

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİ TASARRUFU AMACIYLA ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİĞİ OLAN  
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE ISIL ENERJİ DEPOLAMA  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve SERT**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı**

**OCAK 2018**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİ TASARRUFU AMACIYLA ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİĞİ OLAN  
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE ISIL ENERJİ DEPOLAMA  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve SERT**

**155103007**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT**

**OCAK 2018**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155103007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Merve SERT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ENERJİ TASARRUFU AMACIYLA ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİĞİ OLAN MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE ISIL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** Yrd. Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT  
Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. Fikret YÜKSEL  
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT  
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk DİLMAÇ  
Çankırı Karatekin Üniversitesi



**Teslim Tarihi** : 22 Aralık 2017  
**Savunma Tarihi** : 29 Ocak 2018





*Ailem'e,*





## ÖNSÖZ

Öğrenim hayatım boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren değerli hocam **Yrd. Doç. Dr. Mehmet Selçuk MERT**'e verdiği emekler için çok teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmaların her safhasında yardım ve desteklerini esirgemeyen **Araş. Gör. Dr. Hatice Hande MERT**'e yardımlarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Tecrübe ve bilgisi ile beni yönlendiren hocam **Prof. Dr. Fikret YÜKSEL**'e teşekkür ederim.

2017/YL/008 no'lu proje kapsamında gerçekleştirdiğim tez çalışmalarımı kimyasal madde ve cihaz tedariki konusunda destekleyen Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana destek olan arkadaşlarım, **Gökçen ÖZKARA**, **Sümeyra Seniha BARAN** ve Polimer Yüksek Mühendisi **Elif YÜCE ERARSLAN**'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan, atacağım her yeni adımda beni cesaretlendiren ve asla yalnız bırakmayan sevgili annem **Hamide SERT**, babam **Orhan SERT**, kardeşi olmaktan onur duyduğum abim **Ertuğrul SERT** ve ablam **Hilal SERT**'e sonsuz sevgi ve güvenleri için en derin sevgilerimle teşekkür ederim.

Aralık 2017

Merve SERT

Enerji Sistemleri Mühendisi

Endüstri Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
SİMGELER .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY .....	xxi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ENERJİ DEPOLAMA TEKNOLOJİLERİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Mekanik Enerji Depolama.....	3
2.2 Isıl Enerji Depolama.....	5
2.3 Kimyasal Enerji Depolama.....	6
2.4 Elektriksel Enerji Depolama.....	8
<b>3. ISIL ENERJİ DEPOLAMA .....</b>	<b>11</b>
3.1 Duyulur Isı Depolama.....	11
3.2 Gizli Isı Depolama.....	12
3.2.1 Faz değiştiren maddelerin sınıflandırılması .....	14
3.2.1.1 Organik FDM'ler.....	15
3.2.1.2 İnorganik FDM'ler .....	17
3.2.1.3 Organik ve inorganik bileşiklerin ötektikleri .....	19
3.2.2 Faz değiştiren maddelerin kapsüllenmesi.....	20
3.3 İlgili Çalışmalar .....	21
<b>4. İSTATİSTİKSEL ANALİZ.....</b>	<b>29</b>
4.1 Deneysel Tasarım .....	29
4.2 Deneysel Tasarım Yöntemleri .....	30
4.2.1 Tam Faktöriyel ve Kısmi Faktöriyel deneysel tasarım.....	30
4.2.2 Merkezi Bileşik Tasarım .....	32
4.2.3 Box-Behnken Tasarımı.....	34
4.2.4 Üç Seviyeli Faktöriyel Tasarım.....	34
4.3 Regresyon Analizi .....	35
4.4 Varyans Analizi .....	38
<b>5. DENEYSEL ÇALIşMA.....</b>	<b>41</b>
5.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Maddeler .....	41
5.2 Faz Değiştiren Maddelerin Sentezlenmesi .....	42
5.3 Kullanılan Cihazlar .....	44
5.4 Faz Değiştiren Maddelerin Karakterizasyonu .....	44
5.4.1 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi .....	44
5.4.2 Termogravimetri (TGA) analizi .....	44
5.4.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi .....	45

5.4.4 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi .....	45
5.4.5 Polarize optik mikroskop (POM) analizi .....	45
<b>6. BULGULAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>47</b>
6.1 Deneysel Tasarım Bulguları .....	47
6.2 Model Denklemlerin Oluşturulması .....	48
6.2.1 Erime entalpisi için geliştirilen model denklem .....	48
6.2.2 Üretilen madde miktarı için geliştirilen model denklem .....	54
6.2.3 Kapsülasyon oranı için geliştirilen model denklem.....	59
6.3 Deneysel Tasarım Sonrası Yapılan Çalışma .....	64
6.3.1 Mikrokapsülenmiş FDM'nin morfolojisi ve partikül boyut dağılımı.....	65
6.3.2 Mikrokapsülenmiş FDM'nin kimyasal karakterizasyonu .....	66
6.3.3 Mikrokapsülenmiş FDM'lerin ısıl özellikleri ve gizli ısı depolama kapasiteleri .....	67
6.4 Faz Değiştiren Maddenin Test Edilmesi.....	70
<b>7. SONUÇ ve ÖNERİLER .....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>79</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>87</b>

## KISALTMALAR

<b>AIBN</b>	: 2,2'-azobisisobütironitril
<b>BA</b>	: Behenik Asit
<b>CTAB</b>	: Setil trimetilamonyum bromür
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>DVB</b>	: Divinilbenzen
<b>FDM</b>	: Faz Değiştiren Madde
<b>FT-IR</b>	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
<b>HD</b>	: n-hekzadekan
<b>KA</b>	: Kaprik Asit
<b>LA</b>	: Laurik Asit
<b>MA</b>	: Miristik Asit, Maleik Asit
<b>OA</b>	: Oleik Asit
<b>OP</b>	: Optik Mikroskop
<b>P</b>	: Pentadekan
<b>PA</b>	: Palmitik Asit
<b>PMMA</b>	: Polimetilmetakrilat
<b>POM</b>	: Polarize Optik Mikroskop
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskop
<b>SMA</b>	: Stiren-Maleik anhidrit
<b>St</b>	: Stiren
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz



## SİMGELER

$A$	: Kabuk/çekirdek oranı kodlanmış değeri
$B$	: Emülsifikasyon süresinin kodlanmış değeri
$C$	: Çapraz bağlayıcı oranı kodlanmış değeri
$C_k$	: Katı haldeki özgül ısı (kJ/kg.K)
$C_p$	: Sabit basınçtaki özgül ısı (kJ/kg.K)
$C_s$	: Sıvı haldeki özgül ısı (kJ/kg.K)
$F$	: Faktörler arası ortalama kare değerinin faktör içi ortalama kare değerine oranı
$F_{kritik}$	: Çizelgeden okunan F değeri
$F_{hesaplanan}$	: Hesaplanan F değeri
$H_E$	: Erime gizli ısı (kJ/kg)
$k$	: Faktör sayısı
$m$	: Madde miktarı (g)
$MS$	: Ortalama kare
$MS_{Tr}$	: Faktörler arası ortalama kare değeri
$MS_E$	: Faktör içi ortalama kare değeri
$N$	: Deney sayısı
$n_0$	: Merkez nokta tekrar deneyleri sayısı
$p$	: Bölüntü sayısı
$R^2$	: Korelasyon katsayısı
$SS_T$	: Toplam karelerin toplamı
$SS_{Tr}$	: Faktörler arası karelerin toplamı
$SS_E$	: Faktör içi kareleri toplamı
$T_e$	: Erime sıcaklığı (°C)
$T_d$	: Donma sıcaklığı (°C)
$T_i$	: İlk sıcaklık (°C)
$T_s$	: Son sıcaklık (°C)
$X$	: Seviyelerin kodlanmış matrisi
$X^t$	: X matrisinin transpozu
$x_i$	: Faktörlerin kodlanmış değeri
$x$	: Bağımsız değişken
$Y$	: Sistem cevabı
$y$	: Bağımlı değişken
$\bar{y}$	: Deney sonuçları ortalaması
$y_j$	: Deneyden elde edilen cevap
$y'_j$	: Modelden elde edilen cevap
$\beta_0$	: Sabit
$\varepsilon_j$	: Deneysel hata
$\Delta H$	: Entalpi değişimi
$\Delta T$	: Sıcaklık farkı (°C)

$v$  : Hacim ( $cm^3$ )  
 $\rho$  : Yoğunluk ( $g/cm^3$ )  
 $Q$  : Isı akısı ( $J/sm^2$ )  
 $\alpha$  :Eksenel boşluk değeri, anlamlılık düzeyi





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 3.1: Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin ısı ve fiziksel özellikleri. ....	12
Çizelge 3.2: Parafinlerin ısı özellikleri. ....	16
Çizelge 3.3: Saf yağ asitlerinin ısı özellikleri. ....	16
Çizelge 3.4: Bazı inorganik FDM'lerin erime noktaları ve entalpileri. ....	17
Çizelge 3.5: Bazı ötektik karışımların ısı özellikleri. ....	19
Çizelge 4.1: Faktör sayısı k'nın farklı değerleri için gerekli deney sayıları. ....	33
Çizelge 4.2: ANOVA tablosu (Öztürkcan, 2006). ....	38
Çizelge 5.1: Malzemelerin kimyasal özellikleri. ....	41
Çizelge 5.2: Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanan mikrokapsülenmiş FDM'nin bileşimi. ....	42
Çizelge 6.1: İncelenen faktörlerin seviye değerleri. ....	48
Çizelge 6.2: Merkezi Bileşik Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları. ....	49
Çizelge 6.3: Erime entalpisi regresyon katsayıları ve etki değerleri. ....	50
Çizelge 6.4: Erime entalpisi ANOVA analiz sonuçları. ....	50
Çizelge 6.5: Erime entalpisi korelasyon katsayısı $R^2$ ve $R^2_{(adj.)}$ değerleri. ....	52
Çizelge 6.6: Üretilen madde miktarı regresyon katsayıları ve etki değerleri. ....	55
Çizelge 6.7: Üretilen madde miktarı ANOVA analiz tablosu. ....	55
Çizelge 6.8: Üretilen madde miktarı korelasyon katsayısı $R^2$ ve $R^2_{(adj.)}$ değerleri. ...	57
Çizelge 6.9: Kapsülasyon oranı regresyon katsayıları ve etki değerleri. ....	60
Çizelge 6.10: Kapsülasyon oranı ANOVA analiz tablosu. ....	60
Çizelge 6.11: Kapsülasyon oranı korelasyon katsayısı $R^2$ ve $R^2_{(adj.)}$ değerleri. ....	62
Çizelge 6.12: Kullanılan cihazlar. ....	64
Çizelge 6.13: FDM karışımının saf bileşenlerine ait erime gizli ısıları değerleri. ....	68
Çizelge 6.14: FDM karışımı, St-DVB polimer kabuk malzeme ve mikrokapsülenmiş FDM'e ait TGA/DTA sonuçları. ....	70
Çizelge 6.15: Isı depolama özelliği test edilen FDM'lerin özellikleri. ....	73



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 2.1:</b> Enerji depolama teknolojileri (Evans vd., 2012; Mahlia vd., 2014). .....	3
<b>Şekil 2.2:</b> Sıkıştırılmış hava depolama (Budt vd., 2016). .....	4
<b>Şekil 2.3:</b> Volan (Mahlia vd., 2014). .....	5
<b>Şekil 2.4:</b> Güneş enerjili gizli ısı depolama sistemi (Mahfuz vd., 2014). .....	6
<b>Şekil 2.5:</b> Yakıt pili işleyişi şematik gösterimi (Fathabadi, 2015). .....	6
<b>Şekil 2.6:</b> Lityum-iyon pilin şematik gösterimi (Zhang vd., 2016). .....	7
<b>Şekil 2.7:</b> Vanadyum redoks batarya şematik gösterimi (Aneke ve Wang, 2016). .....	8
<b>Şekil 2.8:</b> Süperkapasitör temsili çizimi (Li ve Wei, 2013). .....	9
<b>Şekil 3.1:</b> Faz değiştiren maddelerin sınıflandırılması (Sharma vd., 2009; Zalba vd., 2003; Kuznik vd., 2011; Abhat, 1983). .....	14
<b>Şekil 3.2:</b> İkili ötektik karışımların faz diyagramı (Ke, 2017). .....	19
<b>Şekil 4.1:</b> (a) 2 seviyeli 2 faktörlü ve (b) 2 seviyeli 3 faktörlü tam faktöriyel tasarımın grafiksel gösterimi (Lundstedt vd., 1998). .....	31
<b>Şekil 4.2:</b> 3 faktörlü tasarımın (a) asıl (b) alternatif ½ kısmi faktöriyel tasarımını grafiksel gösterimi (Montgomery vd., 2010). .....	31
<b>Şekil 4.3:</b> Merkezi bileşik tasarım grafiksel gösterimi (Brereton, 2003). .....	32
<b>Şekil 4.4:</b> 2 faktörlü (a) Küresel Merkezi Bileşik Tasarım (b) Yüzey Merkezli Bileşik Tasarım temsili gösterimi (Cavazzuti, 2013). .....	33
<b>Şekil 4.5:</b> (a) k=2 ve (b) k=3 faktör sayıları için tasarımın grafiksel gösterimi (Montgomery ve Runger, 2013). .....	33
<b>Şekil 4.6:</b> (a) Box-Behnken Tasarımı, (b) Merkezi Bileşik Tasarım (Montgomery, 2013). .....	34
<b>Şekil 4.7:</b> (a) iki faktörlü üç seviyeli (b) üç faktörlü üç seviyeli faktöriyel tasarım (Montgomery, 2013). .....	35
<b>Şekil 4.8:</b> R=0,75 için 3 farklı eğriye sahip değişkenler (Cook ve Weisberg, 1999). .....	37
<b>Şekil 5.1:</b> Deney düzeneği temsili çizimi. ....	43
<b>Şekil 5.2:</b> Deney düzeneği. ....	43
<b>Şekil 5.3:</b> Mikrokapsüllenmiş FDM'lerin hazırlanma prosesi. ....	44
<b>Şekil 6.1:</b> Erime entalpisi Pareto diyagramı. ....	52
<b>Şekil 6.2:</b> Erime entalpisine ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı. ....	53
<b>Şekil 6.3:</b> Erime entalpisi için faktörlerin temel etkilerine ait grafikler. ....	53
<b>Şekil 6.4:</b> Erime entalpisi için faktörlerin birbirleriyle olan etkileşim grafikleri. ....	54
<b>Şekil 6.5:</b> Üretilen madde miktarı Pareto diyagramı. ....	56
<b>Şekil 6.6:</b> Üretilen madde miktarına ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı. ....	57
<b>Şekil 6.7:</b> Üretilen madde miktarı için faktörlerin temel etkilerine ait grafikler. ....	58
<b>Şekil 6.8:</b> Üretilen madde miktarı için faktörlerin birbirleriyle olan etkileşim grafikleri. ....	59
<b>Şekil 6.9:</b> Kapsülasyon oranı için Pareto diyagramı. ....	61
<b>Şekil 6.10:</b> Kapsülasyon oranına ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı. ....	62

<b>Şekil 6.11:</b> Kapsülasyon oranı için faktörlerin temel etkilerine ait grafikler. ....	63
<b>Şekil 6.12:</b> Kapsülasyon oranı için faktörlerin birbirleriyle olan etkileşim grafikleri. ....	63
<b>Şekil 6.13:</b> (a) boş kabuk malzemenin SEM görüntüsü ve (b) mikrokapsülenmiş FDM'nin SEM görüntüsü. ....	65
<b>Şekil 6.14:</b> Mikrokapsülenmiş FDM'nin partikül boyut dağılımı. ....	65
<b>Şekil 6.15:</b> (a) boş kabuk malzemenin POM görüntüsü ve (b) mikrokapsülenmiş FDM'nin POM görüntüsü. ....	66
<b>Şekil 6.16:</b> (a) Mikrokapsülenmiş FDM, (b) FDM karışımı ve (c) kabuk malzemeye ait FT-IR spektrumları. ....	67
<b>Şekil 6.17:</b> (a) polimer kabuğa ve (b) mikrokapsülenmiş FDM ait DSC eğrileri. ....	68
<b>Şekil 6.18:</b> (a) Mikrokapsülenmiş FDM, (b) FDM karışımı ve (c) kabuk malzemeye TG eğrileri. ....	69
<b>Şekil 6.19:</b> TXC/FF deney düzeneği. ....	71
<b>Şekil 6.20:</b> Edibon TXC/FF ısı transfer deney düzeneği şematik gösterimi. ....	71
<b>Şekil 6.21:</b> (a) ısıtıcı plakanın yandan ve üstten görünümü (b) toz halindeki FDM ve FDM kaplı ısıtıcı plaka. ....	72
<b>Şekil 6.22:</b> FDM'li ve FDM'siz plakanın ısınma-soğuma eğrisi. ....	75

## ENERJİ TASARRUFU AMACIYLA ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİĞİ OLAN MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE ISIL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

### ÖZET

Fosil yakıt rezervleri giderek azalırken, enerjiye olan ihtiyaç ile birlikte, tüketim hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu sebeple, elde edilen enerjinin en az kayıpla ve maliyetle kullanıcıya ulaşması önem arz etmektedir. Enerji teknolojilerinde yatırım maliyetlerinin yüksek olması, elde edilen enerjinin israf edilmeden kullanılmasını gerektirmektedir. Enerjinin en az kayıpla ve tam zamanında tüketiciye sunulması, enerji arz-talep arasındaki uyumsuzluğun giderilmesi ve enerjide sürekliliğin sağlanarak mevcut kaynakların verimli kullanılması, yeni teknolojilerin gelişmesini sağlayan ana unsurlardır. Elektrik enerjisi kullanan cihazların daha az enerji tüketerek çalışması, binalarda enerji verimliliği sağlayan malzemelerin ve sistemlerin kullanılması ve atık ısı geri kazanımı doğrudan veya dolaylı olarak enerji tüketiminde tasarruf sağlamaktadır. Bu noktada, son yıllarda önemle üzerinde durulan enerji depolama teknolojileri, kaynakların etkin kullanımını ve sistemlerin toplam enerji tüketimini azaltmayı sağlayabilir. Isıl enerji depolama seçeneklerinden biri olan gizli ısı depolama sistemleri ve bu sistemlerde kullanılan faz değiştiren maddeler (FDM), son yıllarda giderek önem kazanan araştırma konularından birisi olmuştur. Isıl enerji depolama kapasitesi ve ısı iletkenliği yüksek uzun ömürlü yeni nesil malzemeler geliştirmek için bilimsel çalışmalar sürdürülmektedir. Bu çalışmada, enerji tasarrufu amacıyla kullanılacak yeni faz değişim maddelerinin (FDM'lerin) üretilmesi hedeflenmektedir. Bunun için, çekirdek malzemesi olarak n-hekzadekan, kaprik asit ve oleik asit karışımı, emülsiyon polimerizasyon tekniği ile stiren-divinilbenzen polimer kabuk içerisine kapsüllenmiştir. Elde edilen FDM'nin performans ve özelliklerine etki eden kabuk/çekirdek oranı, emülsifikasyon süresi ve çapraz bağlayıcı miktarı çok değişkenli analiz yöntemlerinden biri olan Merkezi Bileşik Deneysel Tasarım yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Üretilen FDM'lerin ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiş, morfolojik özellikleri ve yapısı ise taramalı elektron mikroskobu (SEM), polarize optik mikroskop (POM) ve fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize edilmiştir. Bununla birlikte, geliştirilen FDM'nin ısı depolama özelliği hava akışlı bir sistem üzerinde laboratuvar ölçeğinde test edilmiştir. Elde edilen FDM'nin iklimlendirme sistemleri başta olmak üzere enerji tasarrufu amacıyla çeşitli sistemlerde kullanılabileceği görülmüştür.



# **PREPARATION OF ENERGY STORAGE MATERIALS FOR ENERGY SAVING AND INVESTIGATION OF THERMAL ENERGY STORAGE PROPERTIES**

## **SUMMARY**

While fossil fuel reserves are steadily declining, consumption is growing rapidly with energy need. For this reason, it is important that the energy obtained is accessible to the user with minimum loss and cost. The high investment costs in energy technologies require that the energy obtained be used without losses. The supply of energy to the consumer with minimal loss and just in time, the elimination of the incompatibility between energy supply and demand, and the efficient use of available resources by ensuring energy sustainability are the key elements in the development of new technologies. The use of fewer energy-consuming devices that need electrical energy, the use of materials and systems that allow energy efficiency in buildings, and waste heat recovery, provides savings in energy consumption directly or indirectly. At this point, energy storage technologies, which have been emphasized in recent years, can provide effective use of resources and reduce total energy consumption of systems. The latent thermal energy storage systems, one of the thermal energy storage methods, and the phase change materials (PCMs) used in these systems have become one of the increasingly important research subjects in recent years. Scientific studies are underway to develop novel materials with high thermal energy storage capacity and thermal conductivity and long lived. In this work, it is aimed to produce new phase change materials (PCMs) to be used for energy saving. For this, a mixture of n-hexadecane, capric acid and oleic acid as the core material was encapsulated in the styrene-divinylbenzene polymer shell by emulsion polymerization technique. The shell/core ratio, the duration of emulsification and the amount of cross-linker affecting the performance and properties of obtained PCM were investigated using the Central Composite Experimental Design method, one of the multivariate analysis methods. The thermal properties of the produced PCMs were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA); morphological characteristics and structure were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Polarized Optical Microscopy (POM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Furthermore, heat storage property of developed PCM has been tested on laboratory scale on an air flow system. It was seen that the obtained PCM can be used in various systems for energy saving, especially in air conditioning systems.





## 1. GİRİŞ

Enerji, endüstriyel ve sosyal hayatın devamı için vazgeçilmez unsurlardan biridir. Günümüzde birincil enerji girdisinin önemli bir bölümü yüksek sıcaklıklarda yanan fosil yakıtlardan oluşmaktadır. Birincil enerji kaynaklarının rezerv ömürlerinin giderek azalması ve çevreye verdikleri zararlar nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Bu durum, aynı zamanda atık ısı geri kazanımı, kesintisiz güç sağlama ve enerji tasarrufu konularında yapılan çalışmaların da hız kazanmasına neden olmuştur. Arz-talep dengesinin kurulması ve kaynakların etkin kullanılmasında en önemli unsurlardan biri de enerji depolamadır (Kılıç ve Kakaç, 1989).

Enerji depolama yöntemlerinden biri olan ısı enerji depolama, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla kullanılabilir. Isı enerjisi; duyulur ve gizli olmak üzere iki şekilde depolanabilir. Duyulur ısı depolamada kullanılan ısı depolama maddesinin sıcaklığındaki değişimden yararlanır. Gizli ısı depolama da ise, depolama faz değişim aşaması ile birlikte gerçekleşir. Bir ısı enerji depolama sistemi; şarj, depolama ve deşarj aşamalarından oluşur. Isıl enerji depolama sistemlerinde önemli faktörlerden bir tanesi de depolama kapasitesi yüksek malzemelerin kullanımudur. Gizli ısı enerji depolamada kullanılan bu maddelere faz değiştiren maddeler (FDM) adı verilir. Malzemenin mekanik özellikleri, kimyasal kararlılığı, sistem elemanları ile uyumluluğu ve ısı çevrim dayanıklılığı kullanılacak malzemenin seçilmesine etki eden başlıca önemli parametrelerdir (Cabeza, 2015).

Gizli ısı enerji depolama, ısının istenilen zamanda ortama salınabilmesi, düşük veya yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için elverişli olması, diğer enerji depolama yöntemlerine göre uygulamadaki pratikliği, enerji talebi ve arzı arasındaki soruna çözüm olabilmesi açısından önem arz etmektedir (Dinçer ve Rosen, 2010).

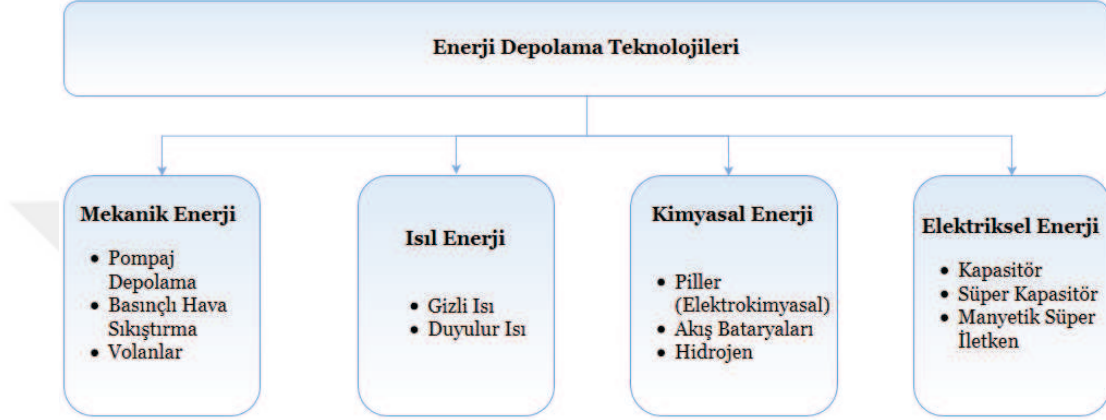
Gizli ısı depolama sistemlerinde kullanılan yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olan bu maddeler organik, inorganik ve ötektik bileşikler olmak üzere üç ana başlık altında toplanır. Organik faz değiştiren maddeler ağırlıklı olarak yağ asidi ve

parafinlerden oluşmaktadır. Yağ asitleri; yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olmaları, faz değişimi sırasında küçük hacim değişimi göstermeleri, kimyasal olarak inert olmaları, korozif olmamaları ve faz ayrımı göstermemeleri sebebiyle pek çok yönden avantajlıdır (Farid vd., 2004; Rozanna vd., 2004; Baetens vd., 2010; Su vd., 2015). Parafinler ise faz değişimi sırasında büyük hacim değişimi göstermeleri ve ısı iletkenliklerinin düşük olması sebebiyle kapsülleme ile kullanıma daha uygundur. Kapsülleme ile hem faz değişimi sırasındaki hacim değişimi korunmakta hem de parafinlerin ısı iletkenliği artırılabilir. Farklı kapsülleme yöntemleri arasında emülsiyon polimerizasyonunun diğer kapsülleme yöntemlerine göre bazı üstünlükleri vardır. İşlem sıcaklığının düşük olması sebebiyle kontrol kolaylığı sağlaması, polimerizasyon hızının yüksek olması, üretimin kolaylığı ve su ile çalışmanın ucuz olması yönünden avantajlıdır (Sarı vd., 2010; Alay vd., 2011; Tumirah vd., 2014; Jiang vd., 2015).

Bu çalışmada, enerji tasarrufu amacıyla enerji depolama özelliği olan yeni nesil enerji malzemelerinin tasarlanması, üretilmesi ve analiz edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, gizli ısı depolamada kullanılabilecek çekirdek malzemesi olarak n-hekzadekan, kaprik asit ve oleik asit karışımı içeren faz değişim maddesi emülsiyon polimerizasyon tekniği ile stiren-divinilbenzen polimer kabuk içerisine kapsülendirilmiştir. Kabuk/çekirdek oranı, emülsifikasyon süresi, çapraz bağlayıcı miktarının FDM'nin ısı ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri deneysel tasarım yöntemlerinden birisi olan Merkezi Bileşik Deneysel Tasarım planı doğrultusunda incelenmiştir. Sentezlenen FDM'lerin ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiş, morfolojik özellikleri ve yapısı ise, taramalı elektron mikroskobu (SEM), polarize optik mikroskop (POM) ve fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile analiz edilmiştir. Üretilen FDM'nin enerji depolama yeteneği laboratuvar ölçeğinde test edilmiştir.

## 2. ENERJİ DEPOLAMA TEKNOLOJİLERİ

Enerji depolama teknolojileri mekanik, ısı, kimyasal ve elektriksel enerji depolama olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.1).



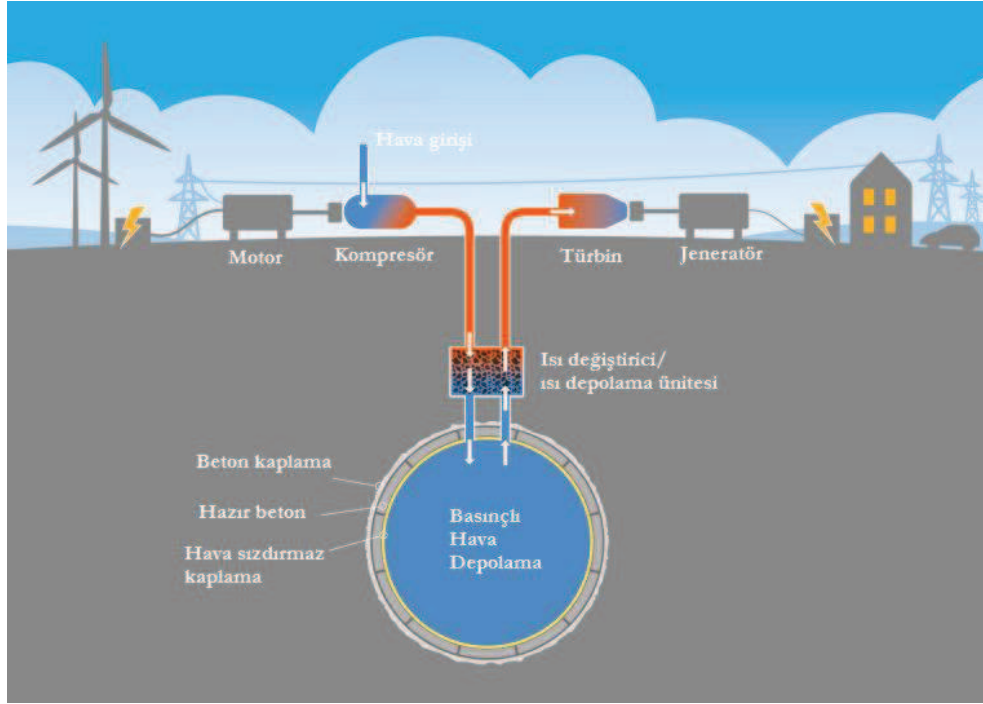
Şekil 2.1 : Enerji depolama teknolojileri (Evans vd., 2012; Mahlia vd., 2014).

