	3	43,51	37,43	1,127	0,723
V+$CaCl_2$+LiCl	1	41,44	34,01	1,074	0,683
	2	43,03	37,93	1,098	0,713
	3	42,37	40,99	1,080	0,714
V+$CaCl_2$+$MgCl_2$	1	42,74	34,31	1,107	0,705
	2	42,69	37,50	1,106	0,707
	3	42,63	37,81	1,109	0,718
V+$LiNO_3$+$MgCl_2$	1	38,30	22,36	0,993	0,637
	2	43,09	27,79	1,117	0,738
	3	44,42	28,95	1,151	0,770

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada, termokimyasal ısı depolama için kullanılmak üzere; farklı gözenek boyutlarına sahip, biri laboratuvar koşullarında üretilen (AAO) diğeri ise doğal kayaç olan (vermikülit) iki taban malzemesine 4 farklı sorpsiyon malzemesi ($CaCl_2$, LiCl, $LiNO_3$, $MgCl_2$) ve bu sorpsiyon malzemelerinin ikili kombinasyonlarının emdirilmesi sonucunda ısı depolama özelliğine sahip kompozit sorbent üretimi gerçekleştirilmiştir. İki adımlı anodizasyon işlemi sonucunda üretilen AAO şablonların ısı depolama amacıyla taban malzemesi olarak kullanımı oldukça yeni olmakla birlikte, yeni nesil depolama malzemeleri arayışı, laboratuvar koşullarında üretilen gözenekli yapıların taban malzemesi olarak araştırılmasına olanak sağlamaktadır. Diğer bir taban malzemesi olan vermikülit, geniş gözenek hacmine sahip düşük maliyetli bir kayaç olması nedeniyle araştırmalarda yaygın olarak kullanılan bir konak malzemedir. Sorpsiyon malzemeleri ise literatürde daha önce incelenmiş ve ısı depolama özelliği açısından başarılı sonuçlar elde edilmiş sorbent tuzlar arasından seçilmiştir.

Düşük sıcaklıktaki atık ısının depolanması için üretilen kompozit sorbentlerin ısı depolama sırasındaki davranışları, DSC ve termokimyasal ısı değiştirici prototip sistem ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda incelenmiştir. DSC analizine göre, çalışma kapsamında AAO tabanlı kompozitler için 836,198 ($MgCl_2$), 567,815 ($LiNO_3$), 411,09 (LiCl) ve 161,686 ($CaCl_2$) kJ/kg E_d değeri elde edilmiştir. Literatürde ısı depolama için AAO tabanlı kompozitlere ait deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bir E_d değeri bildirilmemiştir fakat DSC analizi sonucunda elde edilen E_d değerleriyle karşılaştırıldığında AAO+$CaCl_2$ kompozitinde literatür verilerine göre daha düşük, diğer kompozitlerde ise daha yüksek değerlere ulaşıldığı görülmektedir [38]. Oluşan bu fark, taban malzemesinin sahip olduğu gözenek çapı ve boyutlarından dolayı emdirilen sorbent tuz miktarının da değişkenlik göstermesinden kaynaklı olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir. Prototip sistemde gerçekleştirilen deneylere göre ise AAO tabanlı kompozitler için ilk çevrimde elde edilen E_d değerleri 180 ($CaCl_2$), 154 ($LiNO_3$), 140 (LiCl) ve 131 ($MgCl_2$) kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır. Çalışma kapsamında DSC analizi ile elde edilen teorik değerlerle karşılaştırıldığında ısı depolama sırasında en başarılı tuzun farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu durumun, deneyin gerçekleştirildiği ortam koşulları,

prototip sistemin tasarımı ve kompozit numunelerin sisteme yerleştirilme biçimlerinden kaynaklı olarak ortaya çıkabileceği düşünülmektedir.