### 2.1 Mekanik Enerji Depolama

Mekanik enerji depolama sistemleri tipik olarak, elektriği çeşitli enerji türlerine dönüştürerek çalışır. Pompaj depolama sistemleri talep gerekliliğine bağlı işletilen büyük ölçekli mekanik enerji depolama sistemleridir. Elektrik enerjisine talebin düşük olduğu zamanlarda pompalar yardımıyla üst rezervuara pompalanan su elektrik talebinin yüksek olduğu zaman dilimlerinde türbinler aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülerek kullanılır. Pompaj depolamalı teknolojilerin kısıtlamaları; rezervuar büyüklüğü, verimlilik kayıpları ve çevresel sorunlardır (Evans vd., 2012; Aneke ve Wang, 2016).

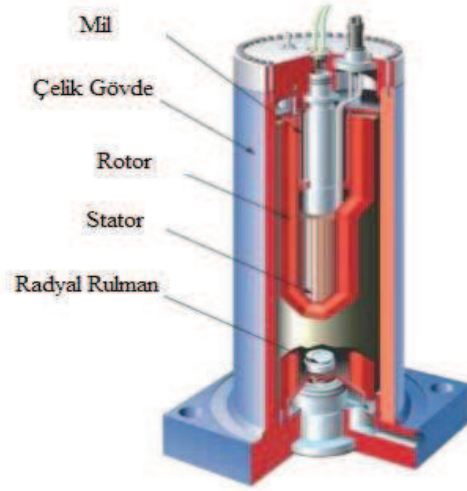
Bir diğer mekanik enerji depolama sistemi olan basınçlı hava depolamalı sistemler ise pompaj depolamalı sistemler ile çalışma prensibi açısından benzerlik gösterir. Ancak, bu sistemlerde iş akışkanı olarak su yerine hava kullanılmaktadır. Enerji talebinin düşük olduğu zamanlarda, hava kompresör ile yeraltı rezervuarı içerisinde yüksek basınçta depolanmaktadır. Kullanılan rezervuar insan yapımı olabileceği gibi doğal

mağara ya da kullanılmayan bir maden kuyusu olabilir (Şekil 2.2)(Abrams, 2017). Enerji talebinin arttığı zamanlarda, basınçlı hava, gaz türbini-jeneratörünü çalıştırır ve elektrik enerjisi elde edilir. Bu teknoloji, yer altı rezervuarının jeolojik yapısı, pompaj depolamalı sistemlere göre daha düşük çevrim verimi ve çevresel güvenlik endişeleri nedeniyle hala günümüzde kısıtlı uygulama alanına sahiptir (Budt vd., 2016).



**Şekil 2.2 :** Sıkıştırılmış hava depolama (Budt vd., 2016).

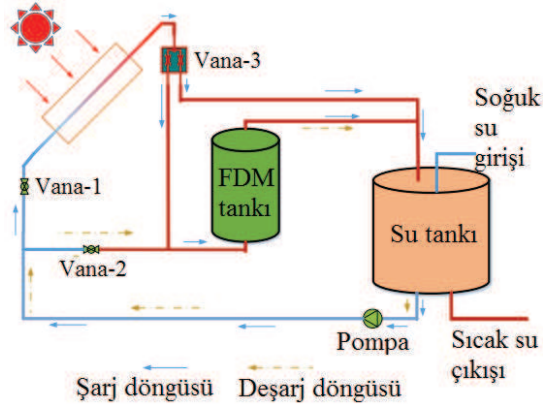
Volanlar ise, kinetik enerjiyi depolamak için bir rotorun içinde bulunan döner kütlelerin atalet momentini kullanır. Enerji depolama sırasında volanlar belirlenen maksimum hıza kadar ivmelenir, enerji harcanacağı zaman ise jeneratör görevi görerek sahip olduğu kinetik enerjiyi sisteme elektrik enerjisi veya dönme hareket enerjisi olarak aktarır. Bu enerji aktarım süresince volanın hızı azalır (Aneke ve Wang, 2016; Altan, 2012; Zhou vd., 2013). Volanların enerji depolama kapasitesi, volan geometrisi ve uzunluğuna bağlı olarak değişim gösterir. Volanlar sürüklenme kuvvetinin etkisini azaltmak için vakum ortamında çalıştırılır. Düşük bakım maliyeti, uzun ömür, yüksek verimlilik, çevre dostu uygulama ve geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip olması nedeniyle, uzay ve otomobil endüstrisi de dâhil olmak üzere pek çok uygulamada kullanılmaktadır ve sürekli gelişme aşamasında olan bir mekanik enerji depolama sistemidir (Şekil 2.3)(Mahlia vd., 2014).



Şekil 2.3 : Volan (Mahlia vd., 2014).

## 2.2 Isıl Enerji Depolama

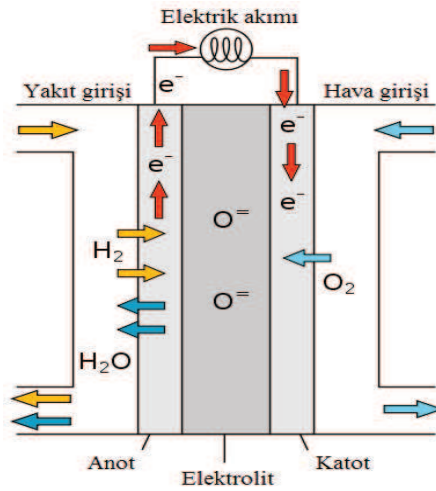
Isıl enerji depolama, son yıllarda hızla gelişmekte olan bir araştırma alanıdır. Isıl enerji depolama sisteminde enerji daha sonra gerektiğinde kullanılmak üzere depolanır. Isı enerjisi bir maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin, kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır ve atomik veya moleküler titreşimler sonucu oluşur (Kozak ve Kozak, 2012). Isıl enerji depolama duyulur ısı ve gizli ısı depolama olmak üzere iki gruba ayrılır. Duyulur ısı depolama, katı veya sıvı maddenin sıcaklığındaki artış ile gizli ısı depolama ise, katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ya da sıvı-gaz faz değişimi sırasında enerjinin depolanması ya da salınması ile gerçekleşir. Örnek olarak bir güneş enerjili gizli ısı depolama sistemi kollektör ünitesi, ısı depolama ünitesi(FDM tankı) ve su tankından oluşur. Vana-1 açık ve vana-2 kapalı olduğu şarj esnasında(gündüz vakitleri) soğuk su güneş ışınımı ile ısıtılmak üzere kollektörlere gönderilir. Kollektörlerde ısınan su FDM depolama tankına yönlendirilerek ısı transferi ile FDM'nin ısıyı depolaması sağlanır. Güneş ışınımının yetersiz olduğu günlerde veya gece vakitlerinde ise vana-2 açık ve vana-1 kapalı konuma getirilerek suyun FDM depolama tankı içerisinden geçerken ısınması sağlanır. Böylece sistem güneş enerjisinden kullanılabilirliği artırmaktadır. Sistemin şematik gösterimi Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 : Güneş enerjili gizli ısı depolama sistemi (Mahfuz vd., 2014).

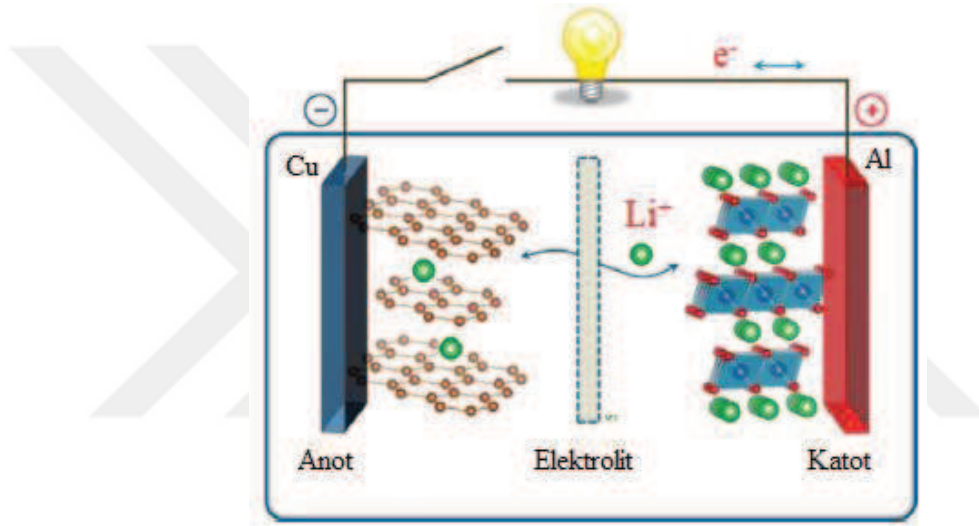
### 2.3 Kimyasal Enerji Depolama

Atom veya moleküller arası bağlarda depolanan ve kimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan enerjinin depolanması kimyasal enerji depolama olarak adlandırılır. Enerji depolama uygulamalarında kullanılan birçok kimyasal bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak hidrojen, metan ve hidrokarbonlar verilebilir. Hidrojen aynı zamanda enerji taşıyıcısı olarak adlandırılmaktadır. Hidrojen, fosil yakıtların işlenmesi ile elde edilebildiği gibi suyun elektrolizi ile de elde edilebilir. Hidrojen birim kütle başına yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (120 MJ/kg)(Schiller, 2013). Yakıt hücrelerinde hidrojen iyonlarının katot elektrota ulaşması ile hidrojen iyonları ve hava arasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon sonucu elektrik enerjisi üretilir. Reaksiyon sonrası doğru akım(DC) formunda elektrik üretilir. Şekil 2.5’de yakıt pili işleyişi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Yakıt pili işleyişi şematik gösterimi (Fathabadi, 2015).

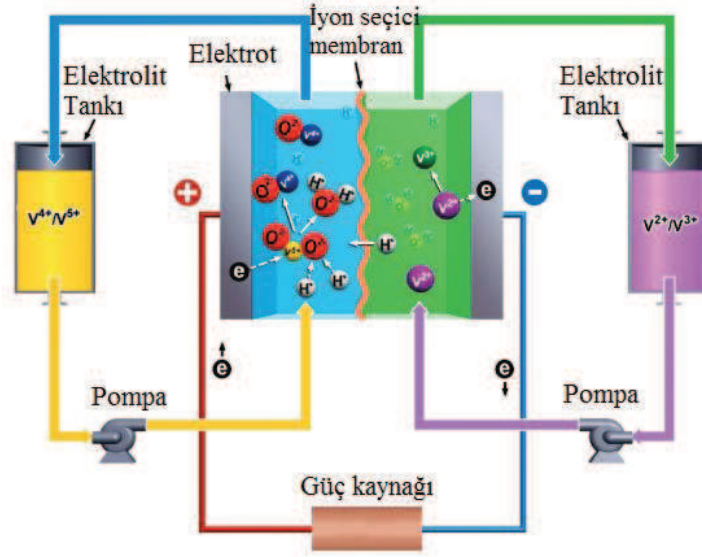
Elektrokimyasal enerji depolama ise kimyasal enerji depolamanın bir çeşidi olarak verilebilir. Elektrokimyasal enerji depolamada, kimyasal enerji reaktant ile direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürülür. Elektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolama teknolojisi kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-demir, nikel-çinko, gümüş-çinko, lityum iyon piller, lityum-kükürt piller, lityum-oksijen piller, lityum-metal pillerden oluşur. Lityum-iyon pillerde anot ve katot elektrot arasında lityum iyonları yer değiştirebilmektedir. Bu yer değiştirme reaksiyonu sayesinde elektrik enerjisi üretilir (Şekil 2.6)(Zhang vd., 2016). Piller küçük hacimlerde yüksek kapasitede enerji depolayabilmektedir. Gelişen teknoloji ile birlikte, lityum-iyon bataryalar elektrikli araçlarda kullanılmaktadır.



Şekil 2.6 : Lityum-iyon pilin şematik gösterimi (Zhang vd., 2016).

Akış bataryaları tanklar içerisindeki sıvı elektrolitlerde çözülmüş olan iyonlarda enerji depolar. Güç üretimi sistem içerisine akışkan pompalanmasıyla gerçekleşir. Akış bataryalarında üç farklı elektrolit kullanılan üç farklı batarya mevcuttur. Bunlar, vanadyum redoks (VRB), çinko bromür (ZnBr) ve polisülfür bromür (PSB) bataryalardır (Chen vd., 2009; Ould Amrouche vd., 2016). Akış bataryasının çalışma prensibi Vanadyum redoks batarya üzerinden özetlenecek olursa, bir tankta  $V^{+5}$  iyonları bulunurken diğer tankta  $V^{+2}$  iyonları bulunur. Enerji ihtiyacı olduğu zaman akışkan tank içerisine pompalanır ve çözelti içerisinde iyon hareketi başlar, tank içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu elektrik üretilir (Şekil 2.7) (Aneke ve Wang, 2016).



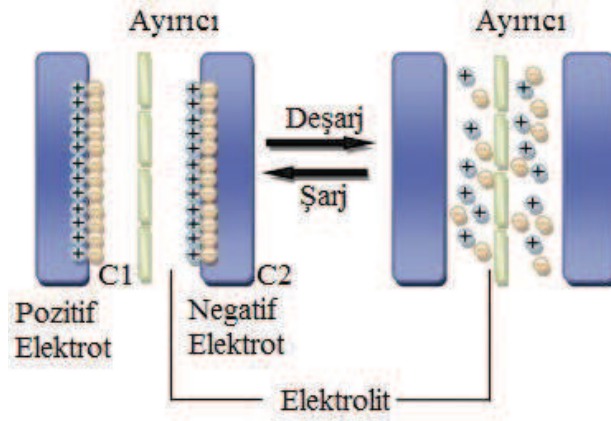


Şekil 2.7 : Vanadyum redoks batarya şematik gösterimi (Aneke ve Wang, 2016).

## 2.4 Elektriksel Enerji Depolama

Dielektrik malzeme veya hava ile ayrılmış iki paralel metal plaka arasında elektronların kutuplaşarak oluşturduğu elektrik alan içerisinde elektriksel yükü depolayabilen ekipmana kapasitör adı verilir (Şekil 2.8). Yüksek sığaya bir diğer anlamıyla yüksek elektrik yükü depolama kabiliyetine sahip olanlar ultrakapasitör veya süperkapasitör olarak adlandırılır (Miller ve Simon, 2008). Süperkapasitörler enerji yoğunluğu düşük olmasına karşın güç yoğunluğu yüksek, verimli, uzun çevrim ömrüne sahip ekipmanlardır ve depolama kapasitesi plaka boyutlarına bağlı olarak değişir (Burke, 2000; Ghaviha vd, 2017). Kapasitörler, taşınabilir elektrik ekipmanlarına güç sağlamak, şebeke sistemlerinde kısa dönemli elektrik dalgalanmalarını önlemek ve frekans regülasyonu sağlamak amacıyla kullanılır. Ayrıca yenilenebilir enerji sistemlerinin şebeke ile entegre hale getirilmesi amacıyla kullanımı da mümkündür (Zhang vd., 2018).





**Şekil 2.8:** Süperkapasitör temsili çizimi (Li ve Wei, 2013)

Manyetik süper iletken ile enerji depolamada ise en basit anlamda süper iletken bobin içerisinde bulunan akım ile oluşan manyetik alan içerisinde enerji depolanır. Süper iletken bobin kritik sıcaklığının altına soğutulduğunda, ihmal edilebilir bir direnç değerine sahip olacağı için akım kez akmaya başladıktan sonra zamanla azalmadan akmaya devam etmektedir. Genellikle bobinler  $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$  civarında kritik sıcaklığa sahip olan niobiyum-titanyum (NbTi) flamlardan yapılır. Manyetik süper iletkenler elektrik akımını depoladığı için tek dönüşüm depolanan alternatif akımı (AC) doğru akıma (DC) DC dönüştürmektir. Dolayısıyla yüksek verimli, kullanım ömürleri uzun ve çok kısa sürede isteklere cevap verme (20–30 ms) gibi avantajları vardır (Chen vd., 2009).



### 3. ISIL ENERJİ DEPOLAMA

Maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin hareketlerine bağlı olarak kinetik enerji ve maddenin potansiyel enerjisinin toplamı ısı enerjisi olarak adlandırılır. Isıl enerjinin aktarımı ise sıcaklık farkından kaynaklanan ısı akışıyla gerçekleşir.

Isıl enerji depolama, birim hacimde depolayabildikleri enerji bakımından birbirinden ayrılan iki farklı yöntem ile gerçekleştirilebilir. Bu yöntemler duyulur ısı depolama ve gizli ısı depolamadır (Lane, 1983; Karaipekli, 2010).

#### 3.1 Duyulur Isı Depolama

Bir madde tarafından faz değişimi olmaksızın sıcaklık değişimi sırasında emilen veya salınan ısıdır. Duyulur ısı depolamada, ısının depolanması ve salınması süresince malzemenin sıcaklığı değişir. Duyulur ısı depolamada kullanılacak maddelerin ısı kapasitesinin yüksek olması ve uzun yıllar boyunca özelliklerini koruması, çevreye karşı herhangi bir zararlı etki oluşturmaması gerekmektedir. Duyulur ısı depolama uzun ve kısa dönemli ısı depolama olarak sınıflandırılabilir. Duyulur ısı depolamada toprak, kaya vb. katı maddelerin yanı sıra su, etilen glikol, su-etilen glikol ve bazı alkoller kullanılmaktadır (Paksoy, 1992). Çizelge 3.1’de bazı duyulur ısı depolama malzemelerinin ısı ve fiziksel özellikleri verilmiştir (Dinçer, 2002). Depolanabilecek ısı miktarı; depolama maddesinin miktarına ( $m$ ), maddenin özgül ısısına ( $C_p$ ) ve sıcaklık farkına ( $\Delta T$ ) bağlıdır.

$$Q = \int_{T_i}^{T_s} mC_p dT = mC_p(T_s - T_i) = v\rho C_p \Delta T \quad (3.1)$$

Denklemden  $v$  ( $m^3$ ) maddenin hacmini,  $\rho$  ( $kg/m^3$ ) maddenin yoğunluğunu ve  $C_p$  ( $kJ/kg.K$ ) sabit basınçtaki özgül ısıyı  $T_i$  ilk sıcaklığı  $T_s$  son sıcaklığı ifade etmektedir.

**Çizelge 3.1** : Bazı duyulur ısı depolama maddelerinin ısı ve fiziksel özellikleri.

<b>Madde</b>	<b>Yoğunluk (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Özgül Isı (kJ/kg.K)</b>	<b>Isı Kapasitesi (10<sup>3</sup>kJ/m<sup>3</sup>.K)</b>
Odun	721,0	1,260	0,91
Beton	1600	0,840	1,34
Tuğla	1920	0,790	1,52
Cam	2710	0,837	2,27
Alüminyum	2702	0,903	2,44
Çakıl taşı	2050	1,840	3,77
Su	996,0	4,178	4,16

Duyulur ısı depolama sistemlerinde ısı kısa ve uzun süreli olarak depolanır (Dinçer vd., 1997). Kısa süreli depolamada günlük, uzun süreli depolamada ise mevsimsel sıcaklık farkından yararlanır. Yaz döneminde depolanan ısı kış döneminde ısıtma amaçlı, kış döneminde depolanan kış soğuğu ise yaz döneminde soğutma amaçlı kullanılır. Akiferde ısı enerji depolama, kanallarda ısı enerji depolama, yer altı mağaraları, çukur ve tanklarda ısı enerji depolama uzun süreli depolamaya örnek olarak verilebilir (Yılmazoğlu, 2010).

### **3.2 Gizli Isı Depolama**

Gizli ısı depolama katı-katı, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-sıvı ya da sıvı-gaz faz değişimi sırasında enerjinin depolanması ya da salınması ile gerçekleşir. Faz değişim süresince sabit sıcaklıkta iç enerji artışı ile madde ısı enerjisi depolar (Fleischer, 2015). Katı-gaz ve sıvı-gaz geçişleri daha yüksek gizli ısı değerine sahiptir fakat faz değişimi sırasında hacim değişimi büyük olmaktadır ve hacim değişimini kontrol altına tutabilmek için basınca dayanıklı kapların kullanılması gerekmektedir. Sıvı-sıvı dönüşümlerinde ise depolanabilecek enerji miktarı daha azdır. Katı-katı geçişlerinde ise madde kristal yapı değiştireceği için hacim değişimi minimum ve depolanabilecek gizli ısı enerjisi miktarı azdır (Wang vd., 2000; Pillai ve Brinkwarth, 1976). Bu faz değişimleri süresince ısı enerjisi depolayan malzemelere faz değiştiren madde (FDM) adı verilir.

Seçilen bir ısı uygulama sıcaklığında, faz değiştiren maddeler erime katılma döngüsü olarak bilinen, katı-sıvı faz değişimine tabi tutulan malzemelerdir (Fleischer, 2015).

Gizli ısı depolama ortamı olarak kullanılan FDM'nin enerji depolama kapasitesi denklem 3.2 ile ifade edilir.

$$Q = \int_{T_i}^{T_e} mC_p dT + mH_E + \int_{T_e}^{T_s} mC_p dT = m[H_E + C_k(T_e - T_i) + C_s(T_s - T_e)] \quad (3.2)$$

Bu ifadede  $C_k$  ve  $C_s$  sırasıyla katı ve sıvı fazın sabit basınçtaki özgül ısıları (kJ/kg.K);  $T_0$  başlangıç sıcaklığı,  $T_e$  erime sıcaklığı ve  $T_s$  son sıcaklık (K) ve  $H_E$  erime gizli ısısıdır (kJ/kg). Bu eşitlikteki birinci ve üçüncü terim FDM'nin duyulur ısısını, ikinci terim ise, erime gizli ısısını temsil eder.

Isıl enerji depolama sistemleri, mevcut ısıyı, ısıtma ya da soğutma uygulamalarında daha sonra kullanmak üzere farklı yollarla yalıtılmış bir depoda saklamaktadır. Isıl enerji depolama sistemleri arz ve talep arasındaki uyumsuzluğun üstesinden gelmek için kullanılabilir. Gizli ısı depolamada kullanılacak malzemelerde olması gereken özellikler başlıca beş başlık altında toplanmıştır (Khudhair ve Farid, 2004; Tyagi ve Buddhi, 2007; Sharma vd., 2009).

#### Isıl özellikler:

- Faz değişimi sabit sıcaklıkta gerçekleşmeli ve tersinir olmalı,
- Birim hacim veya kütle başına düşen erime gizli ısısı yüksek olmalı,
- Isıl iletkenliği yüksek olmalı,

#### Kinetik özellikler:

- Aşırı soğuma davranışı göstermemeli veya çok az göstermeli,
- Yüksek çekirdeklenme hızı ve yüksek kristal oluşum hızına sahip olmalı,

#### Fiziksel özellikler:

- Faz değişimi sırasında hacim değişimi küçük olmalı,
- Düşük buhar basıncına sahip olmalı,
- Küçük hacimlerde kullanılabilmesi için yüksek yoğunluğa sahip olmalı,

- Faz ayrımı meydana gelmemesi için düzenli bir erime ve katılma davranışı göstermeli,

#### Kimyasal özellikler:

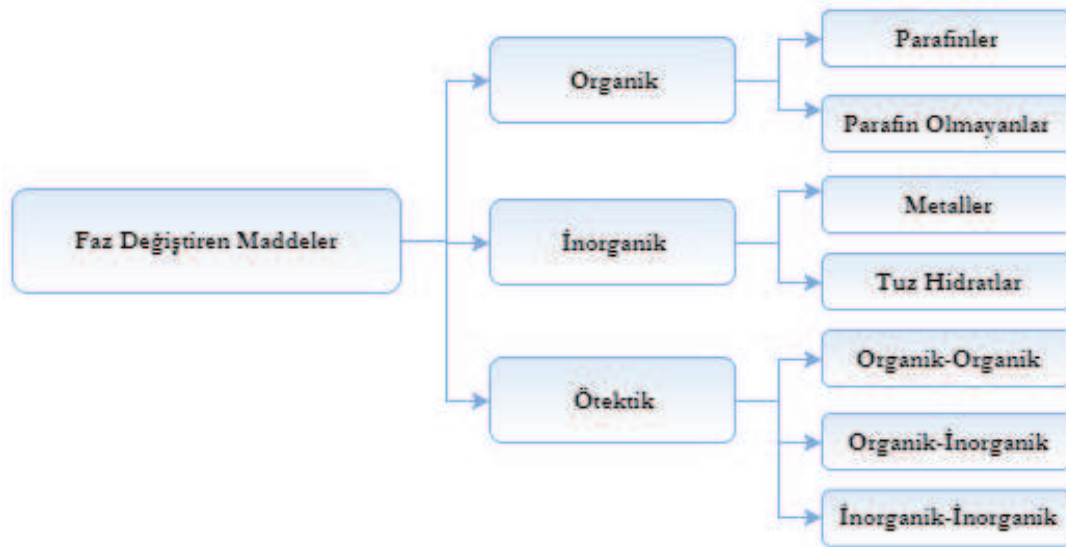
- Uzun dönemli kimyasal kararlılığa sahip olmalı, kimyasal özellikleri değişmemeli,
- Erime/donma döngüsü tamamıyla tersinir olmalı,
- Zehirleyici, yanıcı, patlayıcı ve korozif olmamalı,

#### Ekonomik özellikler:

- Uygulama alanı geniş olmalı,
- Düşük maliyetli ve kolay bulunabilir olmalıdır.

### 3.2.1 Faz değiştiren maddelerin sınıflandırılması

Faz değiştiren maddeler temel olarak organik, inorganik ve ötektik bileşikler şeklinde gruplandırılırlar (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1** : Faz değiştiren maddelerin sınıflandırılması (Sharma vd., 2009; Zalba vd., 2003; Kuznik vd., 2011; Abhat, 1983).

### 3.2.1.1 Organik FDM'ler

Organik faz değiştiren maddeler, parafinler ve parafin olmayanlar olarak iki alt gruba ayrılır.

#### *Parafinler*

Büyük oranda ağır hidrokarbonlardan oluşan ve oda sıcaklığında mum kıvamında olan organik faz değiştiren maddelerdir. Kimyasal zincir yapısının sonlarında 2-metil grubu gibi kuvvetli zincire sahip hidrokarbon içerir ve  $C_nH_{2n+2}$  formülü ile gösterilirler. Karbon sayısı C5 ve C15 arasındaki parafinler sıvı halde, C15'den büyük olanlar ise mum (wax) halinde bulunur. Yapılarında bulunan alkan zincir uzunluğuna bağlı olarak düz zincirli (n-alkan) veya dallanmış (izo-alkan) olabilir. Erime noktası ve gizli ısısı zincir uzunluğu arttıkça artar. Faz ayrımı olmaksızın sürekli olarak eriyip donma özelliğine sahip olan parafinler, aşırı soğuma göstermezler ya da çok az gösterirler. Kimyasal olarak kararlı yapıdadırlar ve geniş sıcaklık aralığında kullanılabilirler. Erimiş halde düşük buhar basıncına sahiptirler ve faz değişimi sırasında küçük hacim değişimi gösterirler. Parafinler güvenilir ve ucuz olmalarının yanı sıra korozif değildirler. Düşük ısıl iletkenliğe sahip olma, plastik kaplar ile uyumsuzluk ve nispeten yanıcı olma gibi istenmeyen özellikleri de mevcuttur (Hale vd., 1971). Bazı parafinlerin ısıl özellikleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir (Hale vd., 1971; Sharma vd., 2009; Mondieig vd., 2004; Cabeza vd., 2011).

#### *Parafin olmayanlar*

Kimyasal formül olarak  $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$  şeklinde gösterilir ve parafinlerle benzer karakteristik özellik gösterirler. Trigliserit adı verilen yağlardan elde edildikleri için yağ asidi olarak adlandırılırlar. Bir ucunda metil grubu diğer ucunda karboksil grubu ihtiva eden uzun hidrokarbon zinciri yapısındadırlar. Düşük karbon sayısına sahip olanlar oda sıcaklığında sıvı iken yapılarındaki karbon sayıları arttıkça viskoziteleri artar ve katı halde bulunurlar. Yağ asitlerinin ham maddeleri yenilebilir bitkisel ve hayvansal yağlardan da elde edilmektedir (Su vd., 2015). Saf yağ asitlerinin ısıl özellikleri Çizelge 3.3'de verilmiştir (Zalba vd., 2003; Sharma vd., 2009; Yuan vd., 2014; Cabeza vd., 2011).