DSC analizine göre, çalışma kapsamında vermikülit tabanlı kompozitler için ise 2175.34 ($MgCl_2$), 1451.53 ($CaCl_2$), 1331.15 ($LiNO_3$) ve 1318.68 (LiCl) kJ/kg E_d değeri elde edilmiştir. Jarimi ve ark. [65], V+LiCl (1147,5 kJ/kg), V+$CaCl_2$ (870,1 kJ/kg) ve V+$MgCl_2$ (696,4 kJ/kg) kompozitleri için E_d değerlerini elde ederken; bir başka çalışmada ise Zhang ve ark [66]. V+LiCl kompoziti için 171,61 kWh/m^3, Casey ve ark. [39], V+$CaCl_2$ ve V+$LiNO_3$ kompozitleri için sırasıyla 364,3 ve 286,84 kJ/kg E_d değerine ulaşmışlardır. Bu değerler, çalışma kapsamında elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında, birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu farkın oluşmasındaki en önemli nedenlerden biri, taban malzemesi olarak kullanılan vermikülitin sahip olduğu gözenek çaplarının farklılık gösterebilmesi ve buna bağlı olarak da tuz emme kapasitesinde değişkenlik meydana gelebilmesidir.

Prototip sistemde gerçekleştirilen deneylere göre ise vermikülit tabanlı kompozitler için ilk çevrimde elde edilen E_d değerleri 366 ($MgCl_2$), 334 (LiCl), 317 ($CaCl_2$) ve 209 ($LiNO_3$) kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır. Literatürde, konak matris olarak vermikülitin kullanıldığı V+$MgCl_2$ kompozitlerine ait çalışmalar mevcuttur fakat bu kompozitlerle ilgili deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen herhangi bir E_d değeri bildirilmemiştir [47,65,67]. Buna karşılık literatürde, farklı konak matrisler kullanılarak sentezlenen kompozit sorbentlere ait E_d değerlerine ulaşmak mümkündür. Xu ve ark. [68], zeolit-$MgCl_2$ kompoziti için 1368 kJ/kg; Posern ve ark. [63] atapulgit+$MgCl_2$+$MgSO_4$ ikili tuz emdirilmiş kompozit sorbent için 1590 kJ/kg E_d değeri elde etmişlerdir. Literatürde farklı tasarımlara sahip termokimyasal ısı depolama sistemlerinden, V+LiCl kompoziti için 253 kWh/m^3 [50], V+$CaCl_2$ kompoziti için 186,9 kWh/m^3 [64], 290 kWh/m^3 [69] ve V+$LiNO_3$ kompoziti için 900 kJ/kg [70] E_d değerleri elde edilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen E_d değerleriyle karşılaştırıldığında, değerler arasında farklılık olduğu görülmektedir. Bu farklılığın, prototip sistem tasarımları, kompozit numunenin prototip sisteme yerleştirilme biçimi ve deneyin gerçekleştirildiği ortam koşullarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada üretilen AAO ve vermikülit tabanlı kompozitlerin gerek yapılan analizler gerekse laboratuvar ölçekli deneyler sonucunda atık ısının depolanması amacıyla kullanılabilir nitelikte olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda vermikülit daha iyi sonuçlara sahip olmasına rağmen çalışmanın asıl amacı, yeni bir depolama malzemesinin deneysel koşullardaki

performansını incelenmesi olmakla birlikte; deneysel sistemin çalışabilir durumda olduğunu test etmek amacıyla vermikülit kayacı ile hazırlanan kompozitlerden yararlanılmıştır. Literatürde ısı depolama için konak malzeme olarak kullanılmak üzere gözenekli malzeme arayışı son yıllarda artış göstermiştir [64,71–73]. Bu tez çalışması kapsamında prototip sistemde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar da AAO tabanlı kompozitlerin ısı depolama amacıyla kullanıma uygun olduğunu göstermektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 4 farklı sorpsiyon malzemesi ($CaCl_2$, LiCl, $LiNO_3$, $MgCl_2$) ve farklı gözenek çaplarına sahip olan AAO ve vermikülit konak matrisleri ile kompozit sorbent üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında taban malzemelerinden biri olan AAO şablonların üretimi gerçekleştirilmiştir. Ardından tuz emdirme deneyleri ile AAO ve vermikülit tabanlı kompozit sorbentler üretilmiştir. İkinci aşamada ise kompozit sorbentlerin karakterizasyonu ve laboratuvar ölçekli deneyler ile ısı depolama sırasındaki davranışları incelenmiştir. Düşük sıcaklıktaki atık ısının depolanması amacıyla üretilen kompozit sorbentler için gerçekleştirilen analizler ve laboratuvar ölçekli deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

- İki adımlı anodizasyon prosesi sonucunda elde edilen AAO şablonlar FESEM ile karakterize edilerek, yapının düzenli hekzagonal gözeneklere ve uygulanan proses parametrelerine göre beklenen gözenek çapı (90±5 nm) ile nanotüp boyutuna (8 μm) sahip olduğu tespit edilmiştir. Gözeneklerin sahip olduğu çap ve boyutların proses parametreleriyle kontrol edilmesi sayesinde taban malzemesi olarak kullanılmak üzere neredeyse birbirine eş gözenekliliğe sahip AAO şablonlar elde edilmiştir.