**Çizelge 3.2 : Parafinlerin ısı özellikleri.**

Bileşik	Kimyasal Formülü	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı (kJ/kg)	Isıl İletkenlik (w/mK)
n-Dodekan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-12,0	170	0,21
n-Tridekan	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	-6,0	157	-
n-Tetradekan	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	5,80	227	-
n-Pentadekan	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	10,0	207	0,17
n-Hekzadekan	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18,2	238	0,21
n-Heptadekan	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	22,0	215	-
n-Oktadekan	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	28,2	245	0,39* ; 0,157**
n-Nanodekan	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	31,9	222	0,21*
n-Eikosan	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	37,0	247	0,426* ; 0,146**
Parafin mumu	-	32,0	251	0,514* ; 0,224**

\* Katı, \*\*Sıvı

**Çizelge 3.3 : Saf yağ asitlerinin ısı özellikleri.**

FDM	Kimyasal Formülü	Erime Noktası (°C)	Gizli Isı (kJ/kg)
Asetik asit	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	16,70	184,00
Oleik asit	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	13,60	138,00
Kaprik asit	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	29,62-32,14	139,77-156,40
Laurik asit	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	42,14-44,33	175,80-217,29
Miristik asit	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	51,50-58,00	178,14-210,70
Palmitik asit	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	58,90-65,50	185,4-233,24
Stearik asit	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	53,80-70,90	159,3-258,98



### 3.2.1.2 İnorganik FDM'ler

İnorganik faz değiştiren maddeler organik maddelere göre birim hacimde iki kat daha fazla depolama kapasitesine sahiptir (Tyagi ve Buddhi, 2007; Verma vd., 2008; Mohamed vd., 2017). Ayrıca inorganik FDM'ler yüksek sayıdaki erime/donma çevrimden sonra dahi erime ısısını koruyabilmelerine rağmen, uyumsuz erime özelliğine sahiptirler (Sharma vd., 2015). Hacimsel olarak yüksek gizli erime ısısına sahip olmaları, yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları ucuz ve kolay bulunabilmeleri inorganik FDM'lerin avantajları olsa da tuz ve tuz hidratların aşırı soğuma göstermeleri ve faz ayırımına uğramaları, çoğu metallere karşı korozif olmaları, tahriş edici olmaları ve yüksek hacim değişimi göstermeleri dezavantajları olarak sayılabilir (Su vd., 2015). Bazı inorganik faz değişim maddelerinin erime noktaları ve erime entalpileri izelge 3.4'de gösterilmiştir (Hale vd., 1971; Sharma vd., 2009; Pielichowska ve Pielichowski, 2014; Kosny, 2015; Mohamed vd., 2017; Cabeza vd., 2011).

**Çizelge 3.4 :** Bazı inorganik FDM'lerin erime noktaları ve entalpileri.

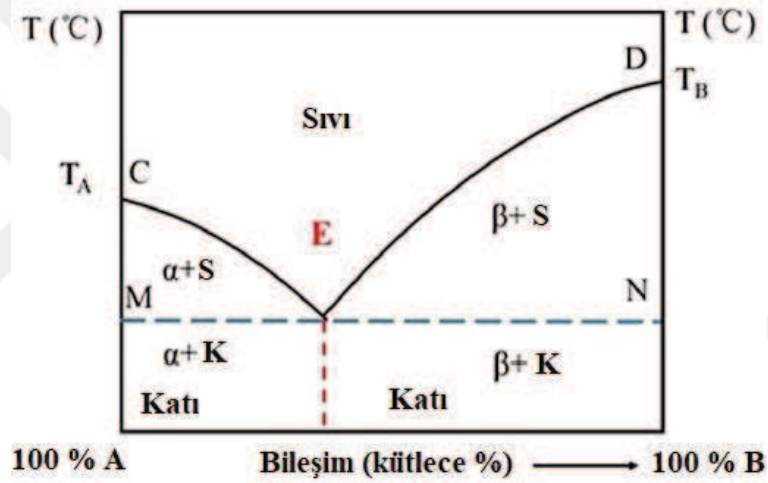
Bileşik	Formül	Erime Noktası (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
Alüminyum klorr	AlCl <sub>3</sub>	192	280	-
Lityum nitrat	LiNO <sub>3</sub>	250	370	-
Sodyum nitrat	NaNO <sub>3</sub>	307	172	-
Potasyum nitrat	KNO <sub>3</sub>	333	266	-
Potasyum hidroksit	KOH	380	150	-
Potasyum perklorat	KClO <sub>4</sub>	527	1253	-
Lityum hidrr	LiH	699	2678	-
Magnezyum klorr	MgCl <sub>2</sub>	714	452	-
Tetrasodyum pirofosfat dekahidrat	Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	70	184	1520

**Çizelge 3.4 (devamı) :** Bazı inorganik FDM'lerin erime noktaları ve entalpileri.

Bileşik	Formül	Erime Noktası (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
Baryum hidroksit oktahidrat	Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	78,0	266	2180
Alüminyum amonyum sülfat dodekahidrat	AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	95,0	269	-
Magnezyum klorid hegzahidrat	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	117,0	169	1560
Magnezyum nitrat hegzahidrat	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	89,3	150	-
Kalsiyum klorid hegzahidrat	CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	29,4	170	1800
Lityum nitrat trihidrat	LiNO <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	29,9	296	1550
Sodyum sülfat dekahidrat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	32,4	253	1460
Sodyum karbonat dekahidrat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	33,0	251	1440
Sodyum hidrojen fosfat dodekahidrat	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	36,0	280	1520
Demir klorür hegzahidrat	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	37,0	226	-
Magnezyum sülfat heptahidrat	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	48,4	202	-
Sodyum hidroksit monohidrat	NaOH.H <sub>2</sub> O	64,3	272	1720
Kalsiyum bromür hegzahidrat	CaBr <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	34,0	138	-

### 3.2.1.3 Organik ve inorganik bileşiklerin ötektikleri

Faz değişimi için gerekli olan sıcaklık saf maddelerin erime sıcaklığı ile tam olarak çakışmadığı zamanlarda iki ya da fazla FDM'nin belirli kütle oranında hazırlanması ile ötektik karışımlar meydana gelir. Ötektik karışımlar minimum erime noktasında bileşenlerin düzenli erime ve katılma özelliği gösterdiği karışımlardır. Çizelge 3.5'de bazı ötektik karışımların ısıl özellikleri verilmiştir (Kosny, 2015; Sharma vd., 2009; Zalba vd., 2003; Karaipekli ve Sarı, 2008, 2010; Cabeza vd., 2011). Şekil 3.2'de ikili ötektik karışımların faz diyagramı gösterilmiştir. Ötektik karışımda bileşenler A ve B sembolleri ile gösterilmiştir. A ve B bileşenlerinin katı fazları sırasıyla  $\alpha$  ve  $\beta$ , erime sıcaklıkları ise C ve D noktalarında belirtilmiştir. Ötektik sıcaklık eğrisi MN boyunca gösterilmiş olup ötektik nokta ise E ile belirtilmiştir.



Şekil 3.2 : İkili ötektik karışımların faz diyagramı (Ke, 2017).

Çizelge 3.5 : Bazı ötektik karışımların ısıl özellikleri.

Ötektik Karışım	Oran (kütlece %)	Erime Noktası (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)
Kaprik-laurik asit	65-35	18,0	148,0
Kaprik-miristik asit	73,5-26,5	21,4	152,0
Kaprik-palmitik asit	66-54	24,0	147,0
Kaprik-palmitik asit	76,5-23,5	21,8	171,2
Laurik-kaprik asit	55-45	21,0	143,0

**Çizelge 3.5 (devam):** Bazı ötektik karışımların ısıl özellikleri.

Ötektik Karışım	Oran (kütlece %)	Erime Noktası (°C)	Erime Entalpisi (kJ/kg)
Kaprik-stearik asit	82-17	24,7	178,6
Laurik-palmitik asit	77-23	33,0	150,6
Laurik-miristik asit	69-31	35,2	166,3
Laurik-miristik asit	66-34	34,2	168,8
Laurik-stearik asit	75,5-24,5	37,0	183,7
Miristik-palmitik asit	58-42	42,6	169,7
Miristik-stearik asit	64-36	44,1	182,4
Palmitik-stearik asit	64,2-35,8	52,3	181,7
Naftalen-benzoik asit	67,1-32,9	67,0	123,0
Butil stearat-butil palmitat	49-48	17,0	138,0
Metil stearat-setil stearat	91-9	22,2	180,0
Metil stearat-metil palmitat	86-14	23,9	220,0
Metil stearat- setil palmitat	91-9	28,2	189,0
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O+ CaBr <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	45-55	14,7	140,0
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O+ MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	58,7-41,3	59,0	132,2

### 3.2.2 Faz değıştiren maddelerin kapsüllenmesi

Kapsülleme çekirdek maddenin polimer bir kabuk tabaka ile makro veya mikro/nano boyutta kaplanmasıdır. Çekirdek malzeme ve kabuk malzemesi organik ve inorganik olabilir. Kabuk malzeme, çekirdek malzemenin dış çevreden etkilenmesini en aza indirmek, hacmini korumak ve reaktif bileşiklerin çevreye olan zararlarını azaltmak için bir bariyer görevi görür. Kapsülleme endüstriyel olarak çoğunlukla ilaç sanayisinde ve tarımda kullanılmaktadır. Isıl enerji depolamada ise FDM çekirdek malzemesi olarak kullanılır ve başka bir polimer kabuk yapısı ile kaplanır. Kapsüllemeye amaç, iç malzemenin dış etkilere maruz kalmasını en aza indirmek,

malzemeyi katı kabuk içerisinde faz değişimi sırasında belirli bir hacimde tutmak ve ısı transfer yüzeyini arttırmaktır (Farid vd., 2004; Zhao ve Zhang, 2011; Liu vd., 2016). Mikro/nano boyutta kapsülleme yapabilmek için literatürde genellikle ara yüzey polimerizasyonu, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu, püskürtmeli kurutma, koaservasyon yöntemleri kullanılmıştır (Jamekhorshid vd., 2014). Isıl enerji depolamada seçilen dış kabuk malzemenin belirlenen FDM ve uygulama sıcaklığı için uygun olması, fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olması en önemli unsurdur (Khadiran vd., 2015; Konuklu vd., 2015).

Püskürtmeli kurutma tekniğinde, katı-sıvı çözelti veya süspansiyon içerisindeki homojen haldeki katı numune hava akımı içerisinde çok küçük damlacıklar halinde püskürtülerek numune kurutulur (Khadiran vd., 2015). Koaservasyon yöntemi basit ve kompleks olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Basit koaservasyonda, moleköl ağırlığı düşük madde ile çözünmüş bir polimer madde arasında etkileşim gerçekleşir. Kompleks koaservasyonda ise zıt yüklere sahip makro moleküller arasında bir etkileşim olmaktadır (Jamekhorshid vd., 2014). Süspansiyon polimerizasyonu monomerin organik fazda çözünmesi, su/yağ tipi emülsiyon oluşturması (monomerin küçük damlacıklar halinde asılı kalması) ve çekirdek malzemedan ayrılıp çökmesi ile katı oluşumu aşamalarından meydana gelir. Asılı kalan damlacıklar düzgün küresel tanecik yapısına sahiptir (Su vd., 2015). Ara yüzey polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki fazın ara yüzeyinde polimerleşme gerçekleşir. Monomer polimerleşme için iki fazın ara yüzeyini kullanır (Liu vd., 2016). Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz içerisinde monomer fazı emülsiyon halinde dağılmıştır. Ana faz içerisinde başlatıcı çözünmüştür ve çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler monomer fazın ana faz içerisinde stabil kalmasına yardımcı olur (Konuklu vd., 2015; Su vd., 2015).

### **3.3 İlgili Çalışmalar**

Gizli ısı enerji depolama çalışmaları; faz değiştiren maddelerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve ısı enerji depolama özelliklerinin belirlenmesi, ısı transfer davranışının modellenmesi şeklinde genelleştirilebilir. Bu çalışmaların, ısıtma

sistemlerinde, soğutma uygulamalarında ve binalarda kullanılan yapı malzemeleri üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

Paksoy vd. (2000) güneş enerjisi ile birleştirilmiş akifer ısı enerji depolama sistemi tasarlamışlardır. Güneş ısını, yaz ve kış aylarında depolayarak hastanede ısıtma ve soğutma sağlamayı amaçlamıştır.

Sarı (2005) yapıcı kararlı FDM hazırlamak için SA, LA, PA ve MA yağ asitlerini kullanmıştır. İkili ötektik karışımlar hazırlayıp bu karışımların ısı özelliklerini ve ısı kararlılığını DSC analizi ile incelemiştir. Hazırlanan malzemelerin dört yıllık bir süre içerisinde ısı kararlılıklarında değişme olmayacağını ve ikili ötektik FDM'lerin pasif güneş ısıtma sistemlerinde kullanımının uygun olduğunu belirtmiştir.

İbrahim vd. (2008) enerji depolama sistemlerini depolama kapasitesi, verimlilik, maliyet, çevresel etki açısından inceleyip karşılaştırmalı analizine yer vermişlerdir. Enerji depolama, zincirin son halkası olmasına karşın yenilenebilir enerjilerin gelişmesi için kilit unsur olarak nitelendirilmiştir.

Benli ve Durmuş (2009) çalışmalarında, sera ısıtmasında kullanılan güneş kolektörü sisteminde ısı enerji depolama amaçlı malzeme kullanmışlar ve malzemenin ısı performansını incelemiştir. Performans sonuçlarına göre ısı depolama sistemi 3-4 saat boyunca seranın günlük enerji ihtiyacının %18-23'ünü karşılamıştır.

Ahmed vd. (2010) kamyonlardaki soğuk hava deposu sistemini ısı depolama malzemesi kullanarak modifiye etmişlerdir. Bu sistemde, kapalı çevrimde bir soğutucu (chiller) ve iki ısı değiştirici ile soğutma etkisi sağlanmaktadır. Sonuç olarak, ortalama ısı transfer kaybı % 16,3 azaltılmış ve enerji tasarrufu sağlanmıştır.

Sharma vd. (2015) farklı uygulamalarda kullanılmak üzere ısı depolama malzemesi içeren mevcut depolama sistemlerinin incelenmesini ve analizini özetlemiştir. Güneş enerjili su ısıtma sistemlerine uygulanan depolama üniteleri, güneşte pişirme, sera ısıtmaları, elektronik ekipman soğutması, bina ısıtma ve sıcak su kullanım sistemlerine örnekler verilmiştir. Duvar panolarında ısı malzeme kullanılması üzerine yapılan çalışmalarda; Stovall ve Tomlinson (1995) normal bir duvar panosunda hacimce %30 kadar ısı depolama malzemesi kullanılması durumunda sistemin beş yıllık geri ödeme süresinde pasif güneş enerjisi sistemlerine göre daha tasarruflu olduğunu belirtmektedir. Oliver (2012) ısı depolama malzemesi içeren yeni bir

kompozit alçı hazırlamıştır. Hazırlanan kompozit alçının lamine alçıya göre 5 kat fazla ısı enerji depoladığını vurgulamıştır. Weng vd. (2011) ısı pompası sisteminde ısı depolama malzemesi kullanılması ile fan güç tüketiminde %46 azalma sağlamışlardır. Elektronik ekipman soğutulmasında, Ollier vd. (2014) karbon nanotüp kullanılarak geliştirdikleri malzeme ile ekipmanın sıcaklığını azaltmayı başarmışlardır.

Joybari vd. (2015) soğutucu sistemlerinde enerji depolama malzemesi uygulamalarını kapsamlı bir şekilde incelemişler ve her ısı depolama malzemesinin avantaj ve dezavantajlarını sunmuşlardır. Aynı zamanda ısı depolama malzemesinin sistem elemanları arasında farklı bölgelerde konumlandırılmasının sistemdeki etkileri araştırılmıştır. Isıl depolama malzemesi kompresör ve yoğuşturucu arasında kullanıldığı durumda sistemin performans katsayısını (COP) %6, yoğuşturucu ve genişleme valfi arasında kullanıldığında %8 artırdığı sonucuna varılmıştır. Sistemde ısı depolama malzemesinin buharlaştırıcı ve yoğuşturucuda eşzamanlı uygulanmasının ise daha avantajlı olduğu vurgulanmıştır.

Giro-Paloma vd. (2016) yaptıkları çalışmada ısı depolama malzemelerinin tipleri, hazırlama metotları ve uygulamalarını incelemişlerdir. Oró vd. (2013) kafe vb. mekânlarda kullanılan büyük dondurma soğutucuları içerisindeki 5 L'lik küçük kapların alt kısmında 10 mm, yan kısımlarında 20 mm kalınlığa sahip FDM kullanılması ile soğutucu hacminde ekstra %7'lik artış ile sıcaklık artışını engelleyip dondurma kalitesini iyileştirmişlerdir. Sukhorukov vd. (2005) ısı enerji depolama malzemelerinin boyutları hakkında yaptıkları araştırma ile mikrokapsüllenen ısı depolama malzemelerinin daha kararlı olduğunu vurgulamışlardır. Nano boyutta kapsüllenen ısı depolama malzemeleri mikro boyutta kapsüllenenlere göre daha az mekanik deformasyon göstermiştir. Kuznik vd. (2011) ısı depolama malzemelerinin kalitesini değerlendirmek için; ortalama çap, ortalama kabuk kalınlığı ve kapsülün toplam kütlesine kıyasla ısı depolama malzemesinin kütle yüzdesinin önemli özellikler olduğunu vurgulamışlardır. Sánchez vd. (2008) reaksiyon sıcaklığı, karıştırma oranı ve parafin/stiren kütle oranının ısı özelliklere etkisini incelemişlerdir. Sánchez-Silva vd. (2010) ısı depolama malzemesi hazırlamada süspanسیون polimerizasyonu yöntemini kullanarak, yöntemin partikül birleşmesi ve parçalanması, ikincil çekirdekleşme ve monomerin ara yüzeye difüzyonu gibi çok sayıda eş zamanlı mekanizma tarafından yönetildiğini ortaya koymuşlardır.



Sarı vd. (2010) emülsiyon polimerizasyonu metodu kullanarak n-heptadekanı PMMA kabuk içerisine kapsüllemişlerdir. Bu yöntemde polimer ve yağ içeren karışıma emülsiyon yapıcı malzeme eklenir. Emülsifikasyon sonucunda su/yağ emülsiyon fazı ve çapraz bağlı bir sistem oluşur. DSC, SEM ve TGA analizlerine göre mikrokapsüllenen FDM'lerin çapları 0,14-0,40  $\mu m$ 'dir ve ısı kararlılıkları 5000 ısı çevrim testinden sonra bile tatmin edicidir. Ara yüzey polimerizasyonu, damlacık yüzeyinde veya reaktif monomerlerin polimerizasyonu ile partikül üzerinde oluşturulur ve kapsüllenecek malzeme ile birlikte organik fazın bir sulu faza dağıtılmasını içerir. Liang vd. (2009) çalışmalarında poliüre sisteminde bütül stearat kullanarak ara yüzey polimerizasyonu ile mikro boyutta kapsüllemiş ısı depolama malzemesi hazırlamışlardır. Cabeza vd. (2007) soğutma uygulamalarında yüksek enerji tasarrufu için ısı depolama malzemesi kullanarak yenilikçi beton malzemesi geliştirmişlerdir. Castell vd. (2010) ısı depolama malzemelerini iki farklı yapı malzemesinde (alveolar tuğla ve delikli tuğla) kullanarak deneysel olarak incelemişlerdir. Deneysel olarak hazırlanan küçük odalar tuğla ile örüldükten sonra ısı depolama malzemesi ile kaplanmıştır. Yapılan deney sonuçlarına göre ısı enerji depolama malzemelerinin kullanımı günlük sıcaklık dalgalanmalarını ve tepe noktasındaki sıcaklığı 1°C düşürebileceğini göstermiştir.

Zhang vd. (2016) yapı malzemesi olarak kullanılan çimento ve ısı depolama malzemeleri ile birlikte yeni bir karışım geliştirmişlerdir. Geliştirilen malzemenin yapı ve ısı performansı analiz edilmiştir. Bu yeni karışımın analiz sonuçları binalarda iç ortamın sıcaklık dalgalanmalarını azalttığı ve enerji tasarrufunu arttığı yönündedir. Test odasının maksimum sıcaklığının 6,22°C arttığı ve malzemenin ısı enerji depolama sistemlerinde uygulanabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Watson ve Barton (2017) çok akışlı ısı değiştiricilerde ısı enerji depolama malzemelerinin modellenmesi için yeni bir yöntem sunmuştur. Bu modelde düzgün olmayan denklemler (non-smooth equations) kullanılarak depolama malzemesinin ısı enerji aktarımı sayısal olarak modellenmiştir. Model daha az karmaşık olup çok akışlı ısı değiştiricilerin akış çizelgelerindeki gerçekçi simülasyonuna olanak tanımaktadır.

Sarı ve Karaipekli (2008) kaprik asit (KA) içerisine genişletilmiş perlit ilave ederek yağ asidinin ısı özellikleri ve ısı kararlılığını DSC analizi ile belirlemiştir. Ayrıca kompozit yapıyı SEM ve FT-IR analizleri ile karakterize etmiştir. Kompozit yapının



ağırlıkça %55 kaprik asit içerdiği durumda yapının kararlı olduğu ve kaprik asidin erime noktasını aşan sıcaklıklarda dahi akma göstermediğini vurgulamıştır. DSC analiz sonuçlarına göre kaprik asit içerisine ağırlıkça %10 ilave edilen genişletilmiş perlit yapısının kompozit FDM'nin ısı iletkenliğini %64 artırdığı belirtilmiştir.

Karaipekli ve Sarı (2008) kaprik asit (KA)-miristik asit (MA) ötektik yağ asidi karışımı içerisine genişletilmiş perlit ilave ederek ötektik karışımın ısı özellikleri ve ısı kararlılığını artırmayı hedeflemiştir. Karışımın ısı özelliklerini ve ısı kararlılığını DSC analizi ile belirlemiştir. Ayrıca, kompozit yapıyı SEM ve FT-IR analizleri ile karakterize etmiştir. Analiz sonuçlarına göre kompozit FDM'nin erime noktası, donma noktası, erime gizli ısısı ve donma gizli ısısı sırasıyla; 21,70°C, 20,70°C, 85,40 kJ/kg ve 89,75 kJ/kg bulunmuştur. DSC analiz sonuçlarına göre yağ asidi karışımı içerisine ağırlıkça %10 ilave edilen genişletilmiş perlit yapısının kompozit FDM'nin ısı iletkenliğini %58 artırdığı belirtilmiştir.

Alkan ve Sarı (2008) düşük sıcaklık ısı enerji depolama sistemlerinde kullanmak amaçlı stearik asit (SA), palmitik asit (PA), maleik asit (MA) ve laurik asidi (LA) polimetilmetakrilat (PMMA) destek malzemesi kullanarak döküm yöntemi ile kapsüllemişlerdir. Yağ asitlerinin ağırlıkça farklı oranları için (50, 60, 70, 80, 90) karışım hazırlamışlardır. Ağırlıkça %80 yağ asidi içeren karışımların yağ asitlerinin erime sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda akma testinde şeklini koruduğu gözlenmiştir. Bu karışımlar, optik mikroskop (OP), viskozimetri, FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve ısı özellikleri DSC analizi ile belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre binalarda zemin ısıtmasında ve binanın pasif yolla güneş enerjisi ile ısıtılmasında kullanımı faz değişim sıcaklığı ve gizli ısı depolama kapasitesi açısından uygun bulunmuştur.

Sarı vd. (2008) Stiren maleik anhidrit (SMA) destek malzemesi kullanarak gizli ısı enerji depolama sistemlerinde kullanmak amaçlı stearik asit (SA), palmitik asit (PA), miristik asit (MA) ve laurik asit (LA) yağ asitlerini kapsüllemişlerdir. Ağırlıkça %85 yağ asidi içeren karışımların yağ asitlerinin erime sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda akma testine göre şeklini koruduğu gözlenmiştir. Bu karışımlar, optik mikroskop (OP), viskozimetri, FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve SMA'nın fiziksel ve kimyasal olarak yağ asitleri ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, karışımların erime ve donma sıcaklıkları DSC analizi ile belirlenmiştir. Analiz

sonuçlarına göre, hazırlanan FDM'lerin binalarda döşeme altında ve duvar panolarında kullanımı ısı özelliklerinin uygunluğu, hazırlama kolaylığı, direkt kullanılabilme ve ek kapsülleme gerektirmeme açısından uygun bulunmuştur.

Sarı ve Karaipekli (2008) çalışmalarında kaprik asit ve palmitik asit ötektik karışımı hazırlamışlardır. DSC analizine göre ağırlıkça %76,5 kaprik asit içeren karışımın erime noktası 21,85°C donma noktası 22,15°C ve erime gizli ısısı 171,22 kJ/kg donma gizli ısısı 173,16 kJ/kg bulunmuştur. Yağ asidi ötektik karışımın ısıtma, havalandırma ve klima sistemlerinde kullanımının uygun olduğu belirtilmiştir.

Dimaano ve Watanabe (2002) kaprik ve laurik asit karışımını pentadekan (P) ilavesi ile hazırlamıştır. KA-LA:P karışımını farklı hacimsel oranlarda hazırlayıp DSC analizi ile ısı özelliklerini belirlemiştir. Hacimce %90'lık kaprik-laurik asit karışımına %10 pentadekan ilavesinin KA-LA karışımının erime sıcaklığını 13,3°C'ye, gizli ısı değerini ise 142,2 kJ/kg olarak iyileştirdiğini vurgulanmıştır.

Inoue vd. (2004) katı-sıvı faz davranışlarını incelemek adına oleik asit (OA)-stearik asit (SA) ve oleik asit (OA)-behenik asit (BA) karışımlarını hazırlamışlardır. DSC analizi ile karışımların monotektik sıcaklık-bileşim faz diyagramı gösterdiği belirtilmiştir. Termodinamik analizlerde ise, OA-SA karışımının sıvı bir fazda ideal karışım oluşturduğu ancak OA-BA karışımının sıvı fazda ideal karışım oluşturmadığı gözlenmiştir.

Wang ve Meng (2010) yapıcı kararlı yağ asidi ötektik/PMMA karışımı hazırlayıp karakterize etmişlerdir. Kaprik asit (KA), laurik asit (LA), miristik asit (MA) ve stearik asit (SA) ikili yağ ötektiklerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. KA-LA, KA-MA, KA-SA, LA-MA ve kabuk malzemesi olarak PMMA kütlece farklı oranlarda hazırlanmıştır. SEM ve POM analizleri ile ötektik karışımların PMMA kabuk ile kaplandığı ve yağ asitlerinin erime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda kabuk yapısının bozulmadığı belirtilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre PMMA ve yağ asidi ötektik karışımların birbirleriyle kimyasal reaksiyon vermedikleri belirtilmiştir. DSC analiz sonuçlarına göre KA-LA/PMMA, KA-MA/PMMA, KA-SA-/PMMA, LA-MA/PMMA'nın faz değişim sıcaklıkları ve gizli ısı değerleri sırasıyla; 21,11°C, 25,16°C, 26,38°C, 34,81°C ve 76,3 kJ/kg, 69,32 kJ/kg, 59,29 kJ/kg, 80,75 kJ/kg bulunmuştur.

Tang vd. (2015) kaprik asit (KA), laurik asit (LA), oleik asit (OA) üçlü ötektik karışıma genişletilmiş grafit ilavesiyle karışımın ısı özelliklerini iyileştirmiştir. Genleştirilmiş grafit/KA-LA-OA asit karışımının kütlece 1:35 oranında hazırlanmasıyla entalpi değerini 114,65 kJ/kg, kütlece 1:5 oranında hazırlanmasıyla ısı iletkenliğini 3,15 W/m.K olarak bulmuştur. Genleştirilmiş grafit/ KA-LA-OA asit kütle oranı 1:15 olduğunda ise optimum erime entalpisi (109,18 kJ/kg) ve ısı iletkenliğe (1,95 W/m.K) ulaşmışlardır.





## 4. İSTATİSTİKSEL ANALİZ

Nümerik ölçümlere dayalı çalışmaların teorik olarak geliştirilmesi ve uygulanması istatistiksel çalışma olarak adlandırılır. İstatistiksel yöntem, gözlemlerden bilgi edinmek ve gözlemin sonucunu temsil eden sayılardan doğru anlam çıkarmak için bir araya getirilmiş verileri analiz etmede kullanılır. Araştırma amaçlı çalışmalarda ise zaman, para ve malzeme tasarrufu için minimum sayıda deney yapmak önemlidir. Deneylerin planlanması ve tasarlanmasında istatistiksel yöntemler kullanılır. İstatistiksel yöntemler mühendislik uygulamaları başta olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahiptir (Mert, 2005).