- Tuz emdirme işlemi sonrasında kompozit sorbentlerin gözeneklerindeki tuzun varlığı FESEM ve XRD analizleri ile kanıtlanmıştır. FESEM görüntüleri incelendiğinde, genel itibariyle hem AAO hem de vermikülit tabanlı kompozitler için ilgili sorpsiyon malzemelerinin yapıdaki boşluklara tutunarak gözenekleri doldurduğu tespit edilmiştir. XRD sonuçlarına göre ise kompozit sorbentlere ait eğrilerde sorpsiyon malzemesine ait karakteristik piklerin varlığı tuz emdirme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Bu durum tuz emdirme öncesi ve sonrası ağırlık değişimleriyle de desteklenmektedir.

- Kompozit sorbentlerin sahip olduğu teorik enerji depolama yoğunluğu değerleri DSC analizi ile tespit edilmiştir. Tüm kompozit sorbentler içerisinde en iyi sonuçlara sahip olan sorpsiyon malzemesinin $MgCl_2$ olduğu görülmüştür. Vermikülit, yüksek gözenek hacmine sahip olması nedeniyle daha yüksek E_d değerlerine ulaşmış olmasına rağmen,

değerler karşılaştırıldığında AAO için elde edilen sonuçların da umut vaat edici olduğu görülmüştür.

- Laboratuvar ölçekli termokimyasal ısı değiştirici prototip sistem ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda kompozit sorbentlerin ısı depolama davranışları incelenmiştir. AAO tabanlı kompozitlere ait deneysel sonuçlar incelendiğinde, ilk çevrimler sonunda en iyi performans AAO+$LiNO_3$+$MgCl_2$ ve AAO+$CaCl_2$ kompozitlerine aitken, sonraki çevrimlerde AAO+$CaCl_2$ kompoziti kararlılığını koruyamamıştır. Tüm çevrimler için en iyi kararlılığa sahip kompozitler ise AAO+$LiNO_3$+$MgCl_2$, AAO+$CaCl_2$+$MgCl_2$ ve AAO+$LiNO_3$'tür. Vermikülit tabanlı kompozitlere ait deneysel sonuçlar incelendiğinde, ilk çevrimler sonunda en iyi performans V+$LiNO_3$+$MgCl_2$ ve V+$CaCl_2$+LiCl kompozitlerine aitken, tüm çevrimler için en iyi kararlılığa sahip kompozitler ise V+$MgCl_2$, V+LiCl ve V+$CaCl_2$'dir.

- Prototip sistemde üç deşarj-şarj çevrimi olarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda çevrim sayısı arttıkça performansta düşüş meydana gelmiştir. Bu durumun tekrar eden çevrimler sırasında deşarj sırasında numune tarafından absorbe edilen nemin şarj sırasında desorbe edilmesinin yetersiz olması nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir.

- Prototip sistemden elde edilen veriler doğrultusunda, özellikle ilk çevrimler için AAO ve vermikülit tabanlı kompozitlerin E_d değerleri arasında ciddi bir fark oluştuğu görülmektedir. Bu durumun deneyler sırasında kullanılan AAO tabanlı kompozit sayısı (deney başına her biri 15x50x0,01 mm boyutlarında 10 numune) nedeniyle temas yüzeyinin yetersiz oluşu ve numunelerin sisteme yerleştirilme biçimlerinden kaynaklı olarak meydana gelen ısıl kayıpların bir sonucu olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir. Efektif bir prototip sistem tasarımı ve üretim şartlarının uygun olması durumunda (AAO plaka boyutu, voltaj, vb) yekpare bir AAO şablon ile daha iyi sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

- Vermikülit tabanlı kompozitler ısı depolama kapasitesi açısından üstün özelliklere sahip olsa da deneyler sırasında çevrimsel çalışma koşulları altında yapının bütünlüğünü korumada zorlandığı ve çevrim sayısı arttıkça malzemenin çamurlaşarak işlevini yitirdiği tespit edilmiştir. Malzemenin sahip olduğu kullanım ömrünün, depolama sistemi için önemli bir kriter olması nedeniyle; çevrimsel koşullar göz önüne alınarak,

AAO tabanlı kompozitler daha düşük E_d değerine sahip olması nedeniyle başarısız olarak sınıflandırılmamalıdır. Bunun yanı sıra, doğal bir kayaç olması nedeniyle vermikülitin sahip olduğu gözenek hacmi kontrol edilememektedir. Bu durum gözeneklere doldurulan tuz miktarını ve dolayısıyla depolama kapasitesini etkileyerek farklı sonuçlar ile karşılaşılmasına sebebiyet vermektedir. Gözenekliliğin proses parametreleriyle kontrol edilebildiği AAO şablonlar ile ise bu değişkenliğin önüne geçilmesi amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, doğrudan atmosfere salınan düşük sıcaklıktaki atık ısının depolanması için depolama malzemesi üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, kompozit sorbentlerin ısı depolama için uygun olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Dinçer, I., Rosen, M.A., 2010, *Thermal Energy Storage: Systems and Applications, Second Edition*, John Wiley and Sons, USA, ISBN: 978-0-470-97073-7.

[2] Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C. R., Buddhi, D., 2009, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13 (2), 318-345.

[3] Aydin, D., Casey, S.P., Riffat, S., 2015, The latest advancements on thermochemical heat storage systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 41, 356-367.

[4] Ravi Kumar, K., Krishna Chaitanya, N.V.V., Sendhil Kumar, N., 2021, Solar thermal energy technologies and its applications for process heating and power generation – A review, *J. Clean. Prod.*, 282, 125296.

[5] Tatsidjodoung, P., Le Pierrès, N., Luo, L., 2013, A review of potential materials for thermal energy storage in building applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 18, 327-349.

[6] Sarbu, I., Sebarchievici, C., 2018, A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage, *Sustain.*, 10 (1), 191.

[7] Yan, T., Wang, R.Z., Li, T.X., Wang, L.W., Fred, I.T., 2015, A review of promising candidate reactions for chemical heat storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 43, 13-31.

[8] Zohuri, B., McDaniel, P., 2021, *Energy insight: an energy essential guide*, Introduction to Energy Essentials, Chapter 9, Academic Press, Elsevier, USA, ISBN: 9780323906418, 321-370.

[9] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2020, *Denge Tabloları - Enerji İşleri Genel Müdürlüğü*, https://enerji.gov.tr/enerji-isleri-genel-mudurlugu-denge-tablolari, [Ziyaret tarihi: 1 Şubat 2022].

[10] TMMOB Makine Mühendisleri Odası, 2020, Oda Raporu: TÜRKİYE ENERJİDE NEREYE GİDİYOR?, MMO/720, Ankara.

[11] El Haj Assad, M., Alhuyi Nazari, M., Rosen, M.A., 2021, *Applications of renewable energy sources*, Design and Performance Optimization of Renewable Energy Systems, In: El Haj Assad, M., (ed.), Rosen, M.A. (ed.), Chapter 1, Academic Press, Elsevier, USA, ISBN: 9780128232323, 1-15.

[12] Kalaiselvam, S., Parameshwaran, R., 2014, *Energy Storage*, Thermal Energy Storage Technologies for Sustainability, Chapter 2, Academic Press, Elsevier, USA, ISBN: 978-0-12-417291-3, 21-56.

[13] Alva, G., Lin, Y., Fang, G., 2018, An overview of thermal energy storage systems, *Energy*, 144, 341-378.

[14] Brancato, V., Gordeeva, L.G., Sapienza, A., Palomba, V., Vasta, S., Grekova, A.D.,

Frazzica, A. ve Aristov, Y.I., 2019, Experimental characterization of the LiCl/vermiculite composite for sorption heat storage applications, *Int. J. Refrig.*, 105, 92-100.

[15] Liu, H., Nagano, K., Sugiyama, D., Togawa, J. ve Nakamura, M., 2013, Honeycomb filters made from mesoporous composite material for an open sorption thermal energy storage system to store low-temperature industrial waste heat, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 65, 471-480.

[16] Dinçer, I. ve Ezan, M.A., 2018, *Heat Storage: A Unique Solution For Energy Systems*, Springer, ISBN: 978-3-319-91893-8.