### 4.1 Deneysel Tasarım

Bilimsel bir sürecin işleyişine dair bilgi edinmenin yollarından biri deney yapmaktır. Deney, gözlemci tarafından kasten düzenlenen koşullar altında kasıtlı gözlem yapma olarak tanımlanır (Hinkelmann ve Kempthorne, 2008). Sürecin işleyişi hakkında yapılan kestirimler ve sonucunda elde edilen veriler, yeni bir tahmin elde etmeye ve yeni bir veri eldesine yol açarak bir dizi aktiviteye sebep olur.

İstatistiksel analize dayanan deneysel tasarım, mühendislik çalışmalarının bir parçası olarak mevcut bir imalat sürecini iyileştirmek ve yeni bir süreç geliştirmek için en etkili yöntemdir. Deneysel tasarım, parametrelerin süreç üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, tanımlanması ve sürecin deneysel olarak modellenmesi amacıyla kullanılır. Deneylerin tasarlanması, yürütülmesi, analiz edilmesi ve elde edilen sonuçların yorumlanması ile sonraki çalışmalara temel oluşturacak veriler elde edilir. Deneysel tasarım, en az deney sayısı ile en çok bilgiyi sağlayarak hem zaman hem de maliyet tasarrufu sağlar. Mühendislik alanında istatistiksel olarak tasarlanmış deneyler;

- Temel tasarım parametrelerinin değerlendirilmesi ve karşılaştırılması,
- Farklı malzemelerin değerlendirilmesi,

- Ürünün farklı saha koşullarındaki tasarım parametrelerinin belirlenmesi,
- Ürün performansını etkileyen parametrelerin belirlenmesini temel alır (Montgomery ve Runger, 2013).

Deney tasarımıda kullanılan kavramlar:

*Yanıt:* deneyin sonucudur.

*Faktör:* deney sonucunu etkilediği düşünülen, deneyin başında belirlenen ve kontrol edilebilen değişkendir.

*Düzyey:* faktörlerin, deneye başlamadan önce araştırmacı tarafından belirlenen değerleridir.

*Ortak değişkenler:* deney düzeneğinde kontrol edilemeyen fakat yanıt değişkenini etkilediği tahmin edilen değişkenlerdir.

*Düzen:* bloklama, rastgeleleştirme ve test tekrarı ilkelerini içeren deneyin tamamıdır.

*Etki:* bir faktörün düzeyinin değiştirilmesiyle yanıt üzerinde meydana gelen değişikliktir.

*Cevap:* deneylerden elde edilen sonuçların ölçümüdür (Erbaş ve Olmuş, 2006).

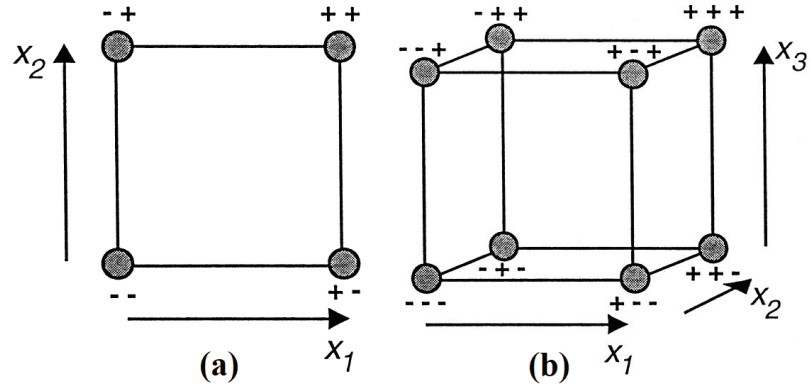
## 4.2 Deneysel Tasarım Yöntemleri

Yaygın olarak kullanılan deneysel tasarım yöntemleri dört farklı grupta toplanabilir.

### 4.2.1 Tam Faktöriyel ve Kısmi Faktöriyel deneysel tasarım

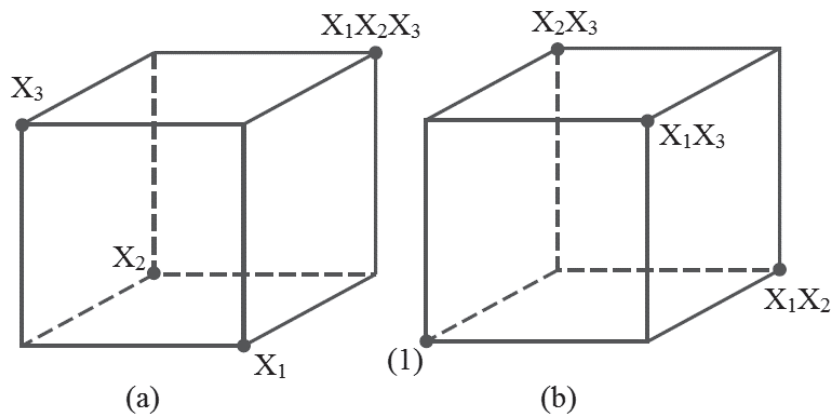
Kontrol edilebilen değişken olan faktörlerin her seviyesinden eşit sayıda deney sonucu alınır ve birebir incelenir. Faktörlerin sonuçlar üzerindeki etkileri kolaylıkla incelenebilir fakat faktör sayısı  $k$  arttıkça tasarım planındaki deney sayısı artmaktadır. Tam Faktöriyel Tasarımda, herhangi bir faktör yalnızca iki seviyede incelenmek istendiğinde deney sayısı  $2^k$  olmaktadır. Burada  $k$  değeri faktör sayısını, 2 değeri ise faktörlerin iki seviyede incelenmek istendiğini gösterir. Örneğin 4 ve 5 faktörlü tasarım planı için yapılması gereken deney sayıları sırasıyla 16 ve 32'dir. Tasarımda faktör seviyeleri en düşük seviye için "-", en yüksek seviye için "+" olarak gösterilir.

2 seviyeli 2 faktörlü ve 2 seviyeli 3 faktörlü tam faktöriyel tasarımın grafiksel gösterimi Şekil 4.1’de gösterilmiştir (Lundstedt vd.,1998).



**Şekil 4.1 :** (a) 2 seviyeli 2 faktörlü ve (b) 2 seviyeli 3 faktörlü tam faktöriyel tasarımın grafiksel gösterimi (Lundstedt vd.,1998).

Kısmi faktöriyel tasarımda bölüntü sayısı  $p$  ve faktör sayısı  $k$  ile belirtilirse, gerekli deney sayısı  $(1/2^p)2^k$ ’dir. Kısmi faktöriyel tasarımda tam faktöriyel tasarımdaki deney sayısının  $1/2$ ’si,  $1/4$ ’ü veya daha küçük bölüntülerdeki deney sayıları tasarlanır. Kısmi faktöriyel tasarımın en önemli kullanımı tarama deneyleri yapmaktır. Tasarım yapmadan önce proses üzerinde etkisi az olduğu düşünülen faktörler olduğu durumda etkisi yüksek olan faktörleri belirlemek amacıyla kullanılır. Yüksek etkiye sahip faktörler daha sonra kapsamlı olarak araştırılır. Örnek olarak 3 faktörlü tasarımın asıl ve alternatif  $1/2$  kısmi faktöriyel tasarımı Şekil 4.2’de gösterilmiştir (Montgomery vd., 2010).

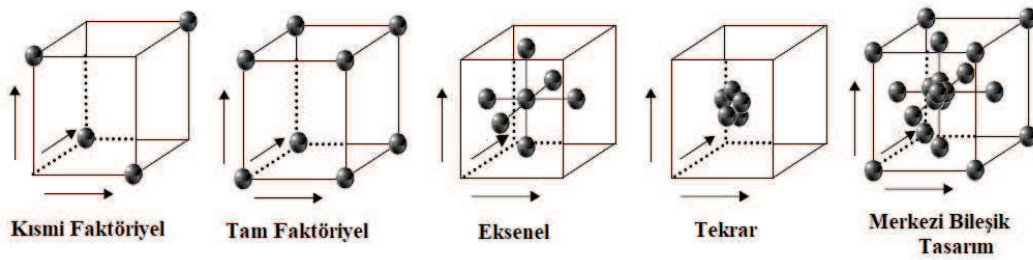


**Şekil 4.2 :** 3 faktörlü tasarımın (a) asıl (b) alternatif  $1/2$  kısmi faktöriyel tasarımı grafiksel gösterimi (Montgomery vd., 2010).

## 4.2.2 Merkezi Bileşik Tasarım

Merkezi Bileşik Tasarım çeşitli üst üste binmiş tasarımlardan oluşur. Merkezi Bileşik Tasarımda kısmi ve tam faktöriyel tasarıma ek olarak merkezde ve aksenal noktalarda deneyler yapılır (Şekil 4.3)(Brereton, 2003). Merkezi bileşik tasarımda faktörler üç seviyede; en düşük, orta ve en yüksek olarak belirlenir ve incelenir. Orta seviye deneyleri merkezdeki noktaları, en düşük ve en yüksek seviye deneyleri ise aksenal noktaları belirtir. Deneysel hatanın belirlenmesi için ise tekrar deneyleri yapılmaktadır (Zhang vd., 2007). Merkezi Bileşik Tasarım aksenal aralığın ( $\alpha$ ) uygun seçimi ile döndürülebilir hale getirilir. Dönebilirlik için aksenal boşluk değeri  $\alpha = (F)^{1/4}$  olarak ifade edilir. Burada F değeri, tasarımın faktöriyel kısımdaki nokta sayısıdır ve genellikle  $F=2^k$ 'dir (Montgomery vd., 2010). Aksenal boşluk değeri  $\alpha$ 'nın farklı değerleri için iki farklı Merkezi Bileşik Tasarım vardır.

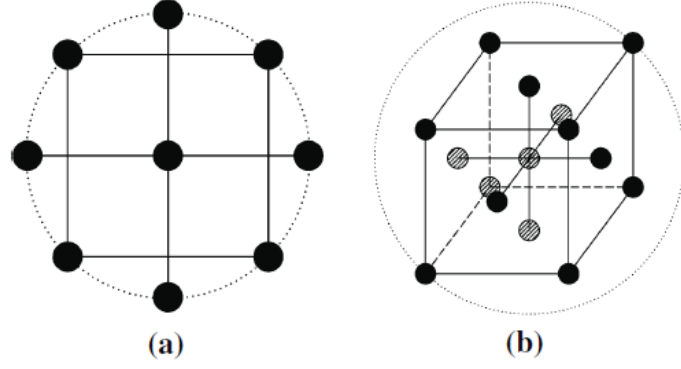
- i. Küresel Merkezi Bileşik Tasarımda aksenal boşluk değeri  $\alpha$ 'nın  $\sqrt{k}$  olması tasarımın küresele en yakın görünümü için en iyi seçimdir.
- ii. Yüzey Merkezli Bileşik Tasarımda ise aksenal noktalar her bir yüzeyin ortasındadır ve bu nedenle  $\alpha=1$  olur. Bu tasarımda, her bir faktör 3 seviyede incelenmelidir. Şekil 4.4'de küresel ve yüzey merkezli bileşik tasarımın grafiksel gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.3 : Merkezi bileşik tasarım grafiksel gösterimi (Brereton, 2003).

Merkezi bileşik tasarım, k faktör sayısı olmak üzere,  $2^k$  sayıda faktöriyel nokta,  $2k$  sayıda merkezden eşit uzaklıkta aksenal nokta ve  $n_0$  sayıda merkez nokta tekrar deneylerinden oluşur. Örnek olarak  $k=2, 3, 4$  faktör değeri için yapılması gereken deney sayıları Çizelge 4.1'de  $k=2$  ve  $k=3$  faktör sayıları için tasarımın grafiksel gösterimi ise Şekil 4.5'de gösterilmiştir (Hinkelmann ve Kempthorne, 2008; Montgomery ve Runger, 2013).

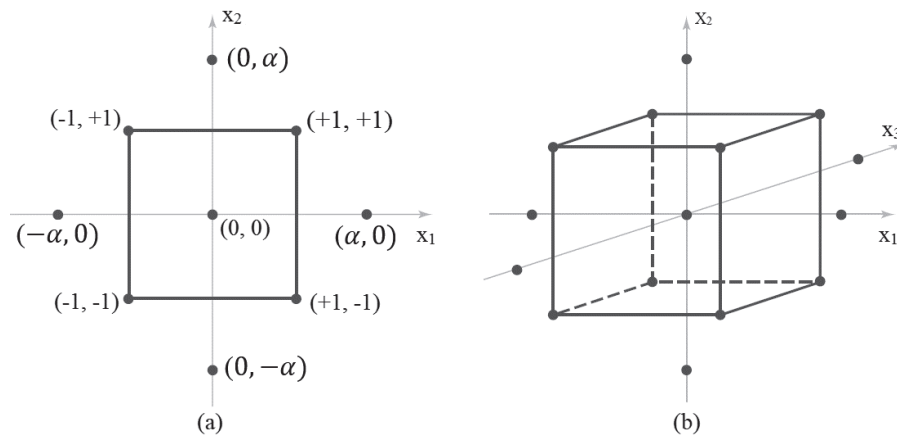




Şekil 4.4 : 2 faktörlü (a) Küresel Merkezi Bileşik Tasarım (b) Yüzey Merkezli Bileşik Tasarım temsili gösterimi (Cavazzuti, 2013).

Çizelge 4.1 : Faktör sayısı  $k$ 'nin farklı değerleri için gerekli deney sayıları.

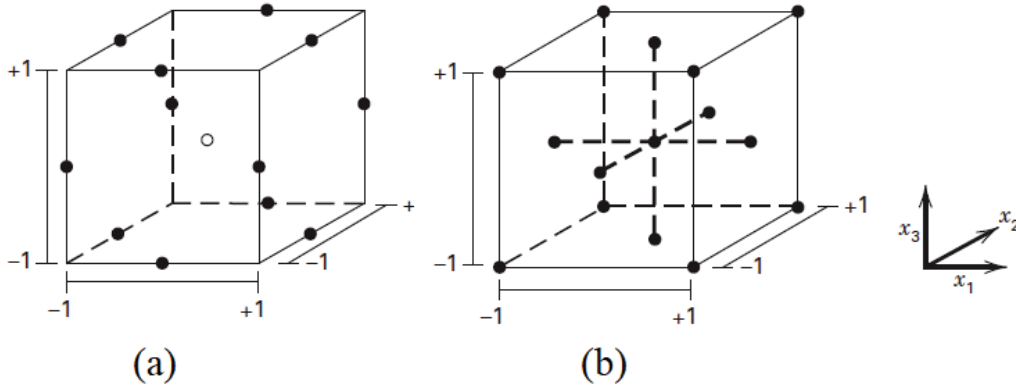
Deney Sayısı	$k=2$	$k=3$	$k=4$
Faktöriyel nokta $2^k$	4	8	16
Eksenel nokta (star point) $2k$	4	6	8
Merkez nokta $n_0$	5	5	6
Toplam	13	19	30



Şekil 4.5 : (a)  $k=2$  ve (b)  $k=3$  faktör sayıları için tasarımın grafiksel gösterimi (Montgomery ve Runger, 2013).

### 4.2.3 Box-Behnken Tasarımı

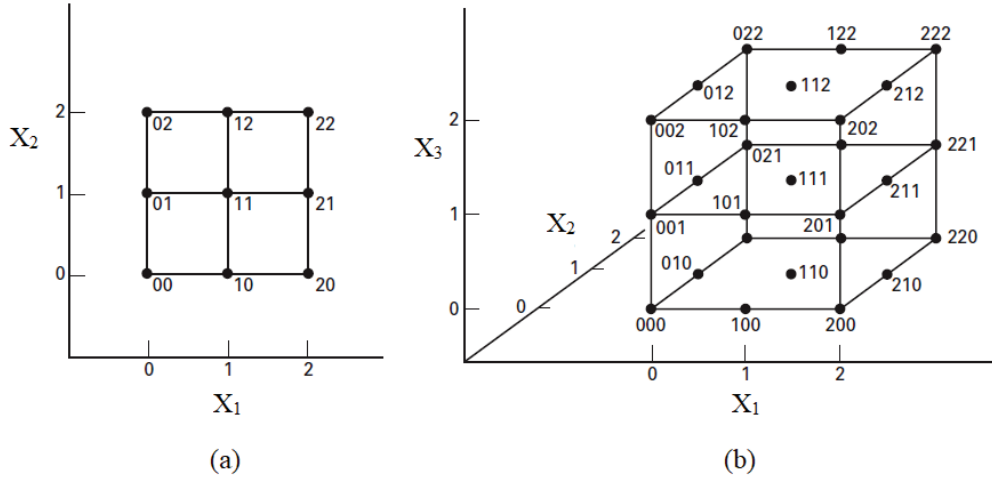
Faktörleri ikiden fazla seviyede incelemek ve Merkezi Bileşik Tasarıma göre daha az sayıda deney yapmak istendiğinde alternatif bir seçenek olarak Box-Behnken tasarımı çalışılabilir. Merkezi bileşik tasarımda olduğu gibi aksenel noktalarda ve yüzey köşe noktalarında deney yapılmaz ve böylece sınır şartlar deney tasarımında yer almadığı için istenmeyen sonuçların elde edilmesi mümkün değildir (Şekil 4.6) (Montgomery, 2013). Box-Behnken tasarımı, kübik yapının her bir kenarının her bir orta noktasında ve yapının merkezinde yapılan tekrar deneylerinden oluşmaktadır. Böylece Merkezi Bileşik Tasarıma kıyasla daha az sayıda deneyi gerektirir (Khajeh, 2009). Faktör sayısı  $k$ ,  $n_0$  merkez nokta tekrar deney sayısı olmak üzere gerekli olan minimum deney sayısı  $2k(k - 1) + n_0$ 'dır.



Şekil 4.6 : (a) Box-Behnken Tasarımı, (b) Merkezi Bileşik Tasarım (Montgomery, 2013).

### 4.2.4 Üç Seviyeli Faktöriyel Tasarım

Faktörler ara seviyelerde de incelemek istendiğinde kullanılacak deneysel tasarım yöntemidir. Tasarımda faktörler üç seviyede tanımlanmalıdır. Faktör seviyeleri düşük, orta ve yüksek olarak belirlenir ve  $k$  adet faktör için en az  $3^k$  tane deney yapılmalıdır. Bu tasarım planına  $n_0$  adet merkez noktadaki tekrar deneyleri eklenirse gerekli deney sayısı  $3^k + n_0$  olur. İki faktörlü üç seviyeli ve üç faktörlü üç seviyeli faktöriyel tasarımın grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir (Açıkalm, 2010; Montgomery, 2013).



Şekil 4.7 : (a) iki faktörlü üç seviyeli (b) üç faktörlü üç seviyeli faktöriyel tasarım (Montgomery, 2013).

### 4.3 Regresyon Analizi

Deneysel verilerin sonucunda geliştirilen modelleri matematiksel yaklaşım ile gözden geçirmek mümkündür. Herhangi bir bağımlı değişken ( $y$ ), birden çok bağımsız değişkenin ( $x$ ) fonksiyonu olarak  $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$  olarak ifade edilebilir. Regresyon analizi değişkenler arasındaki ilişkiyi tanımlama, tahmin etmede kullanılan istatistiksel analiz yöntemidir (Aydın, 2014). Regresyon analizi bağımsız değişken sayısına göre *tek değişkenli regresyon analizi* ve *çok değişkenli regresyon analizi* olarak adlandırılır. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki bağıntıya göre de *doğrusal regresyon* ve *doğrusal olmayan regresyon* olarak adlandırılır (Cook ve Weisberg, 1999; Jobson, 2012).  $Y$  bağımlı  $x$  bağımsız değişken ve  $\beta$  sabit olmak üzere doğrusal regresyon modeli denklem 4.1’de verilmiştir (Weisberg, 2005).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (4.1)$$

Regresyon analizinde bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade etmek için denklem sistemi oluşturulur ve denklemlerden hareketle matris çözümü yapılır. Örnek olarak  $k$  sayıda faktör için  $n$  tane deney yapıldığı varsayılırsa, gözlem sonuçları  $y_1, y_2 \dots y_n$  olmak üzere  $\varepsilon$  hata değeri ile değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklayan denklemler;

$$y_1 = \beta_1 x_{11} + \beta_2 x_{21} \dots \beta_k x_{k1} + \varepsilon_1$$

$$y_2 = \beta_1 x_{12} + \beta_2 x_{22} \dots \beta_k x_{k2} + \varepsilon_2 \quad (4.2)$$

⋮

$$y_n = \beta_1 x_{1n} + \beta_2 x_{2n} \dots \beta_k x_{kn} + \varepsilon_n$$

Bu denklemler matris halinde yazılırsa,

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{kn} \end{bmatrix}_{n \times k} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}_{k \times 1} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad (4.3)$$

Dört farklı matris elde edilir. Matrisler çözümlenirse, model denklemin katsayıları

$$\beta = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot Y \quad (4.4)$$

Denklem 4.4 ifadesinden elde edilir (Scheffé, 1967; Sen ve Srivasta, 1990). Denklem 4.4’de faktör seviyelerinin kodlanmış matrisi  $X$  ile gösterilmiş olup  $X^t$  ise  $X$  matrisinin transpozudur.

Regresyon analizi sonucunda elde edilen model denklemin kontrolünü sağlamak için, bazı analizlerin yapılması gereklidir.

#### *Kalanların toplamı*

Model denklemin deneyi tam olarak temsil etmesi için deneylerden elde edilen cevap değerleri ile regresyon analizinden elde edilen cevap değerleri arasındaki farkların toplamının sıfır olması gerekir. Deneyden elde edilen cevap  $y_j$ , model denklemden elde edilen cevap  $y'_j$  olmak üzere,  $\varepsilon_j$  deneysel hata değerlerinin bağımsız olduğu sistem için;

$$\sum \varepsilon_j = \sum (y_j - y'_j) = 0 \quad (4.5)$$

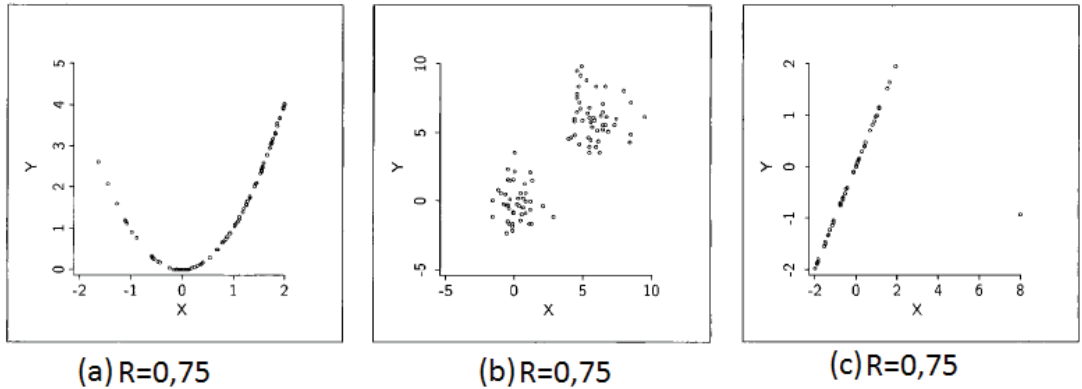
olur (Cook ve Weisberg, 1999).

### Korelasyon analizi

Rastgele iki değişkenin doğrusal olarak bağıntılı olup olmadığını eğer bu iki değişken birbiri ile bağlantılıysa arasındaki bağlantının pozitif veya negatif olduğunu belirlemek amacıyla kullanılır. Ancak bu değişkenlerdeki sebep-sonuç ilişkisi saptanamaz. Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ), model denklemden elde edilen cevapların ( $y'_j$ ) ve deneyden elde edilen cevapların ( $y_j$ ), deney sonuçları ortalamasından ( $\bar{y}$ ) uzaklaşma ölçüsüdür ve denklem 4.6 ile ifade edilir.

$$R^2 = \frac{\sum (y'_j - \bar{y})^2}{\sum (y_j - \bar{y})^2} \quad (4.6)$$

Korelasyon katsayısı  $R$ , boyutsuzdur ve daima -1 ile +1 arasında bir değer alır.  $R$ 'nin -1 olduğu durumda değişkenler arasında negatif tam doğrusal ilişki,  $R$ 'nin +1 olduğu durumda pozitif tam doğrusal ilişki olduğunu gösterir.  $R$ 'nin 0 olduğu durumda iki değişken arasında doğrusal bağıntıdan söz edilemez ancak bu değişkenler arasında doğrusal olmayan bağıntı vardır denebilir. İlişkinin negatif olduğu durumda değişkenlerden biri artarken diğeri azalır, pozitif olduğu durumda iki değişken birden artar veya azalır yorumu yapılabilir (Cook ve Weisberg, 1999; Türkbal, 2011). Korelasyon katsayısı değişkenler arasındaki eğrisel ilişkiden bağımsızdır. Yani farklı eğrisel yapıya sahip değişkenler aynı  $R$  değerine sahip olabilir. Şekil 4.9'da  $R=0,75$  değeri için farklı eğriye sahip örnekler gösterilmiştir. Ayrıca,  $R$  değeri regresyon çizgisinin eğimi ile de ilişkilendirilemez (Cook ve Weisberg, 1999).



Şekil 4.8:  $R=0,75$  için 3 farklı eğriye sahip değişkenler (Cook ve Weisberg, 1999).

#### 4.4 Varyans Analizi

ANOVA analizi olarak da bilinen varyans analizi, F testine isim kaynağı da olan Sir Ronald A. Fisher tarafından önerilmiştir. Bir hipotez testi yöntemi olup geliştirilen model denklemlerin cevap değerlerini temsil etmedeki başarısını tanımlar. Deneysel sonuçların toplam varyansı, gruplar arası (faktörler arası) varyans ve grup içi (kalan veya hata) faktör varyansı olmak üzere örnek iki şekilde açıklanır (Öztürkcan, 2006).

*Toplam Karelerin Toplamı* ( $SS_T$ );  $N$  adet gözlem için elde edilen cevaplar  $y_i$  ve cevapların ortalama değeri  $\bar{y}$  olmak üzere denklem 4.7 ile hesaplanır.

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (4.7)$$

Toplam karelerin toplamı varyans parçası olarak faktörlere göre ayrılırsa; örneğin  $M$  adet faktör için,

$$SS_T = SS_A + SS_B + \dots + SS_M = SS_E + SS_{Tr} \quad (4.8)$$

Faktörler arası ve faktör içi değişkenlerin oluşturduğu Kareler Toplamı ilgili serbestlik derecesine bölünerek Kareler Ortalaması (Mean square) elde edilir. Kareler ortalaması hipotez testinde anlamlılık kazanır. F değeri ise faktörler arası ve faktör içi Kareler Ortalamasının oranı ile bulunur. Analiz için verilen bilgiler ve hesaplanan değerler ile Çizelge 4.2'deki ANOVA tablosu oluşturulur.

**Çizelge 4.2** : ANOVA tablosu (Öztürkcan, 2006).

Değişkenlik Kaynağı	Serbestlik Derecesi (DF)	Kareler Toplamı (SS)	Kareler Ortalaması (MS)	F Değeri
Faktörler arası (Model)	k-1	$SS_{Tr}$	$MS_{Tr} = \frac{SS_{Tr}}{k-1}$	$F = \frac{MS_{Tr}}{MS_E}$
Faktör içi (Hata)	N-k	$SS_E$	$MS_E = \frac{SS_E}{N-k}$	
Toplam	N-1	$SS_T$		

F dağılımı, pay ve paydası ayrı serbestlik derecesine sahip bir dağılımdır. ANOVA tablosundan hareketle elde edilen F değeri, modelin hipotez testinin kontrolünde önem kazanır. Anlamlılık düzeyi ( $\alpha$ ) bir diğer adıyla önem düzeyi hipotez testlerinde sıklıkla %1 veya %5 olarak seçilir. Örneğin %5 seçilen anlamlılık düzeyine göre hipotez %5 olasılıkla reddedilir bir diğer deyişle %95 olasılıkla kabul edilir. Hesaplanan F değeri, F dağılım tablolarından anlamlılık düzeyine göre belirlenen  $F_{\text{kritik}} (F_{\alpha, k-1, N-k})$  değeri ile kıyaslanır ve  $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{kritik}}$  ise model denkleminin sistemi tanımlamaya uygun olduğu düşünülür (Öztürkcan, 2006; Montgomery, 2013).

ANOVA çizelgelerinde bir diğer önemli parametre de olasılık değeri (*p-değeri*)'dir. Modelin istatistiksel anlamlılığını test etmek için anlamlılık düzeyi ( $\alpha$ ) ile *p-değeri* arasında yapılan kıyaslamadır. Eğer *p-değeri*  $< \alpha$  ise geliştirilen model istatistiksel olarak anlamlıdır yorumu yapılır. P değeri anlamlılık düzeyinden ( $\alpha$ ) ne kadar küçük ise istatistiksel olarak çok yüksek anlamlılık eğilimi gösterdiği söylenebilir.





## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Maddeler

Enerji depolama malzemelerinin üretilmesi sürecinde yağ asidi/parafin kompozit karışımlarının hazırlanmasında kullanılan 2,2'-azobisisobüronitril, AIBN (başlatıcı) Aldrich Chemistry firmasından satın alınmış ve etanolde tekrar kristallendirilmiştir. Stiren (St) (monomer), divinilbenzen (DVB) (çapraz bağlayıcı), setil trimetilamonyum bromür (CTAB) (katyonik sürfaktan), oleik asit (OA) (yağ asidi) ve kaprik asit (KA) (yağ asidi), n-hekzadekan (HD) (parafin) alındığı gibi kullanılmıştır. Kullanılan maddelerin kimyasal formülleri ve ısıl özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Malzemelerin kimyasal özellikleri.

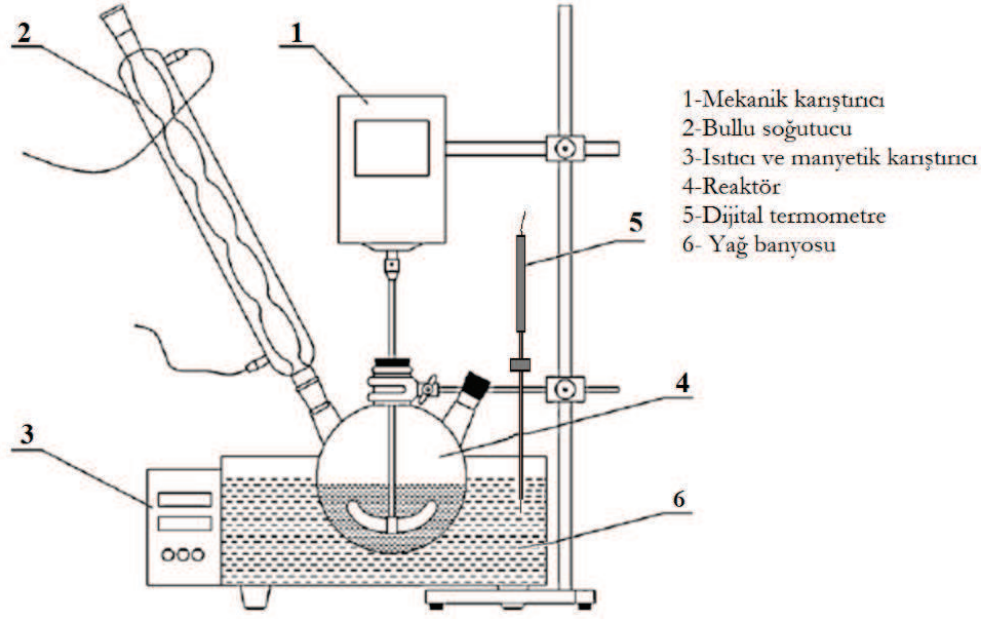
Madde	Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Safılık (%)	Tedarikçi
Oleik Asit	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282,46	194	13-14	>= 90	Sigma Aldrich
Kaprik Asit	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172,26	268	27-32	>=98	Sigma Aldrich
n-hekzadekan	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226,44	135	18	>=99	Merk
Stiren	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104,15	31	-31	>=99	Merk
Divinilbenzen	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130,20	195	-67	=80	Abcr GmbH

## 5.2 Faz Değiştiren Maddelerin Sentezlenmesi

OA-KA-HD/St-DVB mikrokapsülleri emülsiyon polimerizasyonu ile aşağıda tarif edilen prosedüre göre hazırlanmıştır. CTAB ve deiyonize sudan oluşan 50 mmol/L konsantrasyondaki su fazı, oda sıcaklığında 10 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. St ve DVB monomerleri, OA, KA ve HD'dan oluşan ötektik karışım ve AIBN başlatıcısı oda sıcaklığında 10 dakika süreyle karıştırılarak yağ fazı hazırlanmıştır. Daha sonra su fazı, 250 ml'lik dibi yuvarlak üç boyunlu cam reaktördeki yağ fazına damla damla ilave edilerek, karıştırma işlemine mekanik karıştırıcı ile 1 saat süreyle devam edilmiştir. Elde edilen yağ/su emülsiyonunun şekil 5.1'de gösterilen sistemde 70°C'de 6 saat süreyle polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının sabit tutulması için silikon yağ banyosu kullanılmış ve 6 saatlik reaksiyon süresi boyunca sıcaklık kontrol altında tutulmuştur. Karıştırma mekanik karıştırıcı ile yapılarak karışımın düzgün olması sağlanmıştır. Reaksiyon balonundan maddelerin buharlaşmasını önlemek için bullu soğutucu kullanılmış ve buharlaşan ürünlerin üç boyunlu balona geri dönmeleri sağlanmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda kapsüllenen FDM'ler oda sıcaklığına soğutulmuş ve etanolde öktürölmüştür. Çöken ürün, süzme ve deiyonize su ile yıkama işlemlerinin ardından vakum etüvünde 40°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Örnek olarak kabuk/çekirdek oranı hacimce 1:1 hazırlanan mikrokapsüllerin bileşimi izelge 5.2'de, mikrokapsüllenmiş FDM'lerin hazırlanma prosesi ise şekil 5.3'de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.2 :** Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanan mikrokapsüllenmiş FDM'nin bileşimi.

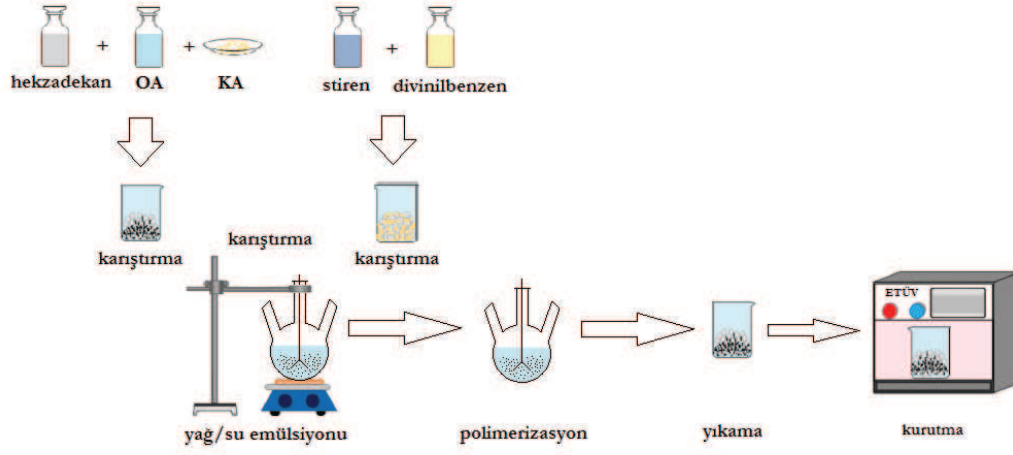
<b>ekirdek Kısmı</b>	<b>Miktar (Hacimce %)</b>	<b>Kabuk Kısmı</b>	<b>Miktar (Hacimce %)</b>
<b>OA</b>	25	<b>St</b>	90
<b>KA</b>	25	<b>DVB</b>	10
<b>HD</b>	50		



Şekil 5.1 : Deney düzeneği temsili çizimi.



Şekil 5.2: Deney düzeneği.



Şekil 5.3 : Mikrokapşülenmiş FDM'lerin hazırlanma prosesi.

### 5.3 Kullanılan Cihazlar

FDM'lerin sentezlenmesi sırasında mekanik karıştırıcı (HS-100D WiseStir, Daihan Scientific) ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (MSH-20D, Daihan Scientific) kullanılmıştır. Elde edilen malzemelerin kurutulmasında ise Wisd Lab Instrumental vakum etüvü kullanılmıştır.

### 5.4 Faz Değiştiren Maddelerin Karakterizasyonu

#### 5.4.1 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi

Kompozit FDM'lerin erime-katılma sıcaklığı, gizli ısı değeri gibi ısıl-fiziksel özellikleri Çankırı Karatekin Üniversitesi ve Kastamonu Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan (sırasıyla; SETERAM DSC 131 evo model, Hitachi DSC7020) diferansiyel taramalı kalorimetre cihazları ile belirlenmiştir. DSC analizleri kompozit FDM'lere 10 °C/dk ısıtma hızında azot atmosferi altında -10°C ile 80°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

#### 5.4.2 Termogravimetri (TGA) analizi

FDM'lerin sıcaklığa bağlı olarak kütledeki değişimi incelemek için termogravimetrik analiz tekniği uygulanmıştır. Numune belirli bir sıcaklık aralığında ısıtılmış ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. FDM'lerin termogravimetri analizi Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma

Laboratuvarında bulunan Seiko TG/DTA 6300 EXSTAR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analiz azot atmosferi ortamında 10°C/dak ısıtma hızında uygulanmıştır.

#### **5.4.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi**

Hazırlanan kompozit FDM'lerin kimyasal yapıları Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında oda sıcaklığında 650-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında Perkin Elmer, Spectrum 100 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Farklı dalga boyunda meydana gelen piklere bakılarak kapsüllerin olup olmadığı hakkında yorum yapılmıştır.

#### **5.4.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi**

Sentezlenen FDM'lerin yüzey özellikleri Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan FEI Inspect S50 Taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak incelenmiştir.

#### **5.4.5 Polarize optik mikroskop (POM) analizi**

St/DVB polimer kabuk ile kapsüllenen mikro/nano taneciklerin kapsül düzgünlüğü ve yapı içerisindeki dağılımı Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan Leica polarizing microscope cihazı ile analiz edilmiştir.



## 6. BULGULAR ve TARTIŞMA

Faz değiştiren maddelerin sentezlenmesinde sıcaklık, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, çapraz bağlayıcı miktarı, emülsifikasyon süresi, kabuk/çekirdek malzemesi oranı FDM'lerin ısı ve yapısal özelliklerini etkileyen parametrelerdir (Milián vd., 2017). Bu çalışmada sıcaklık, reaksiyon süresi, karıştırma hızı sabit tutularak çapraz bağlayıcı miktarı, emülsifikasyon süresi, kabuk/çekirdek malzemesi oranının FDM'lerin ısı ve yapısal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesi ile elde edilecek sonuçların incelenmesi için deneysel tasarım planı oluşturulmuştur. Deneysel tasarım planı temelinde elde edilen sonuçlar ile faz değişim entalpisi, üretilen madde miktarı ve kapsülasyon oranının tahmin edilmesine olanak tanıyan model denklemler geliştirilmiştir.

### 6.1 Deneysel Tasarım Bulguları

Deneysel tasarım planı için seçilen parametreler çok değişkenli analiz yöntemlerinden Merkezi Bileşik Tasarım kullanılarak incelenmiştir. Deneysel tasarım yöntemi ile elde edilen model denklemler istatistiksel olarak incelenebilmektedir. Parametre olarak seçilen emülsifikasyon süresi, çapraz bağlayıcı oranı ve kabuk/çekirdek oranı aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

*Kabuk/ekirdek oranı* : A

*Emülsifikasyon süresi* : B

*Çapraz bağlayıcı oranı* : C

Bu faktörlerin çalışma aralıkları, kabuk/çekirdek oranı için 1:1-2:1, emülsifikasyon süresi için 30-90 dk, çapraz bağlayıcı oranı için %10-30 seçilmiştir.

Merkezi bileşik tasarım ile incelenen faktörlerin seviye değerleri izelge 6.1'de verilmiştir.

**Çizelge 6.1 : İncelenen faktörlerin seviye değerleri.**

Seviye	A	B	C
-1	1:1	30	10
0	1,5:1	60	20
+1	2:1	90	30

Merkezi bileşik tasarım planı kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen bulgular Çizelge 6.2’de verilmiştir.

## 6.2 Model Denklemlerin Oluşturulması

DeneySEL tasarım planı doğrultusunda yapılan deneyler sonucunda elde edilen cevaplar faktörlerin fonksiyonu olarak tanımlanır ve model denklem geliştirilir. Model denklem geliştirilirken kullanılan polinomlar sayesinde parametrelerin aynı anda değişmesi ile sistem cevabındaki değişiklik gösterilebilmektedir.

Sistemin cevabı  $Y$  olmak üzere;  $k$  faktör sayısı;  $x_i, x_j, x_k$  ise faktörler;  $\beta_0$  sabit;  $\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  her bir faktörün katsayısıdır. Üç faktörlü Merkezi Bileşik Tasarımda kullanılan polinom denklem 6.1 ve 6.2’de verilmiştir (Box ve Draper, 1987; Borkowski, 1995; Myers vd., 2009).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (6.1)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (6.2)$$

### 6.2.1 Erime entalpisi için geliştirilen model denklem

Çalışmadaki sonuçlar Minitab 18.1 istatistik programı kullanılarak %95 güven aralığında ( $\alpha=0,05$ ) analiz edilmiş ve temel etkiler ile faktörler arası etkileşimler incelenmiştir. Erime entalpisi için Çizelge 6.3’de regresyon katsayıları ve etki değerleri, Çizelge 6.4’de ise ANOVA analizi yer almaktadır.



**Çizelge 6.2 :** Merkezi Bileşik Tasarıma uygun yapılan deneylerin sonuçları.

Deney No	Faktörler			Deneysel Değer					
	A	B	C	Üretilen madde miktarı (g)	Erime entalpisi (kJ/kg)	Erime sıcaklığı (°C)	Donma entalpisi (kJ/kg)	Donma sıcaklığı (°C)	Kapsülasyon Oranı (%)
1	-1	-1	-1	2,673	123	14,01	-123	14,04	85,86
2	+1	-1	-1	16,146	0	0	0	0	0,00
3	-1	+1	-1	2,604	109	13,47	-108	13,75	76,08
4	+1	+1	-1	15,766	15,3	8	-22,7	7,13	10,68
5	-1	-1	+1	2,590	115	14,01	-111	14,08	80,27
6	+1	-1	+1	16,358	5,21	4,425	-8,56	-2,18	3,64
7	-1	+1	+1	2,129	114	13,66	-113	14,68	79,57
8	+1	+1	+1	18,352	4,52	-1,78	-7,98	-1,78	3,16
9	-1	0	0	2,703	102	14,73	-101	15,2	71,20
10	+1	0	0	14,791	30,7	7,69	-30	7,55	21,43
11	0	-1	0	6,055	97,7	13,57	-98,2	14,44	68,20
12	0	+1	0	10,875	39,3	8,854	-40,7	8,71	27,43
13	0	0	-1	5,324	104	13,36	-105	13,26	72,59
14	0	0	+1	7,997	63,5	10,84	-63,4	10,14	44,32
15	0	0	0	10,174	49,1	9,92	-50,7	8,11	34,27
16	0	0	0	8,945	63,2	11,12	-63,8	10,27	44,11
17	0	0	0	9,341	50,7	10,89	-52,6	10,01	35,39

**Çizelge 6.3:** Erime entalpisi regresyon katsayıları ve etki değerleri.

Terim	Katsayı	SE Katsayısı	T-Değeri	P-Değeri
Sabit	65,42	9,65	6,78	0,000
A	-50,73	7,13	-7,11	0,000
B	-5,88	7,13	-0,82	0,437
C	-4,91	7,13	-0,69	0,513
A*A	-7,4	13,8	-0,54	0,609
B*B	-5,2	13,8	-0,38	0,716
C*C	10,0	13,8	0,73	0,490
A*B	3,70	7,97	0,46	0,657
A*C	-0,32	7,97	-0,04	0,969
B*C	-0,37	7,97	-0,05	0,964

**Çizelge 6.4:** Erime entalpisi ANOVA analiz sonuçları.

Değişkenlik Kaynağı	SD	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Değeri	P Değeri
Model	9	26808,8	2978,8	5,86	0,015
Lineer	3	26318,7	8772,9	17,26	0,001
A	1	25732,3	25732,3	50,62	0,000
B	1	345,6	345,6	0,68	0,437
C	1	240,8	240,8	0,47	0,513
Kareler	3	378,6	126,2	0,25	0,860
A*A	1	145,8	145,8	0,29	0,609
B*B	1	73,2	73,2	0,14	0,716
C*C	1	269,1	269,1	0,53	0,490
2'li etkileşimler	3	111,5	37,2	0,07	0,973
A*B	1	109,6	109,6	0,22	0,657
A*C	1	0,8	0,8	0,00	0,969
B*C	1	1,1	1,1	0,00	0,964
Kalan	7	3558,3	508,3		
Artık hata	5	3439,1	687,8	11,54	0,082
Saf hata	2	119,2	59,6		
TOPLAM	16	30367,1			

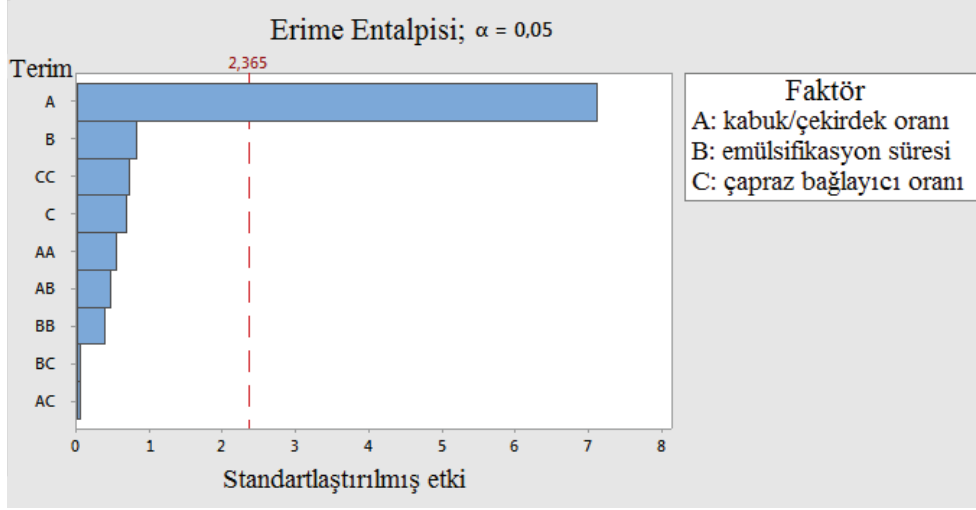
\*SD: Serbestlik derecesi

Yanıt yüzey deneysel tasarım metodu kullanılarak erime entalpisi için elde edilen çıkan matematiksel model şu şekildedir:

$$R_1 = 65,42 - 50,73A - 5,88B - 4,91C - 7,4A * A - 5,2B * B + 10,0C * C + 3,70A * B - 0,32A * C - 0,37B * C \quad (6.3)$$

Burada cevap olarak belirlenen  $R_1$ , elde edilen mikrokapsüllenmiş FDM'ne ait erime gizli ısı (kJ/kg)'dır. Denklemde sağ tarafındaki ilk terim, bütün verilerin aritmetik ortalaması, A, B, C faktörlerinin önündeki terimler ise diğer regresyon katsayılarıdır. Bir faktöre ait bulunan etki değerinin pozitif olması, faktörün düşük seviyeden yüksek seviyeye geçerken cevabın artmasını ifade etmektedir. Diğer yandan, etki değerinin negatif bulunması bu faktörün sistem cevabını azalması yönünde etkilediğini göstermektedir.  $R_1$  ifadesine ait denklem incelendiğinde bütün faktörlerin erime gizli ısı değerine olan negatif etkisi açıkça görülmektedir. Çizelge 6.3'de yer alan etki değerlerine bakıldığında 50,73 gibi negatif değeriyle kabuk/çekirdek oranı FDMlerin enerji depolama kapasitelerine etki eden en önemli parametredir. Diğer etkiler ve ikili etkileşimler görüldüğü gibi göreceli olarak daha düşüktür.

Faktörlere ait p değerleri incelendiğinde de benzer sonuçlar açıkça görülmektedir.  $p < 0,05$  ifadesinin geçerli olduğu her faktörün temel etkisi ve birbirleriyle olan etkileşim etkileri istatistiksel olarak anlamlıdır. Buna göre p değeri 0,05 değerinden küçük olan kabuk/çekirdek oranı temel etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu söylenebilir. Buna karşın diğer etkileşimlere ait p değerleri 0,05 değerinden büyük olduklarından bu etkileşimlerin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı söylenebilir. Şekil 6.1'de yer alan pareto grafiğiyle de bu durum net olarak görülmektedir. Pareto grafiği temel ve ikili etkileşim etkilerinin göreceli önemini göstermektedir. Hesaplanan etki değerlerinin sıfırdan anlamlı derecede farklı olup olmadığını tespit etmek amacıyla Student's t-test yapılmış ve her faktör için bu değerler pareto grafiğinde yatay kolonlarla gösterilmiştir. 2,365 değeri ( $p=0,05$ ) ile belirlenen ve %95 önem seviyesi için istatistiksel olarak anlamlı minimum etki büyüklüğünü ifade eden dikey sınırın üzerindeki faktörler anlamlı derecede öneme sahiptir.

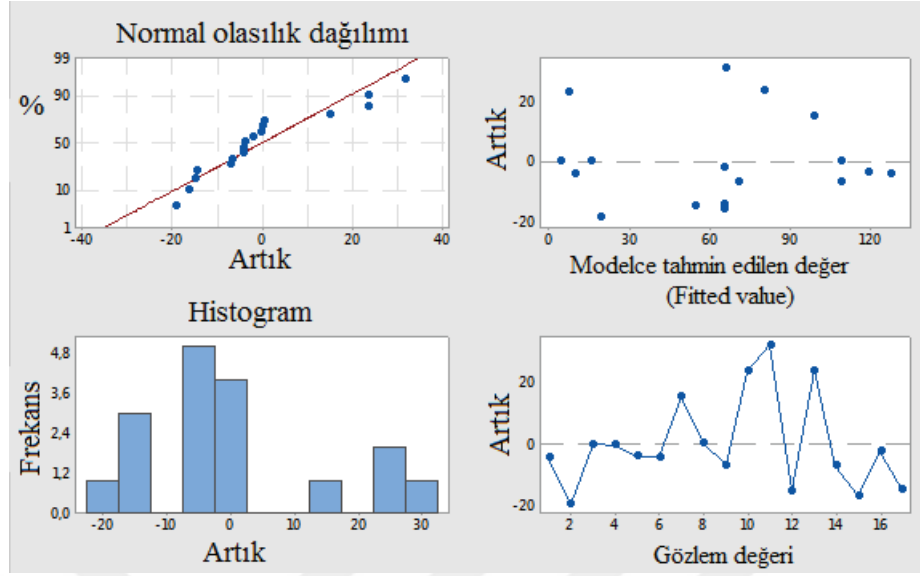


**Şekil 6.1:** Erime entalpisi Pareto diyagramı.

Çizelge 6.5’de yer alan  $R^2$  ve  $R^2_{(adj.)}$  değerleri ( $R^2 = \%88,28$ ,  $R^2_{(adj.)} = \%73,22$ ) incelendiğinde bu değerlerin birbirlerine ve 1’e kabul edilebilir düzeyde yakın olduğu görülmektedir. Bulunan modelin test edilmesi açısından önemli olan bu değerlerin böyle bir sonuç vermesi istatistiksel olarak istenen bir durumdur. Model denklemlerle bulunan ve deneysel olarak gözlenen değerler arasında bir karşılaştırma yapabilmek için artık değerlerin dağılımını incelemek gerekmektedir. Bu amaçla, elimizdeki verinin varsayılan dağılıma uyup uymadığını, normal dağılımlı olup olmadığını değerlendirebilmek için kullanılan, normal olasılık diyagramı çizilebilir. Şekil 6.2’de mikrokapsüllerin erime gizli ısısına ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde dağılımın kabul edilebilir ölçüde hizalandığı görülmektedir. Ayrıca erime gizli ısısı değerlerinin artık değerlere karşı grafiği de aykırı değerlerin varlığını tespit etmektedir. Bu tasarımda bir nokta dışında (11. Deney) diğer bütün noktalar -20 ila +20 artık değer arasında bulunmaktadır.

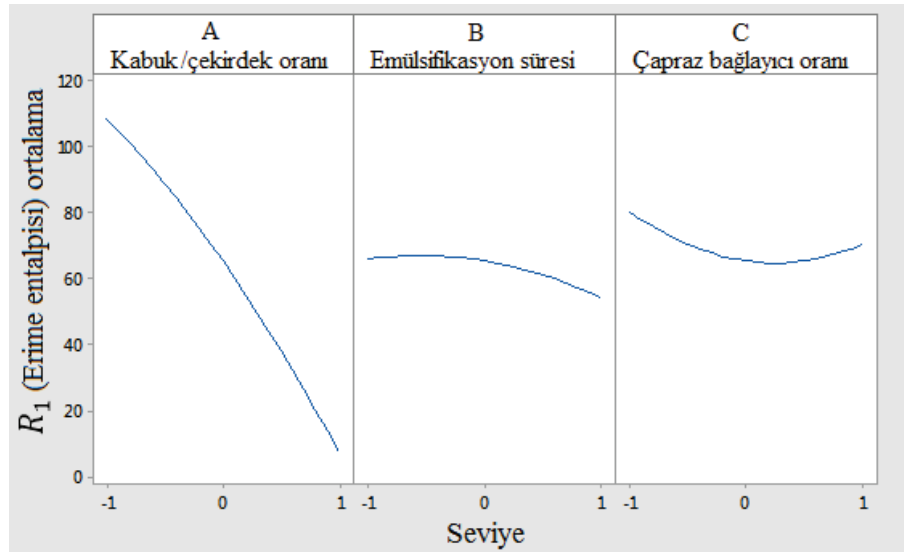
**Çizelge 6.5 :** Erime entalpisi korelasyon katsayısı  $R^2$  ve  $R^2_{(adj.)}$  değerleri.

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
22,5462	88,28%	73,22%	13,30%



Şekil 6.2 : Erime entalpisine ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı.

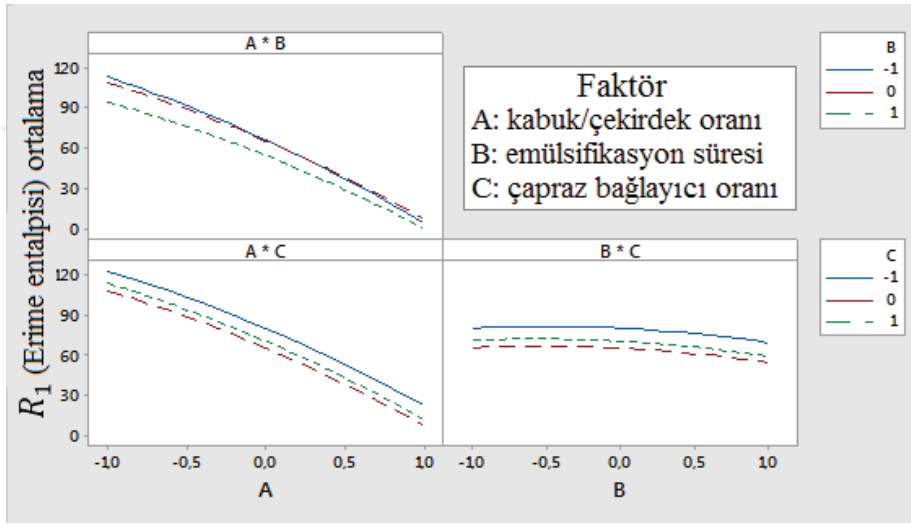
Kontrol faktörlerinin temel etkilerine ve birbirleriyle olan etkileşimlerine ait grafikler Şekil 6.3’de verilmiştir. Yatay çizgiler (x eksenine paralel) temel etkinin olmadığını yani kontrol faktörünün amaç fonksiyonunu (cevabı) etkilemediğini göstermektedir. Eğer çizgiler yatay değilse bu durumda temel etki söz konusudur ve kontrol faktörü cevabı etkilemektedir. Eğim ne kadar büyükse kontrol faktörünün cevaba olan etkisi de o derece güçlüdür.



Şekil 6.3 : Erime entalpisini için faktörlerin temel etkilerine ait grafikler.

Buna göre eğimin en yüksek olduğu A sembolüyle gösterilen kabuk/çekirdek oranı kapsüllenmiş FDM'lerin erime gizli ısı değerini etkileyen en önemli parametredir.

Kontrol faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ise Şekil 6.4'deki grafikte verilmiştir. Kontrol faktörlerine ait birbirine paralel çizgiler, faktörlerin birbiriyle istatistiksel olarak anlamlı etkileşimi olmadığını ifade etmektedir. Paralellikten sapma derecesindeki artış, kontrol faktörleri arasındaki etkileşimde arttığını göstermektedir. Buna göre birbirine paralel konumdaki kontrol faktörlerinin karşılıklı etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı söylenebilir.



Şekil 6.4 : Erime entalpisi için faktörlerin birbirleriyle olan etkileşim grafikleri.

## 6.2.2 Üretilen madde miktarı için geliştirilen model denklem

Üretilen madde miktarı için geliştirilen model denklemin Çizelge 6.6'da regresyon katsayıları ve etki değerleri Çizelge 6.7'de ANOVA analiz tablosu verilmiştir.