[17] Feng, P.H., Zhao, B.C. ve Wang, R.Z., 2020, Thermophysical heat storage for cooling, heating, and power generation: A review, *Appl. Therm. Eng.*, 166, 114728.

[18] Korhammer, K., Druske, M.-M, Fopah-Lele, A., Rammelberg, H.U., Wegscheider, N., Opel, O., Osterland, T. ve Ruck, W., 2016, Sorption and thermal characterization of composite materials based on chlorides for thermal energy storage, *Appl. Energy*, 162, 1462-1472.

[19] Kuravi, S., Trahan, J., Goswami, D.Y., Rahman, M. M. ve Stefanakos, E.K., 2013, Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 39 (4), 285-319.

[20] Lizana, J., Chacartegui, R., Barrios-Padura, Á. ve Valverde, J.M., 2017, Characterization of thermal energy storage materials for building applications, *3rd International Congress on Sustainable Construction and Eco-Efficient Solutions*, 606-620.

[21] Vasta, S., Brancato, V., La Rosa, D., Palomba, V., Restuccia, G., Sapienza, A. ve Frazzica, A., 2018, Adsorption heat storage: State-of-the-art and future perspectives, *Nanomaterials*, 8 (7), 522.

[22] De Gracia, A. ve Cabeza, L.F., 2015, Phase change materials and thermal energy storage for buildings, *Energy Build.*, 103, 414-419.

[23] Borri, E., Zsembinszki, G. ve Cabeza, L.F., 2021, Recent developments of thermal energy storage applications in the built environment: A bibliometric analysis and systematic review, *Appl. Therm. Eng.*, 189, 116666.

[24] Zhao, Y., Zhao, C.Y., Markides, C.N., Wang, H. ve Li, W., 2020, Medium- and high-temperature latent and thermochemical heat storage using metals and metallic compounds as heat storage media: A technical review, *Appl. Energy*, 280, 115950.

[25] Kumar, A. ve Shukla, S.K., 2015, A Review on Thermal Energy Storage Unit for Solar Thermal Power Plant Application, *Energy Procedia*, 74, 462-469.

[26] Aggarwal, A., Goyal, N. ve Kumar, A., 2021, Thermal characteristics of sensible heat storage materials applicable for concentrated solar power systems, *Mater. Today Proc.*, 47, 5812-5817.

[27] Bauer, T., Steinmann, W.-D., Laing, D. ve Tamme, R., 2012, Thermal energy storage materials and systems, *Annu. Rev. Heat Transf.*, 15, 131-177.

[28] Reddy, K.S., Mudgal, V. ve Mallick, T. K., 2018, Review of latent heat thermal energy storage for improved material stability and effective load management, *J. Energy*

Storage, 15, 205-227.

[29] Lizana, J., Chacartegui, R., Barrios-Padura, A. ve Valverde, J. M., 2017, Advances in thermal energy storage materials and their applications towards zero energy buildings: A critical review, *Appl. Energy*, 203, 219-239.

[30] N'Tsoukpoe, K.E., Liu, H., Le Pierrès, N. ve Luo, L., 2009, A review on long-term sorption solar energy storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13 (9), 2385-2396.

[31] Scapino, L., Zondag, H.A., Van Bael, J., Diriken, J. ve Rindt, C.C., 2017, Energy density and storage capacity cost comparison of conceptual solid and liquid sorption seasonal heat storage systems for low-temperature space heating, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 76, 1314-1331.

[32] Zhang, Y. ve Wang, R., 2020, Sorption thermal energy storage: Concept, process, applications and perspectives, *Energy Storage Mater.*, 27, 352-369.

[33] Scapino, L., Zondag, H.A., Van Bael, J., Diriken, J. ve Rindt, C.C., 2017, Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale, *Appl. Energy*, 190, 920-948.

[34] Yu, N., Wang, R.Z. ve Wang, L.W., 2013, Sorption thermal storage for solar energy, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 39 (5), 489-514.

[35] Aristov, Y.I., Restuccia, G., Cacciola, G. ve Parmon, V.N., 2002, A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems, *Appl. Therm. Eng.*, 22 (2), 191-204.

[36] Zhao, Q., Lin, J., Huang, H., Wu, Q., Shen, Y. ve Xiao, Y., 2021, Optimization of thermochemical energy storage systems based on hydrated salts: A review, *Energy Build.*, 244, 111035.