Yanıt yüzey deneysel tasarım metodu kullanılarak elde edilen matematiksel model şu şekildedir:

$$R_2 = 8,326 + 7,039A + 0,532B + 0,461C + 1,00A * A + 0,85B * B - 0,99C * C + 0,363A * B + 0,481A * C + 0,256B * C \quad (6.4)$$

**Çizelge 6.6:** Üretilen madde miktarı regresyon katsayıları ve etki değerleri.

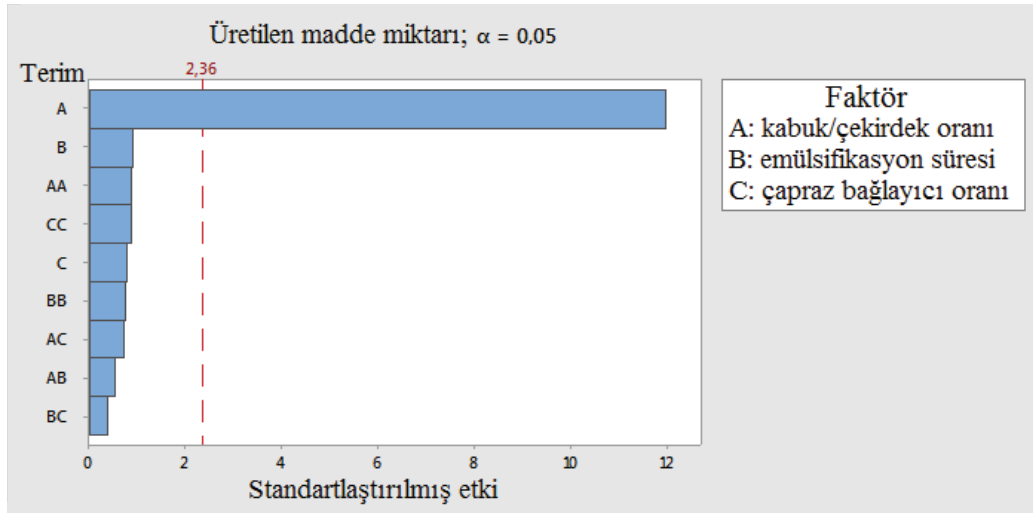
Terim	Katsayı	SE Katsayısı	T-Değeri	P-Değeri
Sabit	8,326	0,793	10,49	0,000
A	7,039	0,586	12,01	0,000
B	0,532	0,586	0,91	0,394
C	0,461	0,586	0,79	0,457
A*A	1,00	1,13	0,89	0,405
B*B	0,85	1,13	0,75	0,479
C*C	-0,99	1,13	-0,87	0,412
A*B	0,363	0,656	0,55	0,597
A*C	0,481	0,656	0,73	0,487
B*C	0,256	0,656	0,39	0,708

**Çizelge 6.7:** Üretilen madde miktarı ANOVA analiz tablosu.

Değişkenlik Kaynağı	SD	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Değeri	P Değeri
Model	9	510,872	56,764	16,51	0,001
Lineer	3	500,460	166,820	48,52	0,000
A	1	495,505	495,505	144,12	0,000
B	1	2,830	2,830	0,82	0,394
C	1	2,126	2,126	0,62	0,457
Kareler	3	6,979	2,326	0,68	0,593
A*A	1	2,699	2,699	0,79	0,405
B*B	1	1,923	1,923	0,56	0,479
C*C	1	2,621	2,621	0,76	0,412
2'li etkileşimler	3	3,433	1,144	0,33	0,802
A*B	1	1,055	1,055	0,31	0,597
A*C	1	1,854	1,854	0,54	0,487
B*C	1	0,523	0,523	0,15	0,708
Kalan	7	24,067	3,438		
Artık hata	5	23,253	4,651	11,43	0,082
Saf hata	2	0,814	0,407		
TOPLAM	16	534,939			

Burada cevap olarak belirlenen  $R_2$  üretilen madde miktarı (g)'dir. Denklemin sağ tarafındaki ilk terim, bütün verilerin aritmetik ortalaması, A, B, C faktörlerinin önündeki terimler ise diğer regresyon katsayılarıdır.  $R_2$  ifadesine ait denklem incelendiğinde bütün faktörlerin üretilen madde miktarına olan pozitif etkisi açıkça görülmektedir. Çizelge 6.6'da yer alan etki değerlerine bakıldığında 7,039 gibi pozitif değeriyle kabuk/çekirdek oranının üretilen madde miktarına etki eden en önemli parametre olduğu görülmektedir. Diğer etkiler ve ikili etkileşimler görüldüğü gibi nispeten olarak daha düşüktür.

Faktörlere ait p değerleri incelendiğinde de benzer sonuçlar açıkça görülmektedir.  $p < 0,05$  ifadesinin geçerli olduğu her faktörün temel etkisi ve birbirleriyle olan etkileşim etkileri istatistiksel olarak anlamlıdır. Buna göre p değeri 0,05 değerinden küçük olan kabuk/çekirdek oranı temel etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu söylenebilir. Buna karşın diğer etkileşimlere ait p değerleri 0,05 değerinden büyük olduklarından bu etkileşimlerin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı söylenebilir. Şekil 6.5'de yer alan pareto grafiğiyle de bu durum net olarak görülmektedir. Pareto grafiği temel ve ikili etkileşim etkilerinin göreceli önemini göstermektedir. Hesaplanan etki değerlerinin sıfırdan anlamlı derecede farklı olup olmadığını tespit etmek amacıyla Student's t-test yapılmış ve her faktör için bu değerler pareto grafiğinde yatay kolonlarla gösterilmiştir.



Şekil 6.5: Üretilen madde miktarı Pareto diyagramı.

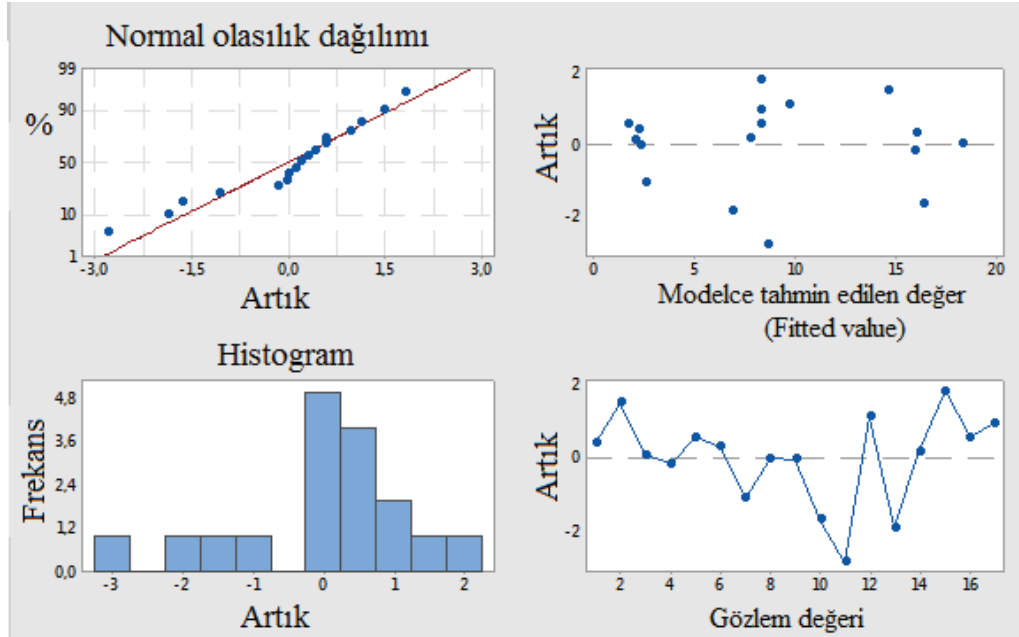


2,36 değeri ( $p=0,05$ ) ile belirlenen ve %95 önem seviyesi için istatistiksel olarak anlamlı minimum etki büyüklüğünü ifade eden dikey sınırın üzerindeki faktörler anlamlı derecede öneme sahiptir.

Çizelge 6.8’de yer alan  $R^2$  ve  $R^2_{(adj.)}$  değerleri ( $R^2 = \%95,50$ ,  $R^2_{(adj.)} =\% 89,72$ ) incelendiğinde bu değerlerin birbirlerine ve 1’e kabul edilebilir düzeyde yakın olduğu görülmektedir. Bulunan modelin test edilmesi açısından önemli olan bu değerlerin böyle bir sonuç vermesi istatistiksel olarak istenen bir durumdur. Model denklemlerle bulunan ve deneysel olarak gözlenen değerler arasında bir karşılaştırma yapabilmek için artık değerlerin dağılımını incelemek gerekmektedir. Şekil 6.6’da üretilen madde miktarına ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde dağılımın kabul edilebilir ölçüde hizalandığı görülmektedir. Ayrıca üretilen madde miktarı değerlerinin artık değerlere karşı grafiği de aykırı değerlerin varlığını tespit etmektedir. Bu tasarımda bir nokta dışında (11.Deney) diğer bütün noktalar -20 ila +20 artık değer arasında bulunmaktadır.

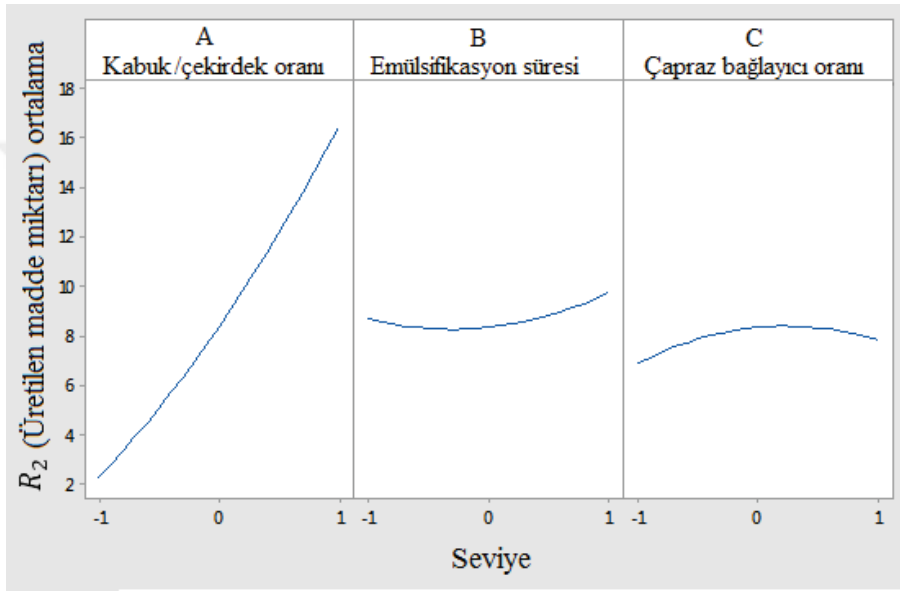
**Çizelge 6.8:** Üretilen madde miktarı korelasyon katsayısı  $R^2$  ve  $R^2_{(adj.)}$  değerleri.

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1,85421	95,50%	89,72%	68,39%



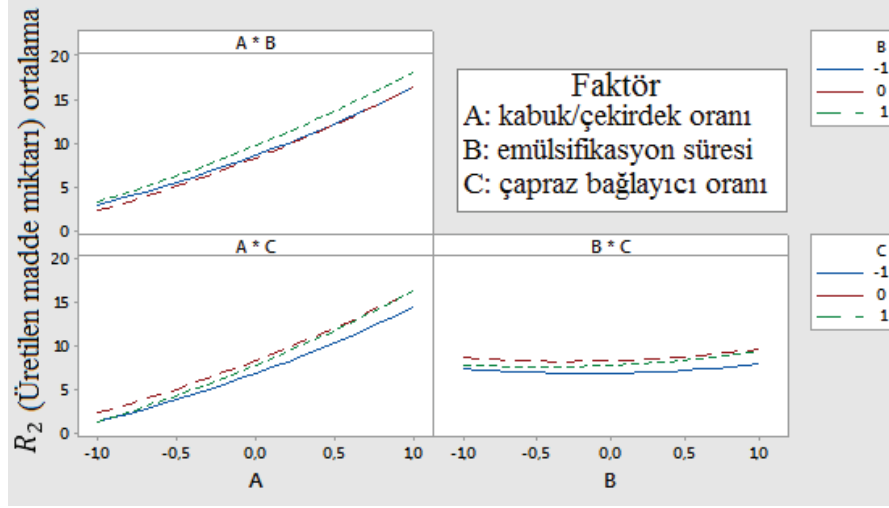
**Şekil 6.6:** Üretilen madde miktarına ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı.

İncelenen faktörlerin temel etkilerine ve birbirleriyle olan etkileşimlerine ait grafikler Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’de verilmiştir. Yatay çizgiler (x eksenine paralel) temel etkinin olmadığını yani kontrol faktörünün amaç fonksiyonunu (cevabı) etkilemediğini göstermektedir. Eğer çizgiler yatay değilse bu durumda temel etki söz konusudur ve kontrol faktörü cevabı etkilemektedir. Eğim ne kadar büyükse kontrol faktörünün cevaba olan etkisi de o derece güçlüdür. Buna göre eğimin en yüksek olduğu A sembolüyle gösterilen kabuk/çekirdek oranı üretilen madde miktarını etkileyen en önemli parametredir.



**Şekil 6.7 :** Üretilen madde miktarı için faktörlerin temel etkilerine ait grafikler.

Kontrol faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ise Şekil 6.8’deki grafikte verilmiştir. Kontrol faktörlerine ait birbirine paralel çizgiler, faktörlerin birbiriyle istatistiksel olarak anlamlı etkileşimi olmadığını ifade etmektedir. Paralellikten sapma derecesindeki artış, kontrol faktörleri arasındaki etkileşimde arttığını göstermektedir. Buna göre birbirine paralel konumdaki kontrol faktörlerinin karşılıklı etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı söylenebilir.



Şekil 6.8: Üretilen madde miktarı için faktörlerin birbirleriyle olan etkileşim grafikleri.

### 6.2.3 Kapsülasyon oranı için geliştirilen model denklem

Kapsülasyon verimi için geliştirilen model denklemin Çizelge 6.9’da regresyon katsayıları ve etki değerleri, Çizelge 6.10’da ANOVA analiz tablosu verilmiştir.

Yanıt yüzey deneysel tasarım metodu kullanılarak kapsülasyon verimi için geliştirilen matematiksel model denklem:

$$R_3 = 45,66 - 35,41A - 4,10B - 3,43C - 5,15A * A - 3,65B * B + 7,00C * C + 2,58A * B - 0,23A * C - 0,26B * C \quad (6.5)$$

Burada cevap olarak belirlenen  $R_3$  kapsülasyon verimi (%)’dir. Denklemin sağ tarafındaki ilk terim, bütün verilerin aritmetik ortalaması, A, B, C faktörlerinin önündeki terimler ise diğer regresyon katsayılarıdır. Bir faktöre ait bulunan etki değerinin negatif olması, faktörün düşük seviyeden yüksek seviyeye geçerken cevabın azalmasını ifade etmektedir.  $R_3$  ifadesine ait denklem incelendiğinde bütün faktörlerin kapsülleme verimine olan negatif etkisi açıkça görülmektedir. Çizelge 6.9’da yer alan etki değerlerine bakıldığında 35,41 gibi negatif değeriyle kabuk/çekirdek oranı kapsüllenmiş FDM’lerin kapsülasyon verimine etki eden en önemli parametredir. Diğer etkiler ve ikili etkileşimler görüldüğü gibi daha düşüktür.

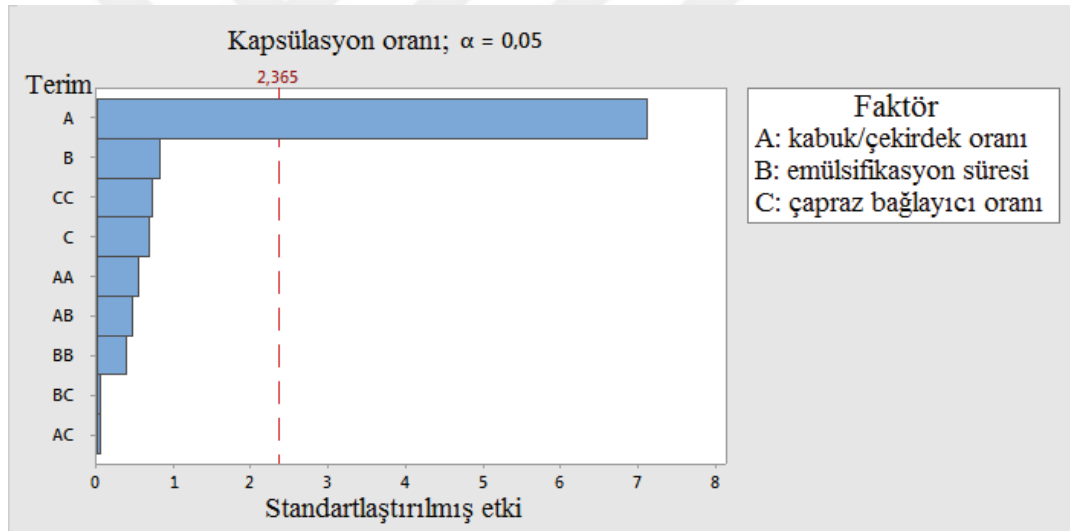
**Çizelge 6.9:** Kapsülasyon oranı regresyon katsayıları ve etki değerleri.

Terim	Katsayı	SE Katsayısı	T-Değeri	P-Değeri
Sabit	45,66	6,73	6,78	0,000
A	-35,41	4,98	-7,12	0,000
B	-4,10	4,98	-0,82	0,437
C	-3,43	4,98	-0,69	0,513
A*A	-5,15	9,61	-0,54	0,609
B*B	-3,65	9,61	-0,38	0,716
C*C	7,00	9,61	0,73	0,490
A*B	2,58	5,56	0,46	0,657
A*C	-0,23	5,56	-0,04	0,969
B*C	-0,26	5,56	-0,05	0,964

**Çizelge 6.10:** Kapsülasyon oranı ANOVA analiz tablosu.

Değişkenlik Kaynağı	SD	Karelerin Toplamı (SS)	Ortalama Kare (MS)	F Değeri	P Değeri
Model	9	13062,5	1451,4	5,86	0,015
Lineer	3	12823,7	4274,6	17,26	0,001
A	1	12538,0	12538,0	50,63	0,000
B	1	168,4	168,4	0,68	0,437
C	1	117,3	117,3	0,47	0,513
Kareler	3	184,5	61,5	0,25	0,860
A*A	1	71,1	71,1	0,29	0,609
B*B	1	35,6	35,6	0,14	0,716
C*C	1	131,2	131,2	0,53	0,490
2'li etkileşimler	3	54,3	18,1	0,07	0,973
A*B	1	53,4	53,4	0,22	0,657
A*C	1	0,4	0,4	0,00	0,969
B*C	1	0,5	0,5	0,00	0,964
Kalan	7	1733,4	247,6		
Artık hata	5	1675,3	335,1	11,54	0,082
Saf hata	2	58,1	29,0		
TOPLAM	16	14796,0			

Faktörlere ait p değerleri incelendiğinde de benzer sonuçlar açıkça görülmektedir.  $p < 0,05$  ifadesinin geçerli olduğu her faktörün temel etkisi ve birbirleriyle olan etkileşim etkileri istatistiksel olarak anlamlıdır. Buna göre p değeri 0,05 değerinden küçük olan kabuk/çekirdek oranı etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu söylenebilir. Buna karşın diğer etkileşimlere ait p değerleri 0,05 değerinden büyük olduklarından bu etkileşimlerin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı söylenebilir. Şekil 6.9'da yer alan pareto grafiğiyle de bu durum net olarak görülmektedir. Pareto grafiği temel ve ikili etkileşim etkilerinin göreceli önemini göstermektedir. Hesaplanan etki değerlerinin sıfırdan anlamlı derecede farklı olup olmadığını tespit etmek amacıyla Student's t-test yapılmış ve her faktör için bu değerler pareto grafiğinde yatay kolonlarla gösterilmiştir. 2.365 değeri ( $p=0,05$ ) ile belirlenen ve %95 önem seviyesi için istatistiksel olarak anlamlı minimum etki büyüklüğünü ifade eden dikey sınırın üzerindeki faktörler anlamlı derecede öneme sahiptir.



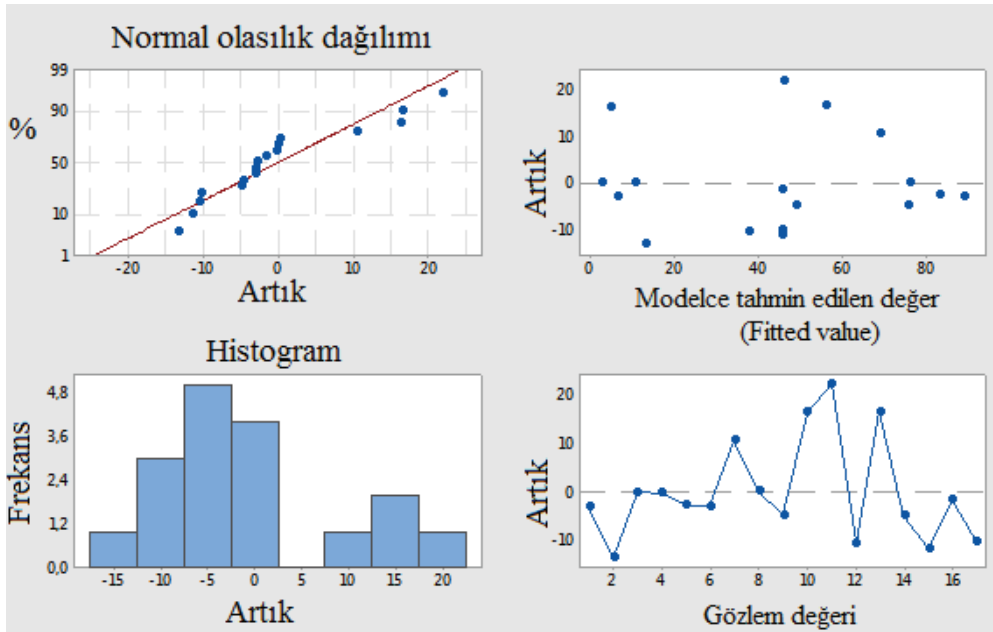
Şekil 6.9: Kapsülasyon oranı için Pareto diyagramı.

Çizelge 6.11'de yer alan  $R^2$  ve  $R^2_{(adj)}$  değerleri ( $R^2 = \%88,28$ ,  $R^2_{(adj)} = \%73,22$ ) incelendiğinde bu değerlerin birbirlerine ve 1'e kabul edilebilir düzeyde yakın olduğu görülmektedir. Bulunan modelin test edilmesi açısından önemli olan bu değerlerin böyle bir sonuç vermesi istatistiksel olarak istenen bir durumdur. Model denklemlerle bulunan ve deneysel olarak gözlenen değerler arasında bir karşılaştırma yapabilmek için artık değerlerin dağılımını incelemek gerekmektedir. Bu amaçla, elimizdeki verinin varsayılan dağılıma uyup uymadığını, normal dağılımlı olup olmadığını

değerlendirebilmek için kullanılan, normal olasılık diyagramı çizilebilir. Şekil 6.10'da kapsülleme verimine ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde dağılımın kabul edilebilir ölçüde hizalandığı görülmektedir. Ayrıca erime gizli ısıları değerlerinin artık değerlere karşı grafiği de aykırı değerlerin varlığını tespit etmektedir. Bu tasarımda bir nokta dışında (11.Deney) diğer bütün noktalar -20 ila +20 artık değer arasında bulunmaktadır.

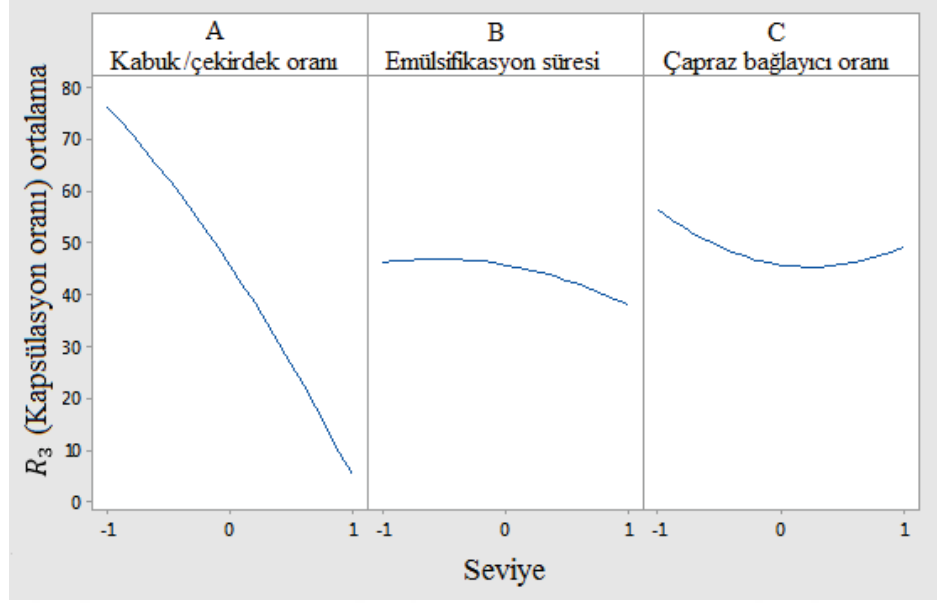
**Çizelge 6.11:** Kapsülasyon oranı korelasyon katsayısı  $R^2$  ve  $R^2_{(adj)}$  değerleri.

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
15,7364	88,28%	73,22%	13,32%



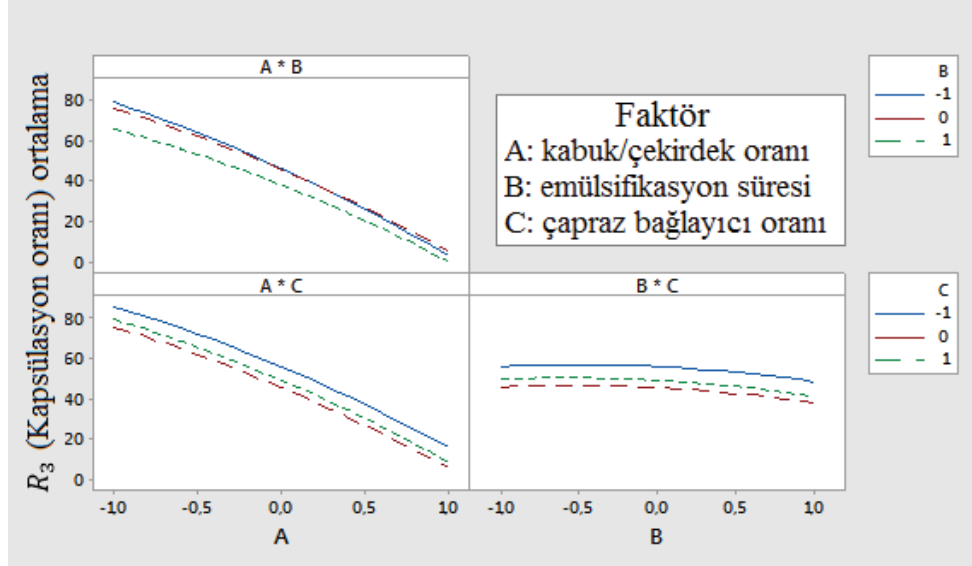
**Şekil 6.10:** Kapsülasyon oranına ait artık değerlerin normal olasılık diyagramı.

Kontrol faktörlerinin temel etkilerine ve birbirleriyle olan etkileşimlerine ait grafikler Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de verilmiştir. Yatay çizgiler (x eksenine paralel) temel etkinin olmadığını yani kontrol faktörünün amaç fonksiyonunu (cevabı) etkilemediğini göstermektedir. Eğer çizgiler yatay değilse bu durumda temel etki söz konusudur ve kontrol faktörü cevabı etkilemektedir. Eğim ne kadar büyükse kontrol faktörünün cevaba olan etkisi de o derece güçlüdür. Buna göre eğimin en yüksek olduğu A sembolüyle gösterilen kabuk/çekirdek oranı kapsülasyon verimini etkileyen en önemli parametredir.



Şekil 6.11 : Kapsülasyon oranı için faktörlerin temel etkilerine ait grafikler.

Kontrol faktörlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ise Şekil 6.12'deki grafikte verilmiştir. Kontrol faktörlerine ait birbirine paralel çizgiler, faktörlerin birbiriyle istatistiksel olarak anlamlı etkileşimi olmadığını ifade etmektedir. Paralellikten sapma derecesindeki artış, kontrol faktörleri arasındaki etkileşimde arttığını göstermektedir. Buna göre birbirine paralel konumdaki kontrol faktörlerinin karşılıklı etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı söylenebilir.



Şekil 6.12: Kapsülasyon oranı için faktörlerin birbirleriyle olan etkileşim grafikleri.

### 6.3 Deneysel Tasarım Sonrası Yapılan Çalışma

Deneysel tasarım planı temelinde yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, ısı depolama kapasitesini belirleyen erime entalpisinin ( $R_1$ ), en önemli cevap olduğu tespit edilmiştir. Bu noktada, istenilen özelliklerde FDM elde etmek için istatistiksel çalışma temel alınarak belirlenmiş çalışma koşullarında ilave bir deney yapılmıştır. Bu deneyde optimum koşullar olarak kabuk/çekirdek oranı 1:1, emüsifikasyon süresi 60 dakika ve çapraz bağlayıcı oranı %10 olarak belirlenmiştir. Ayrıca boş kabuk St/DVB sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen malzemelerin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) analizi ve Polarize Optik Mikroskop (POM) yardımı ile belirlenmiştir. Mikrokapsüllenmiş FDM'nin, kapsüllenmemiş FDM karışımının (saf OA-KA-HD karışımı) ve St-DVB polimer kabuğun FT-IR spektrumları oda sıcaklığında  $650-4000 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Malzemelerin Termogravimetrik Analizleri (TGA), termal analiz cihazı yardımıyla  $10^\circ\text{C}.\text{dk}^{-1}$  ısıtma hızında ve azot atmosferi altında yapılmıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümleri ise azot atmosferi altında ve  $10^\circ\text{C}.\text{dk}^{-1}$  ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümleri ile mikrokapsüllenmiş FDM'nin ve kapsüllenmemiş FDM karışımının erime noktası ( $T_e$ ), donma noktası ( $T_d$ ), erime gizli ısısı ( $\Delta H_e$ ) ve donma gizli ısısı ( $\Delta H_d$ ) belirlenmiştir. Analizlerde kullanılan cihazlar Çizelge 6.12'de verilmiştir. FDM karışımının kapsülasyon oranı ölçülen entalpi değerlerine bağlı olarak denklem 6.6 yardımıyla hesaplanmıştır (Sarı vd., 2015).

$$\text{Mikrokapsüllenmiş FDM karışımı (ağır. \%)} = \left[ \frac{\Delta H_{\text{mikroFDM}}}{\Delta H_{\text{FDMkarışımı}}} \right] * 100 \quad (6.6)$$

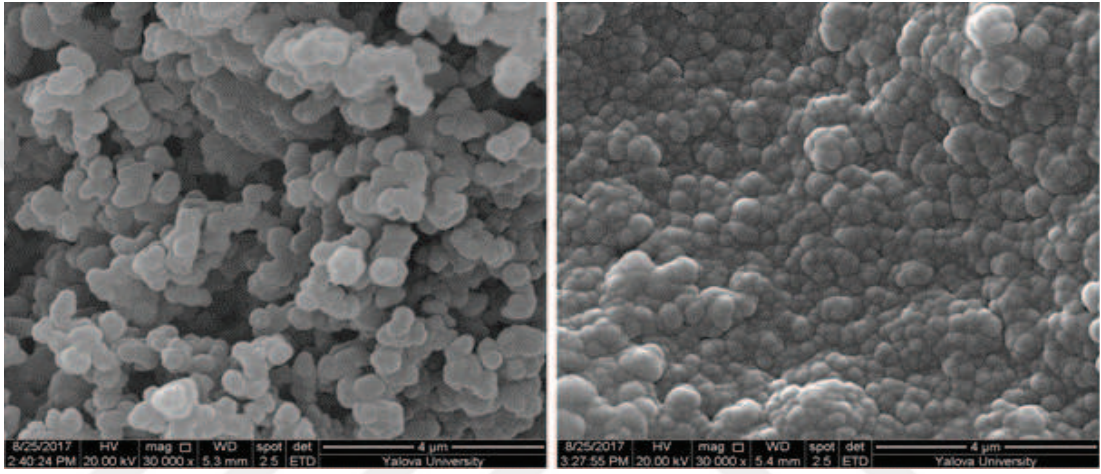
**Çizelge 6.12 : Kullanılan cihazlar.**

Analiz	Kullanılan Cihaz (Model, Marka)	
POM	Leica polarizing microscope, Leica-microsystems	Yıldız Teknik Üniversitesi
SEM	FEI Inspect S50	Yalova Üniversitesi
FTIR	Perkin Elmer, Spectrum 100	Yalova Üniversitesi
TGA	Seiko TG/DTA 6300, Seiko Instruments	Yalova Üniversitesi
DSC	SETERAM DSC 131 evo model	Çankırı Karatekin Üniversitesi



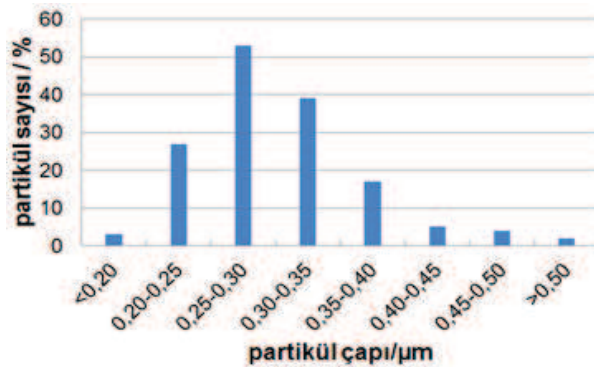
### 6.3.1 Mikrokapsülennmiş FDM'nin morfolojisi ve partikül boyut dağılımı

OA-KA-HD FDM karışımının St/DVB kabuk ile kapsülasyonu sonucu beyaz renkte, toz formunda ürün elde edilmiştir. Mikrokapsülennmiş FDM'nin ve boş kabuk malzemenin morfolojisi POM ve SEM kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 6.13b'de görüldüğü üzere HD içeren OA ve KA yağ asitlerinin ötektik karışımının kapsülasyonu sonucu elde edilen mikrokapsüllerin pürüzsüz bir yüzeye ve hemen hemen küresel bir görünüme sahip olmalarının yanında, boş kabuk malzemeye kıyasla (Şekil 6.13a) toplanma eğilimi gösterdikleri görülmüştür.



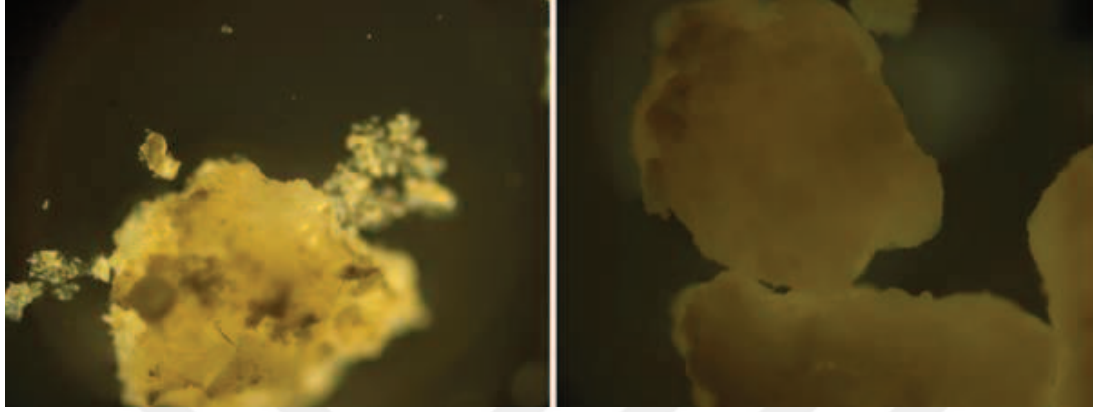
Şekil 6.13 : (a) boş kabuk malzemenin SEM görüntüsü ve (b) mikrokapsülennmiş FDM'nin SEM görüntüsü.

Elde edilen mikrokapsüllerin ortalama çapları  $0,304 \pm 0,06 \mu\text{m}$  ( $304 \pm 60 \text{ nm}$ )'dir ve partikül boyutları  $0,20 \mu\text{m}$  ila  $0,50 \mu\text{m}$  aralığında değişen dar bir boyut dağılımı sergilemektedir (Şekil 6.14).



Şekil 6.14 : Mikrokapsülennmiş FDM'nin partikül boyut dağılımı.

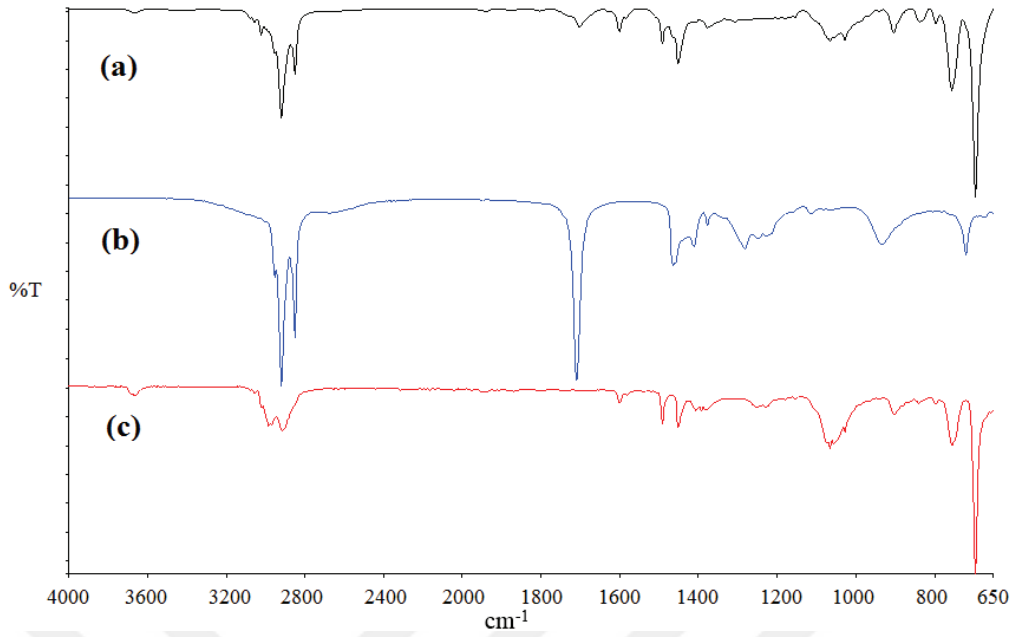
POM görüntüsü mikropartiküllerin suda dağıtılması sonucu elde edilmiştir. Boş kabuk malzemeye kıyasla (Şekil 6.15a), mikrokapsüllerin aglomerasyonu ve kapsüllerin FDM ile dolu olması dolayısıyla ışığın kırılmamasından kaynaklanan koyu bölgeler burada net olarak görülmektedir (Şekil 6.15b).



**Şekil 6.15:** (a) boş kabuk malzemenin POM görüntüsü ve (b) mikrokapsülenmiş FDM'nin POM görüntüsü.

### 6.3.2 Mikrokapsülenmiş FDM'nin kimyasal karakterizasyonu

Mikrokapsülenmiş FDM, FDM karışımı ve kabuk malzemeye ait FT-IR spektrumları Şekil 6.16'da verilmiştir. Saf FDM karışımına ait spektrum incelendiğinde  $2922\text{ cm}^{-1}$  ve  $2853\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen absorpsiyon bandları alifatik C-H gruplarına ait gerilimden kaynaklanmaktadır. Yağ asitlerinin C=O grubuna ait karakteristik band ise  $1709\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Kabuk malzemenin spektrumunda görüldüğü gibi polistirene ait karakteristik aromatik C=C ve aromatik C-H gruplarının bandları sırasıyla  $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  ve  $750\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ 'de yer almaktadır. Mikrokapsülenmiş FDM'nin FT-IR spektrumunda (Şekil 6.16a) görülen saf FDM ve kabuk malzemeye ait tüm karakteristik pikler, saf FDM karışımının başarılı bir şekilde kapsülasyonunun gerçekleştirildiğini göstermektedir.



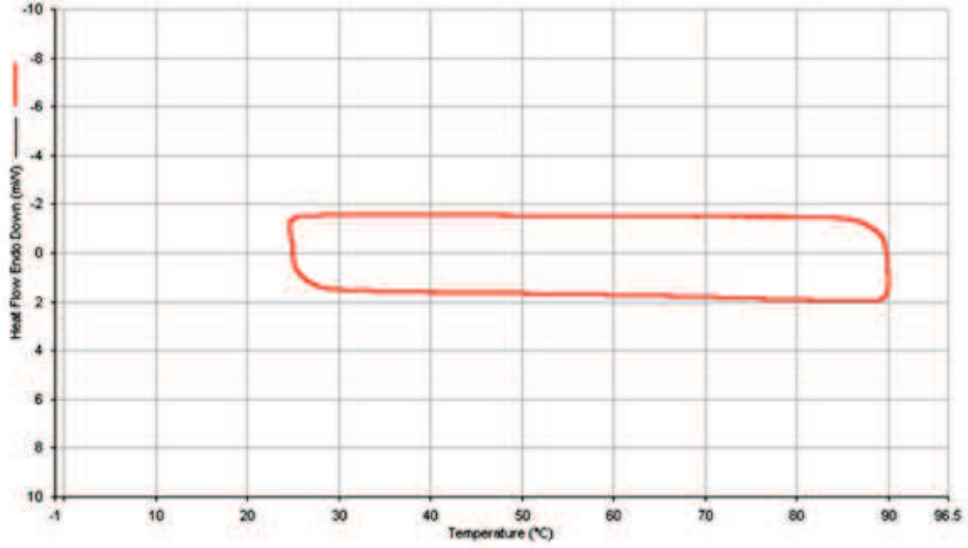
**Şekil 6.16:** (a) Mikrokapsülenmiş FDM, (b) FDM karışımı ve (c) kabuk malzemeye ait FT-IR spektrumları.

### 6.3.3 Mikrokapsülenmiş FDM'lerin ısı özellikleri ve gizli ısı depolama kapasiteleri

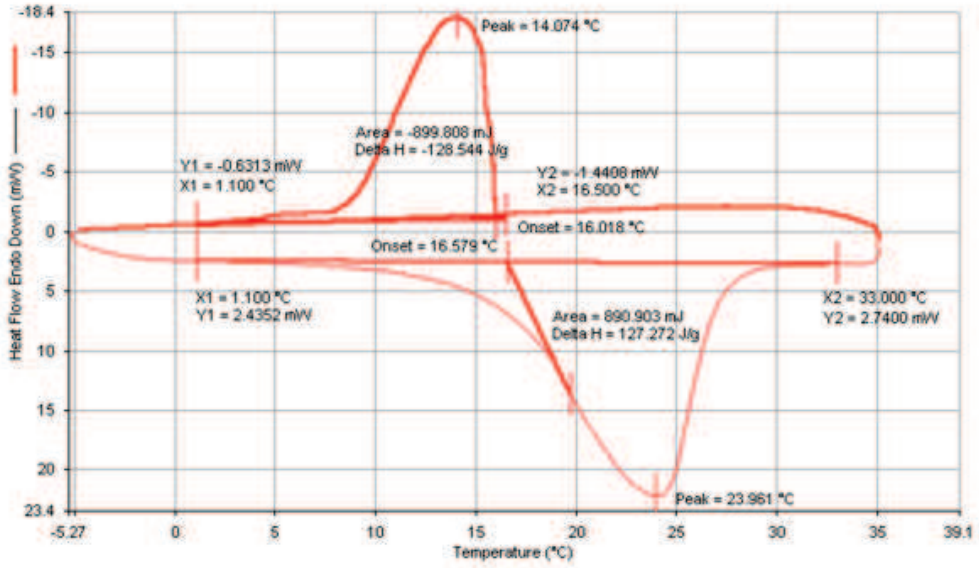
Şekil 6.17a ve 6.17b sırasıyla polimer kabuğa ve mikrokapsülenmiş FDM'ne ait erime ve donma DSC eğrilerini göstermektedir. Şekil 6.17b'de ısıtma eğrisinde görüldüğü üzere, mikrokapsülenmiş FDM'nin 23,96°C'de eridiği ve 127,272 J/g erime gizli ısısına sahip olduğu bulunmuştur. Soğuma eğrisi incelendiğinde, mikrokapsüllerin 14,07°C'de kristallendiği ve -128,544 J/g donma gizli ısısına sahip olduğu görülmüştür. OA-KA-HD FDM ötektik karışımının erime gizli ısısı ise Çizelge 6.13'deki saf bileşenlerin erime gizli ısılarından yararlanarak denklem 6.7'e göre hesaplanmış (Beyhan vd., 2013) ve 143,264 J/g olarak bulunmuştur.

$$\Delta H_{e,FDM \text{ karışım}} = (X_{OA} \cdot \Delta H_{e,OA}) + (X_{KA} \cdot \Delta H_{e,KA}) + (X_{HD} \cdot \Delta H_{e,HD}) \quad (6.7)$$

Denklemden saf  $i$  bileşenin FDM karışımındaki kütle kesri ve bileşenin erime gizli ısısı (J/g) sırasıyla  $X_i$  ve  $\Delta H_{e,i}$  olarak gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.17 : (a) polimer kabuğa ve (b) mikrokapsüllenmiş FDM ait DSC eğrileri.

Çizelge 6.13 : FDM karışımının saf bileşenlerine ait erime gizli ısıları değerleri.

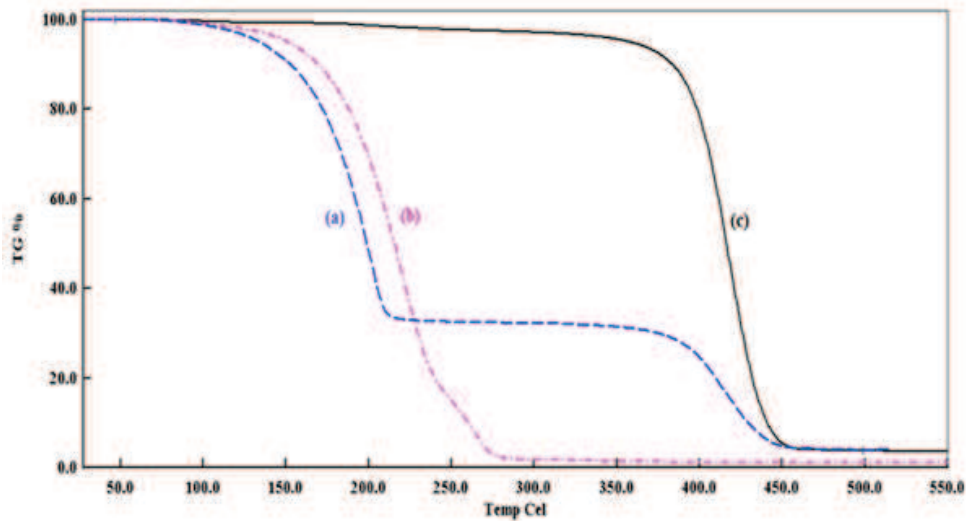
Saf Bileşen	$\Delta H_e$ (kJ/kg)
OA	70,100
KA	133,232 <sup>b</sup>
HD	191,185 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (Beyhan vd., 2013)

<sup>b</sup> DSC ile belirlendi.

Polistiren kabuk varlığından ötürü mikrokapsülenmiş FDM'nin gizli ısı (127,272 J/g), kapsülenmemiş OA-KA-HD FDM ötektik karışımına kıyasla (143,264 J/g) bir miktar düşük çıkması beklenen bir sonuçtur. Şekil 6.17a'da polimer kabuk malzemenin çekirdek malzeme (OA-KA-HD) içermemesinden dolayı pik görülmemiştir. Tüm bu sonuçlara göre, ötektik karışımı içeren mikrokapsülenmiş FDM'nin yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan denklem (6.4)'e göre hesaplanan, OA-KA-HD FDM ötektik karışımının kapsülasyon oranı ise ağırlıkça %88,8 bulunmuştur.

Polistiren kabuk, FDM ötektik karışımı ve mikrokapsülenmiş FDM'e ait ısı özellikleri TGA yöntemi ile belirlenmiş sonuçlar Şekil 6.18 ve Çizelge 6.14'de verilmiştir. Eğrilerden görüldüğü üzere boş St-DVB polimer kabuk 382,5-450,8°C sıcaklık aralığında tek kademe de bozunmuş ve kütle kaybının %96,2'sini kaybetmiştir. Benzer şekilde, FDM ötektik karışımı, 164,9-282,3°C sıcaklık aralığında tek kademe de bozunmuş ve ağırlığının %98,2'sini bu sıcaklık aralığında kaybetmiştir. Buna karşın, OA-KA-HD/St-DVB (1:1) mikrokapsülleri iki kademe de bozunmuştur. İlk kademedeki %67,8 kütle kaybı 150,1-214,1°C sıcaklık aralığında kapsülün çekirdek kısmını oluşturan OA-KA-HD ötektik karışımının evaporasyonu / dekompozisyonuna, ikinci kademedeki %28,4'lük kütle kaybı ise 377,8-455,6°C sıcaklık aralığında kapsülün kabuk kısmı polistirenin bozunmasına karşılık gelmektedir.



**Şekil 6.18 :** (a) Mikrokapsülenmiş FDM, (b) FDM karışımı ve (c) kabuk malzemeye TG eğrileri.

Malzemelerin bozunmasına ait tüm sıcaklık verileri bozunma hızlarıyla birlikte Çizelge 6.14’de özetlenmiştir. İkinci kademelere ait bozunma sıcaklıkları analiz edildiğinde, hazırlanan mikrokapsüllerin ve boş polimer kabuğun hemen hemen aynı ısıl kararlılık sergilediği söylenebilir.

**Çizelge 6.14 :** FDM karışımı, St-DVB polimer kabuk malzeme ve mikrokapsüllenmiş FDM’e ait TGA/DTA sonuçları.

Örnekler	TGA bozunma sıcaklık aralığı 1.kademe (°C)	DTG pik 1.kademe (°C)	Kütle kaybı (%)	Bozunma hızı (%. $dk^{-1}$ )	TGA bozunma sıcaklık aralığı 2.kademe (°C)	DTG pik 2.kademe (°C)	Kütle kaybı (%)	Bozunma hızı (%. $dk^{-1}$ )
St/DVB polimer kabuk	-	-	-	-	382,5-450,8	418,9	96,2	21,28
Mikrokapsüllenmiş FDM	150,1-214,1	203,2	67,8	16,53	377,8-455,6	415,1	28,4	5,54
Saf FDM karışımı	164,9-282,3	221,8	98,2	15,46	-	-	-	-

Sonuç olarak kabuk olarak polistiren ve çekirdek olarak OA-KA-HD ötektik karışımından oluşan mikrokapsüllenmiş FDM emülsiyon polimerizasyonu başarıyla sentezlenmiştir. Kapsülasyon oranı %88,8 olarak bulunmuş, mikrokapsüllenmiş FDM’e ait özellikler FT-IR, TGA, SEM ve POM analizleriyle aydınlatılmıştır. Elde edilen mikrokapsüller 0,20  $\mu\text{m}$  ile 0,50  $\mu\text{m}$  arasında değişen, homojen boyut dağılımı sergilemiş ve hemen hemen küresel bir morfolojide elde edilmişlerdir. DSC analizinden elde edilen sonuçlar, mikrokapsüllenmiş OA-KA-HD ötektik karışımının, sahip olduğu erime-donma sıcaklık aralığı (14,07-23,96°C) ve erime gizli ısısı (127,272 J/g) ile düşük sıcaklıktaki ısıl enerji depolama uygulamaları için iyi bir FDM adayı olduğunu göstermiştir.

#### 6.4 Faz Değiştiren Maddenin Test Edilmesi

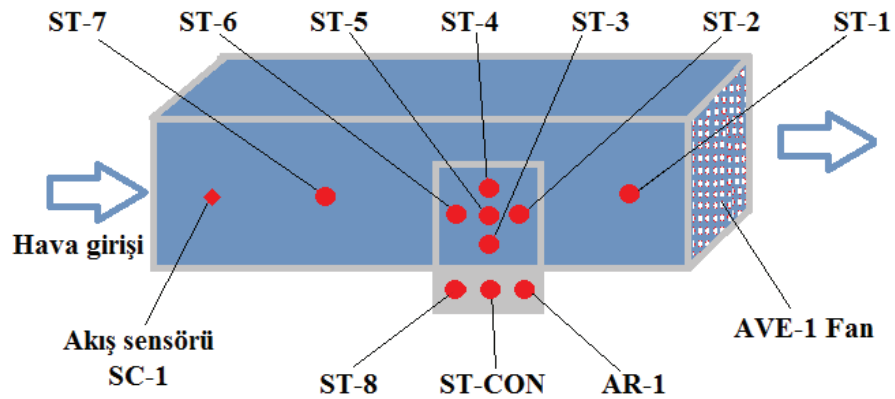
Üretilen FDM’nin ısıl depolama özelliği Yalova Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü Temel Mühendislik Laboratuvarında bulunan Edibon TXC/FF (Edibon, İspanya) ısıl transfer deney seti kullanılarak test edilmiştir. Şekil 6.19’da TXC/FF deney düzeneği ve kontrol ünitesi gösterilmiştir. Deney seti dikkörtgen bir



kanal içerisinde bulunan alüminyumdan üretilmiş düz ısıtma plakası, 1 adet fan ve 8 adet J tipi sıcaklık ölçerden oluşmaktadır. Isıtma plakası 100x100x3 mm, dikdörtgen kanal kesiti 149x119x691 mm ve kanal uzunluğu 700 mm'dir. Sistemin maksimum çalışma sıcaklığı 150°C'dir. Sistemde ısı transfer akışkanı havadır ve hava sisteme sol tarafta bulunan 8 mm çapındaki 6 adet simetrik olarak dağıtılmış delikten girmektedir. Isıtma plakası dikdörtgen kanalın tam ortasında ve alt kısımda bulunmaktadır. Dikdörtgen kanalın şematik gösterimi Şekil 6.20'de verilmiştir.



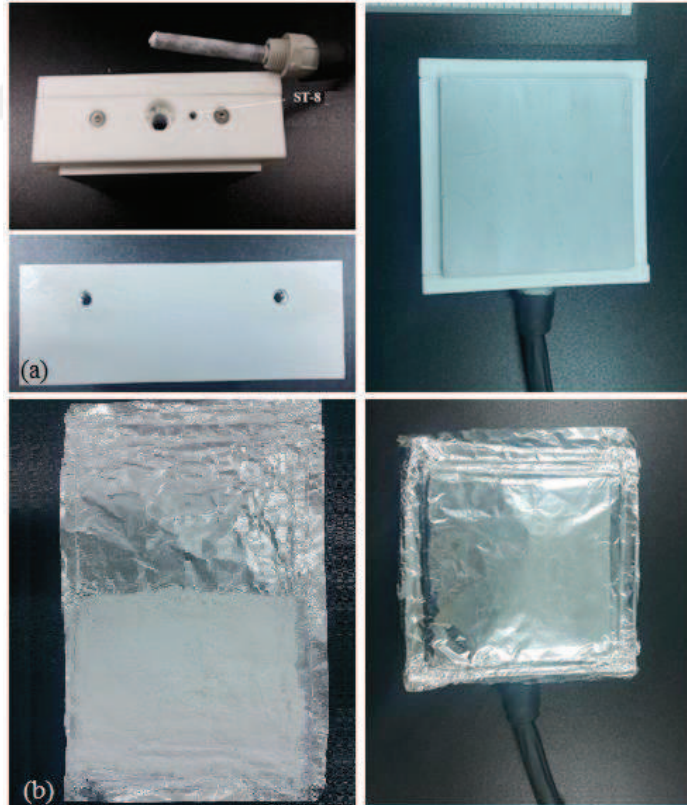
Şekil 6.19: TXC/FF deney düzeneği.



Şekil 6.20: Edibon TXC/FF ısı transfer deney düzeneği şematik gösterimi.

Kontrol ünitesi ile bilgisayara bağı olan deney düzeneğı sıcaklık ölçerlerden anlık veri almaya uygundur. Sıcaklık ölçerler; ST kodu ile 1'den 8'e kadar numaralandırılmıştır. Akış sensörü SC-1, sıcaklık kontrol ünitesi ST-CON, ve güç girişı ise AR-1 şeklinde kodlanmıştır. Test süresince sistemde meydana gelen tüm değişiklikleri izlemek için tüm sıcaklık ölçer ve diğer ölçüm cihazlarından anlık veri alınmıştır. Ancak, sistemdeki sıcaklık değişimini daha iyi analiz edebilmek için hava kanalı içerisinde ısıtıcı plakaya en yakın olan sıcaklık ölçer (ST-5) ve ısıtıcı plaka sıcaklığını gösteren sıcaklık ölçer (ST-8) verileri grafik haline getirilmiştir.

FDM'nin ısı depolama özelliğini test etmek için ısıtıcı plakanın üzeri FDM olmadan ve FDM ile kaplanarak deneyler yapılmıştır. FDM'li plakanın ısı depolama özelliğı taşınım yoluyla ısı transferi dikkate alınarak test edilmiştir. Plaka boyutlarına uygun şekilde kesilen alüminyum folyo içerisine toz haldeki FDM koyulup folyo yan kenarlarından kapatılmış ve ısıtıcı üzerine kaplanmıştır. Şekil 6.21a'da ısıtıcı plakanın yandan ve üstten görünümü Şekil 6.21b'de toz halindeki FDM ve FDM kaplı ısıtıcı plaka gösterilmiştir.



**Şekil 6.21 :** (a) ısıtıcı plakanın yandan ve üstten görünümü (b) toz halindeki FDM ve FDM kaplı ısıtıcı plaka.



Deneyleer benzer koşullar altında gerçekleştirilmiştir; havanın kütlesel debisi ve sisteme verilen güç sabittir. Deneyleer sırasında oda sıcaklığı ve bağıl nem miktarı sabit tutulmuştur. Sistemde süreklilik ve yatışkın hal koşulları sağlandıktan sonra ısıtıcı plaka sıcaklığı 44°C'ye gelene kadar ısıtma yapılmıştır. Sıcaklık 44°C'ye ulaştıktan sonra ısıtma kapatılarak %100 fan yükünde ve oda sıcaklığına kadar plakanın soğuması gözlenmiştir.

Deney düzeneğinde toplamda 3 deney yapılmıştır. İlk deneyde yalnızca alüminyum folyo kullanılarak folyonun ısı transferine olan etkileri incelenmiştir. İkinci ve üçüncü deneylerde entalpi değerleri birbirinden farklı, farklı deneysel tasarım parametreleri dikkate alınarak üretilmiş FDM'lerin ısı depolama özellikleri test edilmiştir (Çizelge 6.15).

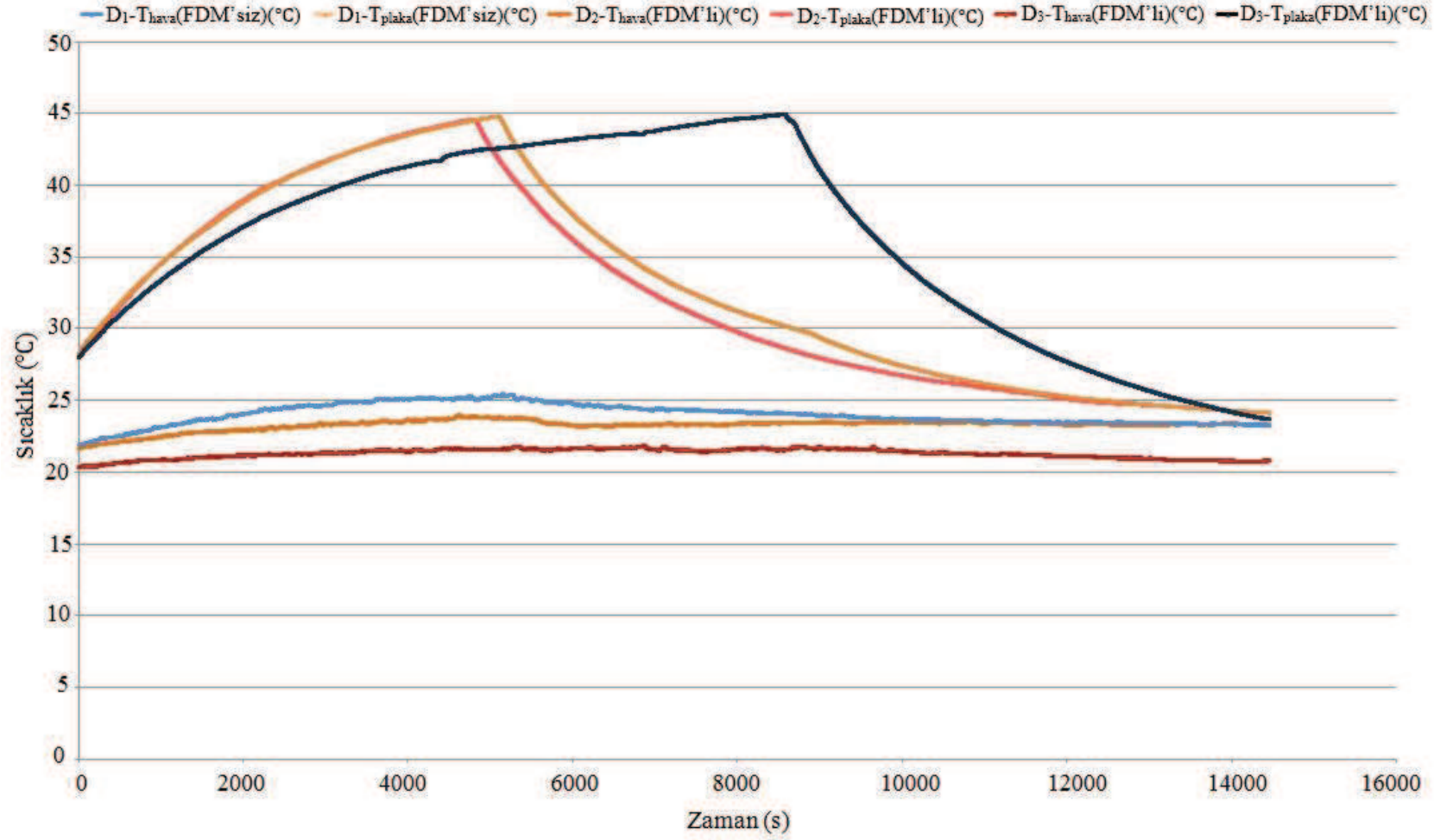
**Çizelge 6.15:** Isı depolama özelliği test edilen FDM'lerin özellikleri.

<b>Deney Numarası</b>	<b>FDM</b>	<b>Erime Entalpisi (kJ/kg)</b>	<b>Erime Noktası (°C)</b>
<b>D<sub>1</sub></b>	Yok	-	-
<b>D<sub>2</sub></b>	Var	15,3	8,0
<b>D<sub>3</sub></b>	Var	97,7	13,57

Isıtıcı plaka içerisinde (ST-8) ve hava kanalı içerisinde plakaya en yakın yerde bulunan sıcaklık ölçerden (ST-5) alınan veriler incelenmiş ve ısıtma-soğutma eğrileri elde edilmiştir. Şekil 6.22'de ısıtıcı plakanın sıcaklığı FDM olmadığı (D<sub>1</sub>-T<sub>plaka</sub>) durumda, FDM kaplı olduğu (D<sub>3</sub>-T<sub>plaka</sub>) duruma göre 44°C'ye çok daha kısa sürede ulaştığı görülmüştür. FDM'nin ısı depolama özelliğinden dolayı FDM kaplı plakanın 44°C sıcaklığa ulaşması uzun sürmüştür. Isıtma kapatıldıktan sonra ise FDM mevcut ısını korumaya çalışmış ve plaka sıcaklığının FDM'siz duruma göre daha hızlı düşmesine sebep olmuştur. D<sub>2</sub>-T<sub>plaka</sub> ve D<sub>1</sub>-T<sub>plaka</sub> eğrileri arasında belirgin bir fark görülmemesinin sebebi ise D<sub>2</sub> numaralı deneyde kullanılan FDM'nin ısı depolama kapasitesinin düşük olmasıdır. Isı depolama kapasitesi arttığça FDM'nin daha fazla ısı depoladığı ve ısıyı uzun süre tuttuğu D<sub>3</sub>-T<sub>plaka</sub> ve D<sub>2</sub>-T<sub>plaka</sub> eğrileri arasındaki farktan açıkça görülmektedir.

Havanın sıcaklığındaki değişim ise plakaya en yakın sıcaklık ölçer (ST-5) üzerinden yorumlanmıştır. FDM olmadan yapılan çalışmada, havanın sıcaklığındaki artma ve azalma belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bununla birlikte, ısıtma ve soğutma proseslerinde ısıtılmış plaka üzerinden akan hava sıcaklığı, FDM'nin ısıyı kontrollü bir şekilde salması sebebiyle neredeyse sabit kalmıştır.  $D_3-T_{hava}$  eğrisi ile  $D_2-T_{hava}$  eğrisi arasında açıkça görülen sıcaklık farkı ise FDM'lerin gizli ısı depolama kapasiteleri arasındaki farktan kaynaklanmaktadır.





Şekil 6.22: FDM'li ve FDM'siz plakanın ısınma-soğuma eğrisi.



## 7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, enerji tasarrufu amacıyla ısı enerjisi depolama özelliği olan yeni nesil bir faz değiştiren madde tasarlanmış ve emülsiyon polimerizasyon tekniği ile üretilmiştir. Bu amaçla, enerji depolamada kullanılabilcek çekirdek malzemesi olarak n-hekzadekan, kaprik asit ve oleik asit karışımı içeren faz değişim maddesi stiren-divinilbenzen polimer kabuk içerisine kapsüllenmiştir.

Faz değiştiren maddenin ısı ve fiziksel özellikleri üzerinde etkili olduğu düşünölen kabuk/çekirdek oranı, emülsifikasyon süresi, çapraz bağlayıcı miktarı tasarım faktörleri olarak belirlenerek çok değişkenli analiz yöntemlerinden Merkezi Bileşik Deneysel Tasarım yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Tespit edilen faktörlerin FDM'in ısı ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla erime gizli ısısını, üretilen FDM miktarını ve kapsülleme oranını veren model denklemler geliştirilmiştir.

Deneysel tasarım planı temelinde yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, ısı depolama kapasitesini belirleyen erime entalpisinin ( $R_1$ ), en önemli cevap olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, incelenen faktörlerden kabuk/çekirdek oranının ısı ve fiziksel özellikler üzerinde etkili olan en önemli faktör olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Isı enerjisi depolama malzemesinin üretilmesinde optimum koşulların kabuk/çekirdek oranı 1:1, emülsifikasyon süresi 60 dakika ve çapraz bağlayıcı oranı %10 için en iyi sonuç verdiği, üretilen FDM'nin 127,272 kJ/kg erime gizli ısısına ve katılaşma-erime sıcaklık aralığının 14,07–23,96°C olduğu DSC analizi ile belirlenmiştir (şekil 6.17). Boş kabuk ve üretilen FDM'nin SEM görüntüleri incelenmiş, kapsüllenmiş FDM'nin pürüzsüz bir yüzeye ve hemen hemen küresel bir görünüşe sahip olduğu belirlenmiştir (şekil 6.13). Boş kabuk malzemenin ve elde edilen mikrokapsüllenmiş FDM'in suda dağıtılması sonucu elde edilen POM görüntüleri karşılaştırıldığında kapsülasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır (şekil 6.15). FT-IR spektrumunda görölen saf FDM ve kabuk malzemeye ait tüm karakteristik pikler

incelendiğinde saf FDM karışımının başarılı bir şekilde kapsülasyonunun gerçekleştirildiği görülmektedir (Şekil 6.16). Bununla birlikte, üretilen FDM'nin ısı depolama özelliği laboratuvar ölçeğinde hava akışlı deneysel bir sistemde test edilmiştir. FDM olmadan ve iki farklı erime gizli ısısına sahip FDM kullanılarak (sırasıyla 15,3 kJ/kg ve 97,7 kJ/kg) yapılan deneyler sonucunda FDM'nin ısıyı depolayabildiği görülmüştür.

Sonuç olarak enerji depolama yöntemlerinden biri olan gizli ısı enerji depolama, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla umut vadeden teknolojiler arasında görülmektedir. FDM'lerin iklimlendirme sistemlerinde, elektronik ekipman soğutmasında, binalarda yapı malzemeleri ile kullanımı mümkün olmaktadır. Sentezlenen bu FDM'nin erime entalpisi ve erime sıcaklığı göz önüne alındığında düşük sıcaklık ısı enerji depolama uygulamalarında kullanım potansiyeli olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- Abhat, A.** (1983). Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage material, *Solar Energy*, 30, 313–332.
- Abrams, M.**, (2017). Caves of wind power. *Asme.org*, Erişim tarihi 17 Ekim 2017, <https://www.asme.org/engineering-topics/articles/energy/caves-of-wind-power>
- Açıklan, K.** (2010). *Çeşitli biyokütle atık maddelerin pirolizi ve elde edilen ürünlerin analizi* (Doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ahmed, M., Meade, O. & Medina, M. A.** (2010). Reducing heat transfer across the insulated walls OF refrigerated truck trailers by the application of phase change materials, *Energy Conversion and Management*, 51(3), 383-392.
- Alay, S., Alkan, C. & Göde, F.** (2011). Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/n-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to some fabrics, *Thermochimica Acta*, 518(1-2), 1-8.
- Alkan, C. & Sarı, A.** (2008). Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends as formstable phase change materials for latent heat thermal energy storage, *Solar Energy*, 82, 118-124.
- Altan, F.** (2012) *Modüler volanda enerji depolama* (Doktora tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Aneke, M. & Wang, M.** (2016). Energy Storage Technologies and Real Life Applications- A State of the Art Reviews, *Applied Energy*, 179, 350-377.
- Aydın, D.** (2014). *Uygulamalı regresyon analizi kavramlar ve R hesaplamaları*, Ankara: Nobel Yayıncılık.
- Baetens, R., Jelle, B. P. & Gustavsen, A.** (2010). Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review, *Energy and Buildings*, 42, 1361-1368.
- Benli, H. & Durmuş, A.** (2009). Performance Analysis of A Latent Heat Storage System with Phase Change Material for New Designed Solar Collectors in Greenhouse Heating, *Solar Energy*, 83(12), 2109-2119.
- Beyhan, B., Paksoy, H. & Daşgan, Y.** (2013). Root zone temperature control with thermal energy storage in phase change materials for soilless greenhouse applications, *Energy Conversion and Management*, 74, 446-453.

- Borkowski, J. J.** (1995). Spherical prediction-variance properties of central composite designs and Box-Behnken designs, *Technometrics*, 37(4), 399-410.
- Box, G. E. P. & Draper, N. R.** (1987). *Empirical Model Building and Response Surfaces*, New York: John Wiley & Sons.
- Brereton, R.** (2003). *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, New York: Wiley.
- Budt, M., Wolf, D., Span, R. & Yan, J.** (2016). A review on compressed air energy storage: basic principles, past milestones and recent developments, *Applied Energy*, 170, 250-268.
- Burke, A.** (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology, *Journal of Power Sources*, 91, 37-50.
- Cabeza, L. F.** (2015). *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications*, Cambridge, Elsevier/Woodhead Publishing.
- Cabeza, L. F., Castellón, C., Nogués, M., Medrano, M., Leppers, R. & Zubillaga, O.** (2007). Use of Microencapsulated PCM in Concrete Walls for Energy Savings, *Energy and Buildings*, 39(2), 113-119.
- Cabeza, L., Castell, A., Barreneche, C., De Gracia, A. & Fernández, A.** (2011). Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1675-1695.
- Castell, A., Martorell, I., Medrano, M., Pérez, G. & Cabeza, L.** (2010). Experimental Study of Using PCM in Brick Constructive Solutions for Passive Cooling, *Energy and Buildings*, 42(4), 534-540.
- Cavazzuti, M.** (2013). *Optimization Methods: From Theory to Design Scientific and Technological Aspects in Mechanics*, Berlin: Springer.
- Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y. & Ding, Y.** (2009). Progress in electrical energy storage system: a critical review, *Progress in Natural Science*, 19, 291-312.
- Cook, R. & Weisberg, S.** (1999). *Applied Regression Including Computing and Graphics* (1st ed.), New York: Wiley-Interscience.
- Dimaano, M. & Watanabe, T.** (2002). The capric-lauric acid and pentadecane combination as phase change material for cooling applications, *Applied Thermal Engineering*, 22(4), 365-377.
- Dinçer, I. & Rosen M. A.** (2010). *Thermal Energy Storage Systems and Applications* (2nd ed.), United Kingdom, John Wiley & Sons.
- Dinçer, I.** (2002). On thermal energy storage systems and applications in buildings, *Energy and Buildings*, 34, 377-388.
- Dinçer, I., Dost, S. & Li, X.** (1997). Performance analyses of sensible heat storage systems for thermal applications, Onlinelibrary.wiley.com. Retrieved 17 Kasım 2017, from [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1099-114X\(19971010\)21:12%3C1157::AID-ER317%3E3.0.CO;2-N/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1099-114X(19971010)21:12%3C1157::AID-ER317%3E3.0.CO;2-N/full)



- Erbaş, S. O. & Olmuş, H.** (2006). *Deney Düzenleri ve İstatistik Analizleri*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Evans, A., Strezov, V. & Evans, T. J.** (2012). Assessment of Utility Energy Storage Options for Increased Renewable Energy Penetration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(6), 4141-4147.
- Farid M. M., Khudhair A. M. & Razack S. A. K.** (2004). A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion and Management* 45, 1597–615.
- Farid M. M., Khudhair A. M., Razack S. A. K. & Al-Hallaj, S.** (2004). A review on phase change energy storage: materials and applications, *Energy Conversion Management*, 45, 1597–1615.
- Fathabadi, H.** (2015). Fuel cell/back-up battery hybrid energy conversion systems: Dynamic modeling and harmonic considerations, *Energy Conversion and Management*, 103, 573-584.
- Fleischer, A. S.** (2015). *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications*, London: Springer.
- Ghaviha, N., Campillo, J., Bohlin, M. & Dahlquist, E.** (2017). Review of Application of Energy Storage Devices in Railway Transportation, *Energy Procedia*, 105, 4561-4568.
- Giro-Paloma, J., Martínez, M., Cabeza, L. F. & Fernández, A. I.** (2016). Types, Methods, Techniques, and Applications for Microencapsulated Phase Change Materials (MPCM): A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1059-1075.
- Hale, D. V., Hoover, M. J. & O'Neill M. J.** (1971). *Phase Change Materials Handbook*, NASA CR-61363, Marshall Space Flight Center, Alabama.
- Hinkelmann, K. & Kempthorne, O.** (2008). *Design and analysis of experiments* (2nd ed., Vol. 1, Introduction to experimental design), New York: Wiley & Sons.
- İbrahim, H., Ilinca, A. & Perron, J.** (2008). Energy Storage Systems Characteristics and Comparisons, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 1221-1250.
- Inoue, T., Hisatsugu, Y., Yamamoto, R. & Suzuki, M.** (2004). Solid–liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures 1. Oleic acid/stearic acid and oleic acid/behenic acid mixtures, *Chemistry and Physics of Lipids*, 127(2), 143-152.
- Jamekhorshid, A., Sadrameli, S. & Farid, M.** (2014). A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 531-542.
- Jiang, X., Luo, R., Peng, F., Fang, Y., Akiyama, T. & Wang, S.** (2015). Synthesis, characterization and thermal properties of paraffin microcapsules modified with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Applied Energy*, 137,731-737.

- Jobson, J.** (2012). *Applied Multivariate Data Analysis: Regression and Experimental Design*, New York: Springer.
- Joybari, M. M., Haghghat, F., Moffat, J. & Sra, P.** (2015). Heat and Cold Storage Using Phase Change Materials in Domestic Refrigeration Systems: The State-of-the-Art Review, *Energy and Buildings*, 106, 111-124.
- Karaipekli, A. & Sarı, A.** (2008). Capric–myristic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage, *Renewable Energy*, 33, 2599–2605.
- Karaipekli, A.** (2010). *Yağ asidi ötektik karışımları/yapı malzemeleri kompozitlerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve ısıl enerji depolama performanslarının belirlenmesi* (Doktora Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Khadiran, T., Hussein, M. Z., Zainal, Z. & Rusli, R.** (2015). Encapsulation techniques for organic phase change materials as thermal energy storage medium: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 78-98.
- Khajeh, M.** (2009). Application of Box–Behnken Design in the Optimization of a Magnetic Nanoparticle Procedure for Zinc Determination in Analytical Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 385-389.
- Khudhair, A. & Farid, M.** (2004). A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Conversion and Management*, 45(2), 263-275.
- Kılkış, B. & Kakaç, S.** (1989). *Energy storage systems*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- Konuklu, Y., Ostry, M., Paksoy, H. O. & Charvat, P.** (2015). Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications, *Energy and Buildings*, 106, 134-155.
- Kosny, J.** (2015). *PCM-enhanced building components; an application of phase change materials in building envelopes and internal structures*, Springer International Publishing.
- Kozak, M & Kozak, Ş.** (2012). Enerji depolama yöntemleri, *SDU International Technologic Science*, 4, 17-29.
- Kuznik, F., David, D., Johannes, K. & Roux, J.** (2011). A review on phase change materials integrated in building walls, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 379-391.
- Lane, G.A.** (1983). *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Vol. I. Background and Scientific Principles*, Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Li, X. & Wei, B.** (2013). Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy*, 2, 159-173.

- Liang, C., Lingling, X., Hongbo, S. & Zhibin, Z.** (2009). Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system, *Energy Conversion and Management*, 50(3), 723-729.
- Liu, L., Alva, G., Huang, X. & Fang, G.** (2016). Preparation, heat transfer and flow properties of microencapsulated phase change materials for thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 399-414.
- Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, Å., Pettersen, J. & Bergman, R.** (1998). Experimental Design and Optimization, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42, 3-40.
- Mahfuz M. H., Anisur M. R., Kibria M. A., Saidur R., Metselaar I. H. S. C.** (2014) Performance investigation of thermal energy storage system with phase change material (PCM) for solar water heating application. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 57, 132-139.
- Mahlia T. M. I, Saktisahdan T. J, Jannifar A, Hasan M. H. & Matseelar H. S. C.** (2014). A review of available methods and developments on energy storage; technology update, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 532–545.
- Mert, M.S.** (2005). *İzopropanol/aseton/hidrojen kimyasal ısı pompası sisteminde dehidrojenasyon reaksiyonunun incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Milián, Y., Gutiérrez, A., Grágeda, M. & Ushak, S.** (2017). A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 983-999.
- Miller, J. R. & Simon P.** (2008). Electrochemical Capacitors for energy management, *Science*, 321(5889), 651-652.
- Montgomery, D. C. & Runger, G. C.** (2013). *Applied statistics and probability for engineers* (6th ed., pp. 468-505), USA: Wiley.
- Montgomery, D. C.** (2013). *Design and analysis of experiments* (8th ed. pp. 503-504), USA: Wiley.
- Montgomery, D., Runger, G.C. & Hubele, N. F.** (2010). *Engineering Statistics* (5th ed., pp. 360-438), USA: Wiley.
- Myers, R. H., Montgomery D. C. & Anderson-Cook C. M.** (2009). *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments* (3rd ed.), New York: John Wiley & Sons
- Oliver, A.** (2012). Thermal characterization of gypsum boards with PCM included: Thermal energy storage in buildings through latent heat, *Energy and Buildings*, 48, 1–7.

- Ollier, E., Soupremanien, U., Remondière, V., Dijon, J., Le Poche, H., Seiler, .... Kaplan, Y.** (2014). Thermal management of electronic devices by composite materials integrated in silicon, *Microelectronic Engineering*, 127, 28-33.
- Oró, E., Gracia, A. D. & Cabeza, L. F.** (2013). Active phase change material package for thermal protection of ice cream containers, *International Journal of Refrigeration*, 36(1), 102-109.
- Ould Amrouche, S., Rekioua, D., Rekioua, T. & Bacha, S.** (2016). Overview of energy storage in renewable energy systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 20914-20927.
- Öztürkcan, M.** (2006). *İstatistik*. İstanbul: Maltepe Üniversitesi, Ege Basım.
- Paksoy, H.Ö.** (1992). *Thermal Analysis of Heat Storage Materials and Integrated Heat Pump and Thermal Energy Storage*. (Doktora tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Paksoy, H.O., Andersson, O., Abaci, S., Evliya, H. & Turgut, B.** (2000). Heating and cooling of a hospital using solar energy coupled with seasonal thermal energy storage in an aquifer, *Renewable Energy*, 19, 117-122.
- Pielichowska, K. & Pielichowski, K.** (2014). Phase change materials for thermal energy storage, *Progress in Materials Science*, 65, 67-123.
- Pillai, K. K. & Brinkwarth, B. J.** (1976). The storage of low grade thermal energy using phase change materials, *Applied Energy*, 2, 205-216.
- Rozanna D., Chuah T.G., Salmiah A., Choong T. S. Y. & Sa'ari M.** (2004). Fatty acids as phase change materials (PCMs) for thermal energy storage: a review, *International Journal of Green Energy*, 1, 495-513.
- Sánchez, L., Sánchez, P., Carmona, M., Lucas, A. D. & Rodríguez, J. F.** (2008). Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization, *Colloid and Polymer Science*, 286(8-9), 1019-1027.
- Sánchez, L., Sánchez, P., de Lucas, A., Carmona, M., Rodríguez, J. F.** (2007). Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell. *Colloid Polymers Science*, 285, 1377-85.
- Sánchez-Silva, L., Rodríguez, J. F., Romero, A., Borreguero, A. M., Carmona, M. & Sánchez, P.** (2010). Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation, *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 216-222.
- Sarı, A. & Karaipekli, A.** (2008). Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage, *Materials Chemistry and Physics*, 109(2-3), 459-464.
- Sarı, A.** (2005). Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability, *Applied Thermal Engineering*, 25, 2100-2107.

- Sarı, A., Alkan, C. & Karaipekli, A.** (2010). Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid–liquid microPCM for thermal energy storage, *Applied Energy*, 87(5), 1529-1534.
- Sarı, A., Alkan, C., Döğüşcü, D. K., Kızıl, Ç.** (2015). Micro/nano encapsulated n-tetracosane and n-octadecane eutectic mixture with polystyrene shell for low-temperature latent heat thermal energy storage applications, *Solar Energy*, 115, 195-203.
- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A. & Önal, A.** (2008). Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials, *Energy Conversion and Management*, 49(2), 373-380.
- Scheffé, H.** (1967). *The analysis of variance* (5th ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Schiller, M.** (2013). Hydrogen energy storage: The Holy Grail for renewable energy grid integration, *Fuel Cells Bulletin*, 9, 12-15.
- Sen, A. & Srivastava, M.** (1990), *Regression Analysis: Theory, Methods and Applications*, New York: Springer-Verlag.
- Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. & Buddhi, D.** (2009) Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 318-345.
- Sharma, R., Ganesan, P., Tyagi, V., Metselaar, H. & Sandaran, S.** (2015). Developments in organic solid–liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage, *Energy Conversion and Management*, 95, 193-228.
- Stovall, T. K. & Tomlinson, J. J.** (1995). What are the potential benefits of including latent heat storage in common wall board. *Journal of Solar Energy Engineering-Transaction of ASME*, 117, 318–25.
- Su, W., Darkwa, J. & Kokogiannakis, G.** (2015). Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 373-391.
- Sukhorukov, G., Fery, A. & Möhwald, H.** (2005) Intelligent micro- and nanocapsules, *Progress in Polymer Science*, 30(8-9), 885-897.
- Tang, X., Zhu, B., Xu, M., Zhang, W., Yang, Z., Zhang, Y., .... Zhai, X.** (2015). Shape-stabilized phase change materials based on fatty acid eutectics/expanded graphite composites for thermal storage, *Energy and Buildings*, 109, 353-360.
- Tumirah, K., Hussein, M. Z., Zulkarnain, Z. & Rafeadah, R.** (2014). Nano-encapsulated organic phase change material based on copolymer nanocomposites for thermal energy storage, *Energy*, 66, 881-890.
- Türkbal, A.** (2011). *Uygulamalı İstatistik*, Kocaeli: Umuttepe Yayıncılık.
- Tyagi, V. & Buddhi, D.** (2007). PCM thermal storage in buildings: A state of art, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1146-1166.



- Wang, L. & Meng, D.** (2010). Fatty acid eutectic/polymethyl methacrylate composite as form-stable phase change material for thermal energy storage, *Applied Energy*, 87(8), 2660-2665.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., Liu, T., Shi, Z., Tang, R. & Wang, C.** (2000). Heat storage performance of the binary systems neopentyl glycol/pentaerythritol and neopentyl glycol/trihydroxy menthylaminomethane as solid phase change materials, *Energy Conservation and Management*, 41, 129-134.
- Watson, H. A. J. & Barton, P. I.** (2017). Modeling phase changes in multistream heat exchangers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 105, 207-219.
- Weisberg, S.** (2005). *Applied linear regression* (3rd ed., pp. 19-47). Wiley.
- Weng, Y., Cho H., Chang, C. & Chen, S.** (2011). Heat pipe with PCM for electronic cooling, *Applied Energy*, 88, 25-33.
- Yılmazoğlu, M. Z.** (2010). Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri ve Binalarda Uygulanması, *Politeknik Dergisi*, 13(1), 33-42.
- Yuan, Y., Zhang, N., Tao, W., Cao, X. & He, Y.** (2014) Fatty acids as phase change materials: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 482-498.
- Zalba, B., Marin, J., Cabeza, L. F. & Mehling, H.** (2003). Review on thermal energy storage with phase change; materials, heat transfer analysis and application, *Applied Thermal Engineering*, 23, 251-183.
- Zhang, H., Xing, F., Cui, H., Chen, D., Ouyang, X., Xu, S., Wang, J., Huang, Y., Zuo, J. & Tang, J.** (2016). A novel phase-change cement composite for thermal energy storage: Fabrication, thermal and mechanical properties, *Applied Energy*, 170, 130-139.
- Zhang, L., Hu, X., Wang, Z., Sun, F. & Dorrell, D.** (2018). A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2), 1868-1878.
- Zhang, X., Cheng, X. & Zhang, Q.** (2016). Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: A review, *Journal of Energy Chemistry*, 25, 967-984.
- Zhang, X., Wang, R., Yang, X. & Yu, J.** (2007). Central Composite Experimental Design Applied to the Catalytic Aromatization of Isophorone to 3, 5-Xylenol, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 89, 45-50.
- Zhao, C. & Zhang, G.** (2011). Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3813-3832.
- Zhou, Z., Benbouzid, M., Charpentier, J. F., Sculler, F. & Tang, T.** (2013). A review of energy storage technologies for marine current energy systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 390-400.

## ÖZGEÇMİŞ

<b>Ad Soyad</b>	Merve SERT
<b>Doğum Yeri ve Tarihi</b>	Eskişehir, 04.08.1992
<b>E-Posta</b>	mervesert92@gmail.com
<b>Lisans</b>	Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, 2015-Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü 2016-Endüstri Mühendisliği Bölümü

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Mert M.S., Mert H.H., **Sert M.** 2017. Thermal Efficiency Enhancement by Using Phase Change Materials. Proc. PPM2017, *3rd International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, PPM2017*, 12-15 Eylül, 2017, Kuşadası, Aydın, Türkiye.