[37] Sutton, R.J., Jewell, E., Elvins, J., Searle, J.R. ve Jones, P., 2018, Characterising the discharge cycle of CaCl2 and LiNO3 hydrated salts within a vermiculite composite scaffold for thermochemical storage, *Energy Build.*, 162, 109-120.

[38] Yılmaz, B., Yüksel, B., Orhan, G., Aydın, D. ve Utlu, Z., 2020, Synthesis and characterization of salt-impregnated anodic aluminum oxide composites for low-grade heat storage," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 27 (1), 112-118.

[39] Casey, S.P., Elvins, J., Riffat, S., ve Robinson, A., 2014, Salt impregnated desiccant matrices for 'open' thermochemical energy storage—Selection, synthesis and characterisation of candidate materials, *Energy Build.*, 84, 412-425.

[40] Mehrabadi, A. ve Farid, M., 2018, New salt hydrate composite for low-grade thermal energy storage, *Energy*, 164, 194-203.

[41] Zhang, Y.N., Wang, R.Z., Zhao, Y.J., Li, T.X., Riffat, S.B. ve Wajid, N.M., 2016, Development and thermochemical characterizations of vermiculite/SrBr2 composite sorbents for low-temperature heat storage, *Energy*, 115, 120-128.

[42] Tanashev, Y.Y., Krainov, A.V. ve Aristov, Y.I., 2013, Thermal conductivity of composite sorbents 'salt in porous matrix' for heat storage and transformation, *Appl. Therm. Eng.*, 61 (2), 401-407.

[43] Zhang, Y.N., Wang, R.Z. ve Li, T.X., 2018, Thermochemical characterizations of high-

stable activated alumina/LiCl composites with multistage sorption process for thermal storage, *Energy*, 156, 240-249.

[44] Frazzica, A., Brancato, V., Caprì, A., Cannilla, C., Gordeeva, L.G. ve Aristov, Y.I., 2020, Development of 'salt in porous matrix' composites based on LiCl for sorption thermal energy storage, *Energy*, 208, 118338.

[45] Whiting, G.T., Grondin, D., Stosic, D., Bennici, S. ve Auroux, A., 2014, Zeolite–MgCl2 composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 128, 289-295.

[46] Li, W., Klemeš, J. J., Wang, Q. ve Zeng, M., 2021, Characterisation and sorption behaviour of LiOH-LiCl@EG composite sorbents for thermochemical energy storage with controllable thermal upgradeability, *Chem. Eng. J.*, 421, 129586.

[47] Fisher, R., Ding, Y., ve Sciacovelli, A., 2021, Hydration kinetics of K2CO3, MgCl2 and vermiculite-based composites in view of low-temperature thermochemical energy storage, *J. Energy Storage*, 38, 102561.

[48] Ding, B., Xu, C., Liao, Z. ve Ye, F., 2021, Study on long-term thermochemical thermal storage performance based on SrBr2-expanded vermiculite composite materials, *J. Energy Storage*, 42, 103081.

[49] Yu, N., Wang, R.Z., Lu, Z. S. ve Wang, L.W., 2014, Development and characterization of silica gel–LiCl composite sorbents for thermal energy storage, *Chem. Eng. Sci.*, 111, 73-84.

[50] Grekova, A.D., Gordeeva, L.G. ve Aristov, Y.I., 2017, Composite 'LiCl/vermiculite' as advanced water sorbent for thermal energy storage, *Appl. Therm. Eng.*, 124, 1401-1408.

[51] Lee, W., 2010, The anodization of aluminum for nanotechnology applications," *JOM*, 62 (6), 57-63.

[52] Runge, J. M., 2018, *A Brief History of Anodizing Aluminum*, The Metallurgy of Anodizing Aluminum, Springer, 65-148.

[53] Michalska-Domańska, M., Stępniowski, W.J. ve Jaroszewicz, L. R., 2017, Characterization of nanopores arrangement of anodic alumina layers synthesized on low- (AA1050) and high-purity aluminum by two-step anodizing in sulfuric acid with addition of ethylene glycol at low temperature, *J. Porous Mater.*, 24(3), 779-786.

[54] Zaraska, L., Brudzisz, A., Wierzbicka, E. ve Sulka, G.D., 2016, The effect of electrolyte change on the morphology and degree of nanopore order of porous alumina formed by two-step anodization, *Electrochim. Acta*, 198, 259-267.

[55] Jensen, F., 2019, *High Frequency Pulse Anodising of Aluminium for Decorative Applications*, Thesis (PhD), Technical University of Denmark.

[56] Çavuş Arslan, H., 2017, *Plazmonik Sensör Uygulamaları İçin Gözenekli Anodik Alümina Kalıplar ve Matrislerle Nanoyapıların Üretilmesi*, Doktora, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[57] Santos Alejandro, A., 2011, *Structural engineering of nanoporous anodic alumina and applications*, Thesis (PhD), Universitat Rovira i Virgili.

[58] Jinsub, C., 2004, *Fabrication of Monodomain Porous Alumina using Nanoimprint*

Lithography and its Applications, Thesis (PhD), Universität Halle-Wittenberg.

[59] Brudzisz, A.M., Giziński, D. ve Stępniowski, W.J., 2021, Incorporation of Ions into Nanostructured Anodic Oxides—Mechanism and Functionalities, *Molecules*, 26 (21), 6378.

[60] Alvarez, J.M.T., 2018, *HARD ANODIC FILMS FOR ALUMINIUM ALLOYS*, Thesis (PhD), MANCHESTER UNIVERSITY.

[61] Sulka, G.D., 2008, *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, Nanostructured Materials in Electrochemistry, In: Eftekhari, A. (ed.), Chapter 1, John Wiley & Sons, Ltd, USA, ISBN: 9783527621507, 1-116.

[62] Patel, Y., Janusas, G. ve Palevicius, A., 2021, Fabrication of nanoporous free standing anodic alumina using two-step anodization for applicability in microhydraulic system as nano filter using surface acoustics, *Mater. Today Proc.*, 45, 5059-5064.

[63] Posern, K., Kaps, C., 2010, Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of MgSO4 and MgCl2, *Thermochim. Acta*, 502, 73-76.

[64] Nejhad, M.K., Aydin, D., 2021, Synthesize and hygro-thermal performance analysis of novel APC-CaCl2 composite sorbent for low-grade heat recovery, storage, and utilization, Energy Sources, *Part A Recover Util. Environ. Eff.*, 43, 3011-3031.

[65] Jarimi, H., Aydin, D., Zhang, Y., Ding, Y., Ramadan, O., Chen, X., 2018, Materials characterization of innovative composite materials for solar-driven thermochemical heat storage (THS) suitable for building application, *Int. J. Low-Carbon Technology*, 13, 30-42.

[66] Zhang, Y., Wang, R., Li, T., Zhao, Y. 2016, Thermochemical characterizations of novel vermiculite-LiCl composite sorbents for low-temperature heat storage, *Energies*, 9.

[67] Zhao, H., Huang, T., Liu, T., Lei, M., Zhang, M., 2021, Synthesis of MgCl2/vermiculite and its water vapor adsorption-desorption performance, *Int. J. Energy Res.*, 45, 21375-21389.

[68] Xu, J.X., Li, T.X., Chao, J.W., Yan, T.S., Wang, R.Z., 2019, High energy-density multi-form thermochemical energy storage based on multi-step sorption processes, *Energy*, 185, 1131-1142.

[69] Aydin, D., Casey, S.P., Chen, X., Riffat, S., 2016, Novel "open-sorption pipe" reactor for solar thermal energy storage, *Energy Convers. Manag.*, 121, 321-224.

[70] Sapienza, A., Glaznev, I.S., Santamaria, S., Freni, A., Aristov, Y.I., 2012, Adsorption chilling driven by low temperature heat: New adsorbent and cycle optimization, *Appl. Therm. Eng.*, 32, 141-146.

[71] Touloumet, Q., Silvester, L., Bois, L., Postole, G., Auroux, A., 2021, Water sorption and heat storage in CaCl2 impregnated aluminium fumarate MOFs, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, 231, 111332.

[72] Calabrese, L., Brancato, V., Palomba, V., Frazzica, A., Cabeza, L.F., 2019, Innovative composite sorbent for thermal energy storage based on a SrBr2·6H2O filled silicone composite foam, *J. Energy Storage*, 25, 100954.

[73] Ousaleh, H.A., Sair, S., Mansouri, S., Abboud, Y., Faik, A. El Bouari, A., 2020, New hybrid graphene/inorganic salt composites for thermochemical energy storage: Synthesis, cyclability investigation and heat exchanger metal corrosion protection performance, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, 215, 110601.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI