



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMAL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN  
KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ

BENGİSU YILMAZ

DANIŞMAN  
Prof. Dr. Gökhan ORHAN

II. DANIŞMAN  
Doç. Dr. Behiye YÜKSEL

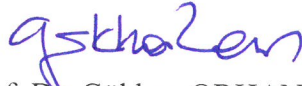
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 11.01.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme ve Metalurji Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

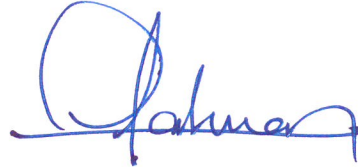
### Tez Jürisi



Prof. Dr. Gökhan ORHAN (Danışman)  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Sebahattin GÜR MEN  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Kimya-Metalurji Fakültesi



Doç. Dr. Cem KAHRUMAN  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 25427 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Çalışmalarımın tüm aşamalarında danışmanlığını, yol göstericiliğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübesini her zaman benimle paylaşan ve tez çalışmamın başından sonuna kadar sabırla yardımcı olan, değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Gökhan ORHAN'a en derin saygılarımla teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, hoş görülerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Behiye Yüksel'e, karşılaştığım tüm zorluklarda bilgi ve tecrübesi ile bana destek olan Sayın Dr. Gökçe HAPÇI AĞAOĞLU'ya teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Gülten YILMAZ'a ve babam Ahmet YILMAZ'a, saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında beni destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Tarih girmek için burayı tıklatın.

Bengisu YILMAZ

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
TABLO LİSTESİ.....	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR</b> .....	<b>6</b>
2.1 TERMAL ENERJİ .....	6
2.2 ANODİZASYON.....	12
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM</b> .....	<b>22</b>
3.1 AAO ŞABLONLARIN ÜRETİMİ .....	22
3.2 TUZ EMDİRME İŞLEMİ.....	25
3.3 KARAKTERİZASYON .....	27
3.3.1 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) .....	27
3.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential scanning calorimetry, DSC).....	28
3.3.3. Yük Hücresi (Loadcell) .....	29
<b>4. BULGULAR</b> .....	<b>31</b>
4.1 ANODİZASYON DENEYLERİ SONUÇLARI .....	31
4.2 TUZ EMDİRME DENEYLERİ SONUÇLARI.....	33
4.2.1. Tekli Tuz Sistemleri için DSC Sonuçları .....	33
4.2.2 Tuz Karışım Sistemleri için DSC Sonuçları.....	38
4.3 LOADCELL DENEY SONUÇLARI .....	40
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>42</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>44</b>
<b>EKLER</b> .....	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>50</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1: 2016 yılı Türkiye toplam enerji arzı. [4].....	2
Şekil 1.2: 2016 yılı Türkiye birincil enerji üretiminde kaynaklarının payı [4].....	2
Şekil 1.3: 1990-2016 Türkiye Birincil Enerji Üretiminin Arzını Karşılama Oranı (%).....	3
Şekil 1.4: Kaynaklar bazında dünya birincil enerji tüketimi, 2016 [5]. ....	4
Şekil 2.1: Termal enerji depolama sistemlerinin sınıflandırması [17]. ....	6
Şekil 2.2: Bariyer tipi AAO ve Gözenek tipi AAO [39]. ....	13
Şekil 2.3: Tabakasının ve gözenekli tabakanın oluşum mekanizması [41]. ....	13
Şekil 2.4: Anodizasyon işlemi sırasında elektrolit arayüzeyinde meydana gelen olaylar [43]. ....	14
Şekil 2.5: Elektrokimyasal hücre ve elektrokimyasal anodizasyonun tipik akım yoğunluğu eğrisi içeren ile anodizasyon ile gözenek oluşum sürecinin şematik diyagramı [50]. ....	17
Şekil 2.6: İdeal anodik alüminyum oksit yapısının şematik gösterimi [58]. ....	19
Şekil 2.7: İki aşamalı anodizasyon yöntemi ile gözenek büyümesi evreleri [57]. ....	20
Şekil 2.8: (a) Al plaka üzerinde gözenekli anodik alüminyum oksit (AAO) tabakası ve (b) Kesit görünümü şematik yapısı. (c-e) gözenekli SEM görüntüleri (AAO, üst yüzeyi, kesiti ve alt yüzeyi göstermektedir ve ölçek çubukları 1 µm'dir.) [62]. ....	21
Şekil 3.1: AAO şablonların üretim prosesi iş akış şeması.....	23
Şekil 3.2: İki aşamalı anodizasyon işleminin deney düzeneği. ....	24
Şekil 3.3: AAO kompozit malzemelerin üretim basamakları.....	26
Şekil 3.4: AAO yapısındaki nanotüplere vakum altında tuz emdirme işleminin şematik olarak gösterimi. ....	27
Şekil 3.5: Loadcell deney düzeneği.....	29
Şekil 4.1: AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüsü. ....	31
Şekil 4.2: ağ. %3,5 NaOH Çözeltisi ile 10 dakika (a) ve 15 dakika (b) süre ile gözenekleri açılan AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri.....	32

Şekil 4.3: Üretilen AAO şablonlarına ait farklı büyütmelelerdeki FESEM kesit görüntüleri (a-c).....	33
Şekil 4.4: 10 dakika gözenek açma işlemi yapılmış AAO şablonlara emdirilen tekli tuzlarla elde edilen numunelerin Q-t grafiği. ....	34
Şekil 4.5: Tek cins tuz emdirilerek hazırlanan numunelerin Ed değerleri. ....	35
Şekil 4.6: 1 ve 5 nolu numunelerin Q-t grafiği.....	36
Şekil 4.7: LiCl emdirilen farklı çaplardaki AAO şablonların Ed değerleri.....	37
Şekil 4.8: 2 ve 6 nolu numunelerin Q-t grafiği.....	37
Şekil 4.9: LiNO <sub>3</sub> emdirilen farklı çaplardaki AAO şablonların Ed değerleri.....	38
Şekil 4.10: 7,8,9 ve 10 nolu numunelerin Q-t grafiği.....	39
Şekil 4.11: Tuz karışımları emdirilen AAO şablonların Ed değerleri.....	40
Şekil 4.12: Loadcell zamana bağlı su tutma kapasitesi ölçüm sonuçları.....	40

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa No

Tablo 1.1: Türkiye birincil enerji kaynak üretimi [5].....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
Tablo 1.2: Dünya birincil enerji tüketimi (MTEP), 2016 [6].	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>
Tablo 2.1: TED sistemlerinde kullanılan kompozit malzemelerin enerji yoğunlukları. ....	8
Tablo 3.1: Tuz çözeltileri hazırlarken ilave edilen tuzlar ve bileşimleri. ....	25
Tablo 3.2: AAO şablonların gözenek açma süreleri ve emdirilen tuzlar. ....	26
Tablo 4.1: 1,2,3 ve 4 numaralı numunelerin desorpsiyon enerjileri.....	34
Tablo 4.2: 2 ve 6 nolu numunelerin Q-t grafiklerinden elde edilen desorpsiyon enerjisi (Q) değerleri. ....	37
Tablo 4.3: Tuz karışım sistemlerinden elde edilen desorpsiyon enerjisi (Q) değerleri.....	39

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$Q_c$	: Elektrokimyasal oksidasyona katılan toplam yük
$D_{int}$	: AAO yapısındaki porlar arası mesafe
$D_p$	: Gözenek çapı
$t_b$	: Bariyer tabakası kalınlığı
$t_w$	: Gözenek duvar kalınlığı
$\rho_p$	: Gözenek yoğunluğu
$P$	: Gözeneklilik
$E_d$	: Enerji depolama yoğunluğu
$C_p$	: Spesifik ısı kapasites

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>AAO</b>	: Anodik Alüminyum Oksit
<b>TED</b>	: Termal Enerji Depolama
<b>TEP</b>	: Ton Eşdeğer Petrol

## ÖZET

**TERMAL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN**

**KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bengisu YILMAZ**

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Gökhan ORHAN**

**II. Danışman : Doç. Dr. Behiye YÜKSEL**

Bu tez kapsamında, özellikle bina tipi meskenler için, termal ısı depolama sistemlerinde kullanılmak üzere nanoyapılı kompozit malzemeler üretilmiştir. Bu amaç doğrultusunda taban malzemesi olarak, iki aşamalı anodizasyon yöntemiyle hazırlanan anodize alüminyum plakalar kullanılmıştır. Nano-boyutta gözenek içeren anodize edilmiş yüzeylere, kompozit malzemenin ısı depolama özelliğini iyileştirmek amacıyla vakum altında termal ısı depolama kapasitesi yüksek tuz emdirilmiştir. Üretilen kompozit malzemeler, FESEM, DSC ve Loadcell ile karakterize edilmiştir.

Tarih girmek için burayı tıklatın., 65 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** Termal Enerji Depolama, AAO şablonları, Tuz emdirme, Anodizasyon

## **SUMMARY**

### **COMPOSITE MATERIAL PRODUCTION FOR THERMAL ENERGY STORAGE SYSTEMS**

#### **M.Sc. THESIS**

**Bengisu YILMAZ**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Metallurgical and Materials Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Gökhan ORHAN**

**Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Bengisu YILMAZ**

In this study, nanostructured composite materials were produced for use in thermochemical storage systems. For this purpose, anodized aluminum templates prepared by two-stage anodization method were used as base material. Anodized surfaces with nanosized pores were impregnated with a high thermal storage capacity salts under vacuum to improve the heat storage capability of the composite materials. The composite materials were characterized by FESEM, DSC and Loadcell analysis.

Tarih girmek için burayı tıklatın., 65 pages.

**Keywords:** Thermal Energy Storage, AAO templates, Salt-impregnation, Anodizing

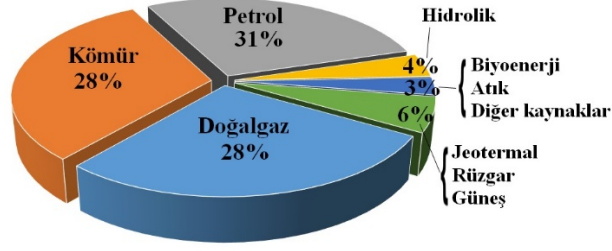
## 1. GİRİŞ

Ekonomik anlamda farklı yöntemlerle üretilen enerji kaynaklarını, çeşitli şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Kullanımlarına göre enerji kaynakları; yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak ikiye ayrılır; oluşumlarına göre ise yine benzer şekilde yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayrılır [1].

Yenilenemez enerji kısaca tükenbilir enerji demektir, yani kısa bir gelecekte tükenbileceği öngörülen enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir (tükenmez) enerji kaynakları ise; oldukça uzun sayılabilecek bir gelecekte tükenmeden kalabilecek, kendisini yenileyebilen kaynakları ifade etmektedir. Yenilenemeyen enerji kaynakları fosil yakıtlar (taş kömürü, linyit, benzin, doğal gaz, petrolden gibi) ile oluşan nükleer enerji gibi rezervi sınırlı olan ve tükendiğinde yenilenemeyen kaynaklardır. Dünyada yaygın olarak kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, hidrolik enerji, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji ve rüzgar enerjisinden oluşan ve kendi kendilerini yenileyebilen kaynaklardır [2].

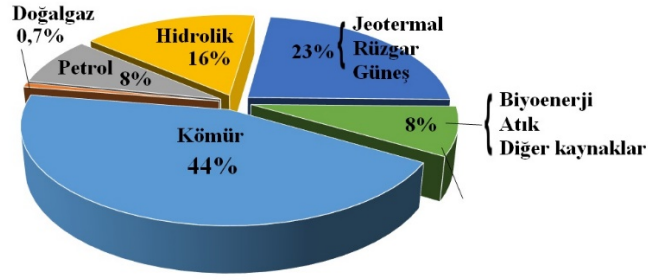
Birincil (primer) enerji kaynakları, herhangi bir enerji dönüşümüne uğramadan, doğrudan doğal kaynaklardan elde edilen enerji olarak tanımlanır. Bu sebeple doğal enerji kaynakları olarak da isimlendirilmektedir. Bu enerjiler içerisinde yenilenebilir ve yenilenebilir olmayan enerjiler yer almaktadır. Birincil enerjiler direkt kullanılabilirler gibi, enerji dönüşüm yöntemleriyle başka enerjiye de dönüştürülebilmektedir. Birincil enerjinin dönüştürülmesi ile elde edilen enerji de ikincil (sekonder) enerji olarak tanımlanmaktadır. İkincil enerji kaynaklarına örnek olarak, benzin, elektrik kömürü mazot, ikincil kömür, motorin, hava gazı, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) verilebilir. [3]

Nüfus artışı, kentsel gelişim, ekonomik büyüme, endüstriyel gelişim, ve sanayileşme ile birlikte Türkiye birincil enerji tüketimi yıllara göre artış göstermektedir. Türkiye'nin 2016 yılındaki toplam enerji arzı 136,5 mtep (milyon ton eşdeğer petrol)'dir. Bu arzın kaynaklara dağılımında, ilk sırayı 42 mtep ve toplam arzın %31'i ile petrol almıştır. Petrolü, 38 mtep ve %28 pay ile kömür, kömüre çok yakın değerle doğal gaz, 8,3 mtep ve %6 ile jeotermal, rüzgâr ve güneş toplamı, 5,8 milyon tep ve %4 ile hidrolik, 3,4 milyon tep ve %3 ile biyoenerji, atık ve diğer kaynaklar izlemiştir (Şekil 1.1).



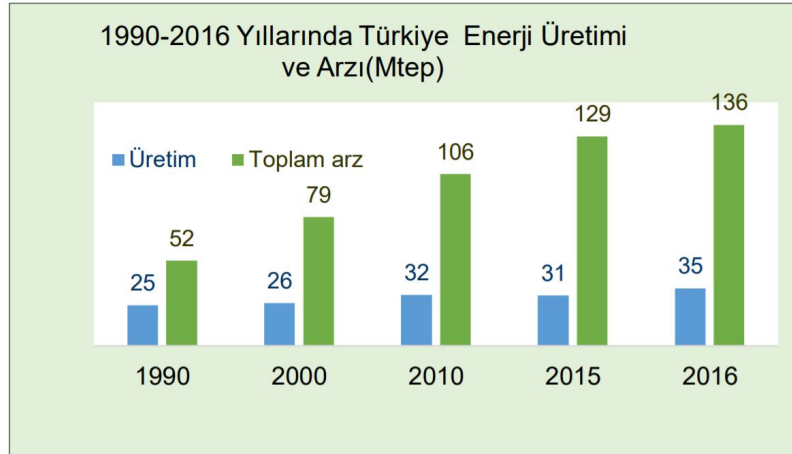
**Şekil 1.1: 2016 yılı Türkiye toplam enerji arzı [4].**

Şekil 1.2'de Türkiye birincil enerji üretiminde kaynaklarının payı incelendiğinde 2016 yılındaki toplam üretimin 15,5 mtep ve %44'ünü, yüzde doksan biri linyit olan kömür üretimi oluşturmuştur. Kömürü, 8,3 mtep ve %23 ile rüzgâr, jeotermal ve güneşten oluşan yenilenebilir enerji üretimi, 5,8 mtep ve %16 ile hidrolik, 2,8 mtep ve %8 ile biyoenerji, odun, çöp, hayvan atıkları, 2,7 mtep ve %8 ile petrol, 0,3 mtep ve %0,7 ile doğal gaz izlemiştir.



**Şekil 1.2: 2016 yılı Türkiye birincil enerji üretiminde kaynaklarının payı [4]**

Şekil 1.3'de 1990-2016 Türkiye birincil enerji üretiminin arzını karşılama oranı (%) verilmiştir. 2000 yılında Türkiye toplam enerji üretimi 26,46 mtep iken, 2016 yılında 8,9 mtep ile %34 artmıştır. 2015 yılına göre ise bir yılda %14 artmıştır. Diğer taraftan 2000-2016 yılları arasındaki on altı yılda toplam enerji üretimi %34 oranında artarken, enerji arzı %72 artmıştır.



**Şekil 1.3: 1990-2016 Türkiye Birincil Enerji Üretimini Arzını Karşılama Oranı (%)**

Dünya enerji üretim ve tüketimi, çok hızlı bir şekilde artmaktadır. Hızla artan dünya nüfusu, giderek yükselen sanayileşme ve şehirleşme oranları gibi değişkenler, beraberinde dünya enerji üretim ve tüketimini de arttırmış ve geliştirmiştir. Ülkemiz dünyada, birincil enerji tüketiminde 19. sırada yer almaktadır. Bazı ülkelerin birincil enerji tüketimleri Tablo 1.1'de verilmiştir. [5]

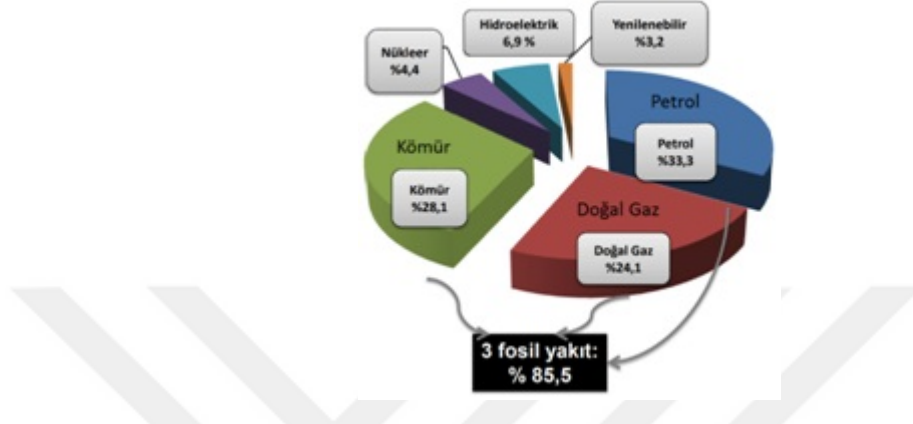
**Tablo 1.1 Dünya Birincil Enerji Tüketimi (MTEP) [5]**

**Çizelge 1.1 Dünya Birincil Enerji Tüketimi (Milyon TEP)**

ÜLKE	2013	2014	2015	Dünya Toplamındaki Payı (%)	Sıra
Çin	2.903,9	2.970,3	3.014,0	22,9%	1
ABD	2.271,7	2.300,5	2.280,6	17,3%	2
Hindistan	626,0	666,2	700,5	5,3%	3
Rusya	688,0	689,8	666,8	5,1%	4
Japonya	465,8	453,9	448,5	3,4%	5
Kanada	335,0	335,5	329,9	2,5%	6
Almanya	325,8	311,9	320,6	2,4%	7
Brezilya	290,0	297,6	292,8	2,2%	8
Güney Kore	270,9	273,1	276,9	2,1%	9
İran	247,6	260,8	267,2	2,0%	10
Suudi Arabistan	237,4	252,4	264,0	2,0%	11
Fransa	247,4	237,5	239,0	1,8%	12
Endonezya	175,0	188,3	195,6	1,5%	13
Birleşik Krallık	201,4	188,9	191,2	1,5%	14
Meksika	188,9	190,0	185,0	1,4%	15
İtalya	155,7	146,8	151,7	1,2%	16
İspanya	134,2	132,1	134,4	1,0%	17
Avustralya	130,7	129,9	131,4	1,0%	18
<b>Türkiye</b>	<b>120,3</b>	<b>123,9</b>	<b>126,9</b>	<b>1,0%</b>	<b>19</b>
Tayland	120,3	123,4	124,9	0,9%	20
Güney Afrika	124,6	128,0	124,2	0,9%	21
Tayvan	109,9	111,4	110,7	0,8%	22
BAE	97,2	99,0	103,9	0,8%	23
Polonya	96,0	92,4	95,0	0,7%	24
Ukrayna	114,7	101,0	85,1	0,6%	25
<b>TOPLAM</b>	<b>12.873,1</b>	<b>13.020,6</b>	<b>13.147,3</b>	<b>100,0%</b>	

\* (1 Ocak 2017 itibarıyla en güncel verilerdir.)

Dünya birincil enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı Şekil 1.4’de verilmiştir. Kömür (% 28.1), petrol (% 33.3) ve doğal gaz (% 24.1) gibi fosil yakıtların bu dağılımın en önemli payını oluşturmaktadır. Enerji tüketiminde ilk üç sırayı paylaşan fosil yakıtların ardından hidrolik enerji % 6.9 ve nükleer enerji % 4.4 oranları ile sıralanmaktadır.



**Şekil 1.4: Kaynaklar bazında dünya birincil enerji tüketimi, 2016 [6].**

Türkiye'nin enerjide dışa bağımlılığı yüzde 70 civarındadır. Bu oranın ilerleyen dönemlerde artabileceği varsayımı ile birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasını teşvik etmek büyük önem arz etmektedir. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı da, süreklilik arz etmemesi ve elde edilmesi ile tüketilmesi arasındaki zaman farkı uyumsuzluğu gibi nedenlerle sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle enerjinin verimli bir şekilde kullanılması da özellikle Türkiye gibi tükettiği enerjinin büyük bir kısmını dışarıdan temin eden ülkeler açısından oldukça önemlidir. Enerji verimliliğinin artırılması, enerji kaynakların daha etkin bir şekilde kullanılmasını, mal ve hizmetlerin daha tasarruflu ve daha az maliyetle üretilmesini bunun yanında da çevreye verilen zararın azaltılmasını sağlar [7]. Bu nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji üzerine yapılan çalışmalara paralel olarak enerji kaynaklarının efektif kullanımı üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artan hızla literatürdeki yerini almaktadır.

Enerjinin efektif kullanımında; güneş enerjisi ya da atık ısı kaynaklarından ısının depo edilerek ihtiyaç halinde kullanılmasına olanak sağlayan “termal enerji depolama” (TED) sistemleri özel bir öneme sahiptir. Termal enerji depolama sistemleri düşük maliyet ve yüksek verimlilik gibi özellikleri sayesinde yenilenebilir enerji sistemlerinde umut verici bir teknoloji olarak kabul edilmektedir [8, 9, 10].

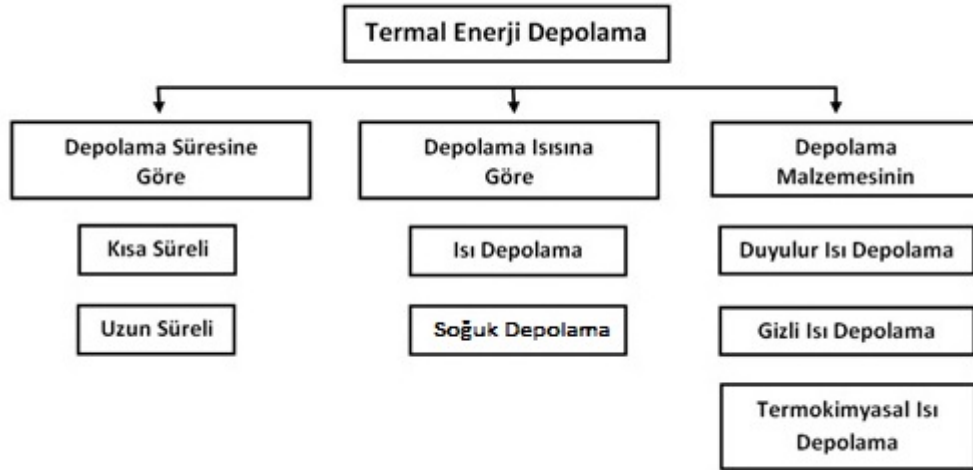
Bir yandan sanayi ve endüstrideki atık ısının depolanması gibi durumlarda oluşan atık enerjiyi depolama, diğer yandan, güneş enerjisi gibi yalnız belirli zamanlarda enerji sağlayabilen yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjisini depolayarak; enerji temin zamanı ile talebi arasındaki farkı azaltmayı ve hatta gidermeyi amaçlamaktadır. Böylelikle, enerji sistemlerinin verim oranı artırılmakta ve enerji tasarrufu sağlanmaktadır [11].

Bu tez çalışmasında, özellikle düşük sıcaklıklı (32- 230 °C) termokimyasal ısı depolama sistemlerinde kullanılmak üzere nanoyapılı kompozit malzemeler üretilmiştir. Bu amaç doğrultusunda adsorbent malzeme olarak, anodize edilmiş alüminyum plakalar kullanılmıştır. Bu plakalar yüksek saflıktaki alüminyum kullanılarak, elektrokimyasal bir yöntem olan iki aşamalı anodizasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Anodizasyon yönteminin en önemli avantajı prosesin kontrol edilebilir olmasıdır. Bir diğer ifadeyle, AAO şablonunun morfolojisi anodizasyon parametreleri ile kontrol edilebilmektedir. Bu sayede istenilen boyutlarda gözeneklere sahip AAO şablonlar üretilebilmektedir. İki adımlı anodizasyon yöntemi ile anodik alüminyum oksit (AAO) plakalar üzerinde nano boyutta gözenekler oluşturulmuş ve bu gözeneklere, vakum altında emdirme yöntemiyle termal ısı depolama kapasitesi yüksek olan 4 farklı tuz emdirilmiştir. Bu tuzlar, literatürde daha önceki çalışmalarda kullanılan termal ısı depolama özelliği bakımından en iyi sonuç alınmış olan tuzlar arasından seçilmiştir. Doğal kayaçlar yerine taban malzeme olarak AAO plakalar kullanılması çalışmanın özgünlüğünü ortaya koymaktadır. Bu yüzden bu tez çalışması öncü konumundadır.

## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1 TERMAL ENERJİ

Termal enerji, bir maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin oluşturduğu titreşimler sonucu açığa çıkan kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Termal enerji depolama (TED) sistemleri ise, termal enerjinin elde edildiği zaman ile kullanılacağı zaman arasındaki farkı kapatan, hem ısıtma hem de soğutma için kullanılabilen sistemlerdir. Bu sistemler, yerel ve yenilenebilir kaynaklardan maksimum düzeyde yararlanılabilmemize olanak tanır [12-16]. TED sistemlerinin sınıflandırılması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Termal enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [17].

#### i. Depolama Sürelerine Göre TED Sistemleri

- Uzun süreli (yaz-kış): Uzun dönem depolamada amaç, yazın sıcaklığını depolayıp kışın kullanmak, veya kışın soğukunu depolayıp yazın kullanmaktır. Uzun süreli TED sistemleri, konut, sanayi, tarım ve ulaşım sektörlerinde kullanılır [15].
- Kısa süreli (gece-gündüz) : Kısa süreli depolama sistemlerinde, istenilen sıcaklıkta faz değiştiren malzemeler kullanılır. En çok kullanılan maddeler arasında; su-buz parafinler çeşitli tuz hidratları sayılabilir [18].

## ii. Depolama Isısına Göre TED Sistemleri

- Isı depolama,
- Soğuk depolama olarak gruplandırılabilir.

## iii. Depolama Malzemesinin Çeşidine Göre TED Sistemleri

Sistemde kullanılan depolama malzemesinin çeşidine göre duyulur ısı, gizli ısı depolama veya termokimyasal ısı şeklinde üç grupta inceleyebiliriz.

**a) Duyulur ısı depolama sistemlerinde** enerji; su, hava, yağ, kaya yatakları, tuğla, kum veya toprak gibi bir depolama materyalinin sıcaklığının değişmesiyle depolanır. Duyulur ısı TED malzemeleri depolama sürecindeki sıcaklık aralığında, herhangi bir faz değişikliğine uğramazlar. **Duyulur ısı depolama yönteminin temeli, ısı depolama malzemesinin sıcaklığındaki değişimden kaynaklanan ısıdır.** Isı depolaması yöntemi, sıvı, katı ve sıvı ve katı içeren hibrid malzemelerde ile yapılabilir. Bu sistemin avantajı, birçok depolama ve geri dönüşüm döngüsünü gerçekleştirilebilmesidir. Dezavantajı ise, depoladığı enerjiye kıyasla, depolama hacminin büyük olmasıdır.

**b) Gizli ısı depolama sistemleri** için gerekli depo hacmi, duyulur ısıya göre daha küçüktür. Maddenin faz değişimi sırasında aldığı veya verdiği ısı, gizli ısı olarak tanılanır. Gizli ısı depolama sistemlerinde belirli sıcaklıklarda ergime, buharlaşma veya diğer faz değişimlerine uğrayan materyallerden yararlanır [19]. Gizli ısı değişimi genellikle özgül ısı ile ilgilidir, belirli bir ortam için gizli ısı değişimi duyulur ısı değişiminden çok daha yüksektir. Gizli ısı depolamada belirli sıcaklıklarda faz değişimi gösteren ve gizli ısı değerleri yüksek olan malzemeler kullanılır. [20, 21]

**c) Termokimyasal depolama sistemlerinde** ise enerji bir ayrışma reaksiyonu ile endotermik bir tepkime kullanılarak depolanır ve daha sonra kimyasal bağların tersinir tepkimeleri ile ekzotermik olarak geri kazanılır. Termokimyasal ısı depolama sisteminin temeli, bu ısı değeri yüksek olan tersinir kimyasal tepkimeler süresince kimyasal bağlarda ısı depolanmasına dayanır. Bu nedenle, ısı depolama kapasitesi genellikle yüksektir. Termokimyasal enerji depolama düşük veya yüksek sıcaklıkta (-40 – > 400 °C) yapılabilir [22].

TED sistemlerinde kullanılan malzemeler;

- i) Isıyı adsorblayabilecek gözenekli yapıdaki bir adsorbent malzeme,
- ii) Kullanılacağı sistemin gereksinimlerine istenilen özelliklere göre bu gözenekli yapı içine emdirilecek olan higroskopik (Çözünmeden atmosferden nemi emebilen) tuz kombinasyonları şeklindedir.

TED sistemlerinde, nemli hava adsorbent malzemenin bulunduğu yataktan geçirilerek su buharının adsorplanması sağlanır, kuru sıcak hava aynı yataktan geçirildiğinde su buharını desorbe edip soğuyarak çıkar. Bu işlem sırasında desorpsiyon ısı depolanmasını adsorpsiyon da ısının geri kazanmasının sağlamaktadır [19]. Literatürde termokimyasal ısı depolama sistemlerinde adsorbent malzeme olarak kullanılan zeolit, vermikülit, atapulgit, wakkanai siliceous shale (WSS) [23-36] gibi kendinden gözenekli doğal kayalar ve  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  gibi higroskopik tuzlar kullanılarak elde edilen kompozit malzemeler verilmektedir. Daha önceki çalışmalarda kullanılan doğal kayalar ve bu kayalara emdirilen tuzların oluşturduğu kompozit malzemeler ve bu kompozitlere ait enerji yoğunluk değerleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

**Tablo 2.1: TED sistemlerinde kullanılan kompozit malzemelerin enerji yoğunlukları.**

Taban Malzeme	Emdirilen Tuz	Enerji Yoğunluğu (Q, kJ/kg)	Referans
Silika Jel	$\text{CaCl}_2$	1020	[23]
WSS	$\text{LiCl}$	187,5	[24]
Atapulgit	$\text{CaCl}_2$	871	[25]
Atapulgit	$\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$	1590	[26]
Vermikülit	$\text{MgSO}_4$	406,5	[27]
Zeolit	$\text{MgSO}_4$	622	[28]
Zeolit	$\text{MgSO}_4$	876	[29]
Zeolit	$\text{MgCl}_2$	970	[30]
Silika-Alumina	$\text{CaCl}_2$	738	[31]
Silika-Alumina	$\text{LiNO}_3$	609	[31]
Silika Jel	$\text{CaCl}_2$	950	[32]
Atapulgit	$\text{CaCl}_2$	1069,2	[33]
Silika Jel	$\text{CaCl}_2$	1076,4	[33]
Zeolit	$\text{CaCl}_2$	1531,25	[34]
Vermikülit	$\text{SrBr}_2$	1656	[35]
WSS	$\text{CaCl}_2$	283,3	[36]

Konu ile ilgili yapılmış seçili çalışmaların özeti şöyledir:

Huijun Wu ve ekibi [23] şablon olarak silika jel, higroskopik tuz olarak farklı oranlarda  $\text{CaCl}_2$  tuz çözeltisi kullanarak hazırlanan kompozit malzemeler üretmişlerdir. Farklı emdirme koşulları altında hazırlanan kompozit malzemelerin adsorbe ettiği nem, Calvet tipi mikrokaleorimetre ile ölçülmüştür. Deney sonuçlarına göre, emdirilen tuz miktarı, tuz emdirme süresi, sıcaklığı gibi parametrelerin, emilim özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Adsorbe edilen nem kapasitesi,  $\text{CaCl}_2$  çözeltisinin konsantrasyonu arttığında önemli ölçüde artmış, emme kapasitesi ise emdirme işlemi sıcaklığının artmasıyla hafifçe artmıştır. Tuz emdirme süresi 1-4 saat arasında arttığında, kompozit emici maddelerin sorpsiyon kapasitesi belirgin şekilde artmıştır. % 30'luk  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi emdirilerek hazırlanan kompozit malzeme, yaklaşık 90 °C'lik şarj sıcaklığında 1020 J/g olarak en yüksek ve stabil depolama kapasitesini gösterdiği sonucunu elde etmişlerdir.

Hongzhi Liu ve ekibi [24] şablon olarak Wakkanai siliceous shale (WSS) doğal kayaçlarını kullanarak farklı oranlarda higroskopik LiCl tuz çözeltisi ile hazırlanan kompozit malzemeler üretmişlerdir. Ağ.% 9,6 LiCl ve ağ.%22.4  $\text{CaCl}_2$  kullanılan kompozit malzemelerin performansları karşılaştırılmıştır. Ağ.% 9.6 LiCl kullanılarak hazırlanan kompozit malzeme, 80 °C'lik şarj sıcaklığında depolama kapasitesi 180 MJ/m<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır.

J. Jänchen ve ekibi [25] şablon olarak atapulgit doğal kayaçlarını kullanarak  $\text{CaCl}_2$  tuz çözeltisi emdirilerek hazırlanan kompozit malzemeler üretmişlerdir. Hazırlanan potansiyel termokimyasal depolama malzemelerinin nem adsorblama özellikleri, termogravimetri, diferansiyel taramalı kalorimetre, sorpsiyon izotermi ve mikrokaleorimetri ile incelenmiştir. Bu analizlerden, yüksek enerji yoğunluğunun (871 kJ /kg), adsorblanan nem ile doğru orantılı olduğu sonucunu elde etmişlerdir.

K. Posern ve ekibi [26] şablon olarak kullanılan atapulgit doğal kayacı ve  $\text{MgSO}_4$  ve  $\text{MgCl}_2$  tuz hidratları karışımları ile hazırlanan kompozit malzemelerin, termal enerji depolama malzemesi olarak kullanımının uygunluğu araştırılmıştır. Bu malzemelerin termokimyasal ısı sorpsiyon özellikleri termogravimetri (TG) izotermal ısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Tuz karışımı kullanılarak hazırlanan kompozitler, saf  $\text{MgSO}_4$  ile hazırlanan kompozitlere kıyasla farklı bir sorpsiyon davranışı göstermiştir.  $\text{MgSO}_4+\text{MgCl}_2$  karışımının kısmi bağlı nem miktarını azaltması, yoğunlaşma kapasitesini arttırmış ve dolayısıyla salınan ısıyı arttırdığı

görülmüştür. Ağ.% 20 MgSO<sub>4</sub> ve ağırlıkça% 80 MgCl<sub>2</sub> içeren tuz karışımını içeren kompozit ısı depolama malzemesinin enerji yoğunluğu, 130 °C'lik bir desorpsiyon sıcaklığında 1590 kJ/kg olduğu belirtilmiştir.

Sean P. Casey ve ekibi [27] bu çalışmada, CaCl<sub>2</sub>, LiBr, MgSO<sub>4</sub> gibi farklı higroskopik tuzlar ve farklı doğal kayalar taban malzemesi olarak kullanarak termal enerji depolama sistemleri için en uygun kompozit malzemeyi elde etmek amacıyla 8 farklı kompozit malzeme elde etmişlerdir. En yüksek enerji yoğunluğu değerini vermikülit/MgSO<sub>4</sub> kompoziti vermesine rağmen (406,5 kJ/kg), adsorbsiyon kabiliyetinin sınırlı olduğu görülmüştür. Yapılan analizler sonucu, vermikülit/CaCl<sub>2</sub> ve vermikülit/LiBr kompozitleri 30 °C ile 140 °C arası termal enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere daha uygun olabileceği belirtilmiştir.

Stephanie Hongois ve ekibi [28] süreli ısı depolama sistemleri için farklı konsantrasyonda tuz çözeltileri kullanarak Zeolit/MgSO<sub>4</sub> kompozitleri elde etmişlerdir. Elde edilen numuneler TGA ve DSC ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın sonunda % 15 MgSO<sub>4</sub> içeren malzeme ısı depolama yoğunluğu 622 kJ/kg ile en yüksek depolama yoğunluğu değerini göstermiştir.

MgSO<sub>4</sub> ve MgCl<sub>2</sub> gibi tuzlar termokimyasal ısı depolama sistemleri için, yüksek enerji depolama yoğunluklarının yüksek, ucuz ve temiz olmaları sebebiyle en çok tercih edilen tuzlardandır. Gareth Whiting ve ekibi [30] bu çalışmada, Zeolit-MgCl<sub>2</sub> kompozitlerini potansiyel ısı depolama malzemeleri olarak kullanımı için uygunluğunu araştırmak amacıyla dehidratasyon/hidrasyon ısı ile bileşimlerin fiziko-kimyasal özellikleri arasındaki bağlantıyı incelemişlerdir. TGA ve ICP-OES ile karakterizasyonu yapılmıştır. Zeolit içerisine MgCl<sub>2</sub> ve MgSO<sub>4</sub> tuzları emdirilen örneklerden adsorblama yeteneğinin fazla olması sebebiyle daha iyi özellikler gösteren özellikle ağ. % 5-15 arası MgCl<sub>2</sub> emdirilmiş numuneler (1173-970 kJ/kg) termokimyasal depolama sistemlerinde kullanılması için daha uygun görülmüştür.

Amira Jabbari-Hichri ve ekibi [31] bu çalışmada, mevsimsel ısı depolama için optimal bir sorpsiyon kapasitesi ile yüksek enerji yoğunluğu sağlayan yeni kompozit malzemeler geliştirmek amacıyla Silika-alümina şablonuna, farklı miktarlarda kalsiyum klorür, baryum hidroksit ve lityum nitrat, emdirilerek kompozit malzemeler üretmiştir. TG-DSC ile karakterizasyonu yapılmıştır. TG-DSC sonuçlarından, gram malzeme başına salınan ısının, kalsiyum klorür ve lityum nitrat miktarı ile arttığını ve baryum hidroksit için ise neredeyse sabit kaldığını ortaya çıkarmıştır. Yüksek nem tutma kapasitesi ve düşük maliyetinden dolayı,

% 15 oranında kalsiyum klorür içeren  $\text{CaCl}_2$  / silika-alümina kompozitleri (738 kJ/kg) lityum nitrat veya baryum hidroksit içeren kompozitlere (609 ve 408 kJ/kg) göre daha iyi sonuç vermiştir.

Dongsheng Zhu ve ekibi [32] düşük sıcaklık ısı depolama sistemleri (binalarda kullanılan ısıtma sistemleri gibi) için mezo gözenekli silika jel içine  $\text{CaCl}_2$  tuzu emdirerek kompozit malzeme üretmişlerdir. Kompozitlerin termal enerji depolama performansları, 40 kg'lık numuneler üretilerek hazırlanan açık bir sistemde ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre deşarj (ısı salınım) sıcaklığının 30- 45 °C arasında değiştiğini ve şarj (besleme) sıcaklığının 90 °C'nin altında olduğu belirlenmiştir. Bu şarj sıcaklığında yaklaşık %78'lik bir verim sağladığı tespit edilmiştir. Tekrarlanan deneyler sonucunda üretilen kompozit malzemenin, spesifik TED kapasitesi yaklaşık olarak 950 kJ/kg olarak raporlanmıştır.

J. Jänchen ve ekibi [33] şablon olarak silika jel ve atapulgit doğal kayacı içerisine  $\text{CaCl}_2$  emdirilerek üretilen mikro gözenekli malzemelerin adsorpsiyon davranışı ve depolama özelliklerini TG / DSC aracılığıyla araştırmışlardır. Farklı gözenek yapısına sahip şablonların, farklı depolama özellikleri sağladığı tespit edilmiştir. Üretilen kompozit malzemelerin Atapulgit/  $\text{CaCl}_2$  için 1069,2 kJ/kg ve Silika jel/  $\text{CaCl}_2$  kompozit malzemesi için 1076,4 kJ/kg enerji depolama yoğunluğu ile daha düşük şarj ısısına sahip olmaları dolayısıyla güneş enerjisi uygulamalarında kullanılabilir olduğunu belirlemişlerdir.

Camila Barreneche ve ekibi [34] bu çalışmada mevsimsel/uzun süreli depolama sistemlerinde kullanılmak üzere, şablon olarak zeolit doğal kayacına  $\text{CaCl}_2$  emdirilmiş kompozit malzemeler üretmiştir. Elde edilen sonuçlara göre üretilen kimyasal reaksiyon ile depolama yapan malzemelerinin, sorpsiyon ile depolama yapan malzemelerden daha enerji verimli olduğunu göstermektedir. Zeolit/ $\text{CaCl}_2$  kompozit malzemesinin enerji depolama yoğunluğu 1531,25 kJ/kg olarak ölçülmüştür.

Y.N. Zhang ve ekibi [35] çalışmasında düşük sıcaklıklı termal enerji depolama için farklı miktarlarda  $\text{SrBr}_2$  konsantrasyonuna sahip vermikülit/ $\text{SrBr}_2$  kompozit malzemeleri geliştirilmiştir. Üretilen kompozit malzemelerin karakterizasyonu ER-SEM (extreme-resolution scanning electron microscopy), eşzamanlı termal analizör (simultaneous thermal analyzer, STA) ile yapılmıştır. Deneyler, üretilen kompozit malzemenin su adsorpsiyonu,  $\text{SrBr}_2$  kristalinin su adsorpsiyonu ve  $\text{SrBr}_2$  çözeltisinin sıvı-gaz absorpsiyonu olmak üzere üç

aşamada gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre  $\text{SrBr}_2$  çözeltisi emdirilen vermikülinin, nem tutma özelliği ve enerji depolama yoğunluğu büyük ölçüde artmıştır. Bu kompozit malzemenin, termal enerji depolama enerji yoğunluğu 1650 kJ/kg olarak ölçülmüştür.

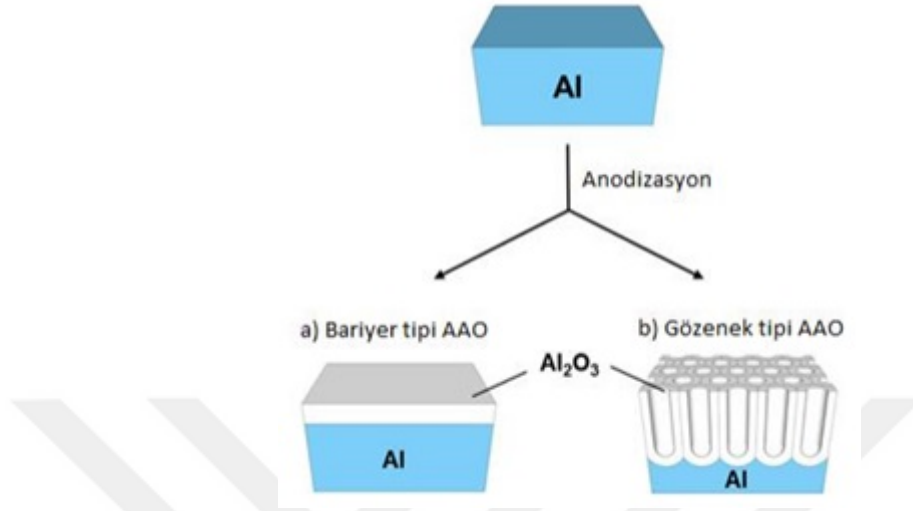
Hongzhi Liu ve ekibi [36] bu çalışmada termal enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere mezo-gözenekli bir doğal kayaç olan WSS (Wakkanai Siliceous Shale) içine  $\text{CaCl}_2$  emdirilerek üretilmiştir. Isı depolama yoğunluğu 283,3 kJ/kg olarak ölçülmüştür. Üretilen kompozit malzeme düşük sıcaklıklı termal enerji depolama sistemleri için uygun özellikleri göstermiştir.

Kullanılan bu doğal kayaç-higroskopik tuz kombinasyonu şeklindeki kompozit malzemelerin bazı sınırlayıcı özellikleri vardır. TED sistemleri uygulamalarında karşılaşılan bazı sorunlar nedeniyle adsorbent malzeme olarak doğal kayaçların yaygın olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Doğal kayacın kendi yapısında bulunan gözeneklerin büyüklük ve yapı olarak kontrol edilemez oluşu, porozitenin net olarak hesaplanamaması ve dolayısıyla tuz çözeltilerini absorblayabilme miktarı ve depolayacağı ısı miktarının değişiklik göstermesi, nem ile muamele edilmesi sırasında bölgesel erimeler göstermesi doğal kayaçların TED kullanımında başlıca sınırlayıcı özellikler arasında yer alır.

## 2.2 ANODİZASYON

Anodizasyon, anot olarak asılan bir metal yüzeyi üzerinde pasif bir tabaka oluşturmak için kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Anodize edilebilen metaller, oksijen içerikli ortamda ince bir oksit film oluşturabilirler. Anodizasyon ile üretilmiş alüminyum oksidin yoğun ve homojen tabakası, iyonik iletkenliği engeller. Bu nedenle bu tabaka, metali korozyondan etkili bir şekilde koruyan bariyer oksit tabakası olarak adlandırılır [37]. Anodizasyon yöntemi ile üretilen bu oksit film, aşınma, yıpranma, adhezyon gibi olumsuz etkilere karşı metalin yüzeyini korur. Al, Ti, Mg, Zn, Ta ve W gibi metaller anodize edilebilir [38]. Alüminyum, anodize edilebilen diğer metallerden (niobyum, tantal, titanyum, tungsten) farklı olarak ister kalın gözeneksiz bir oksit tabakası ister nano ölçekte gözeneklerden oluşan ince kaplamalar elde edilebilir olmasıdır. Bu nedenle bu tez çalışmasında alüminyum tercih edilmiştir.

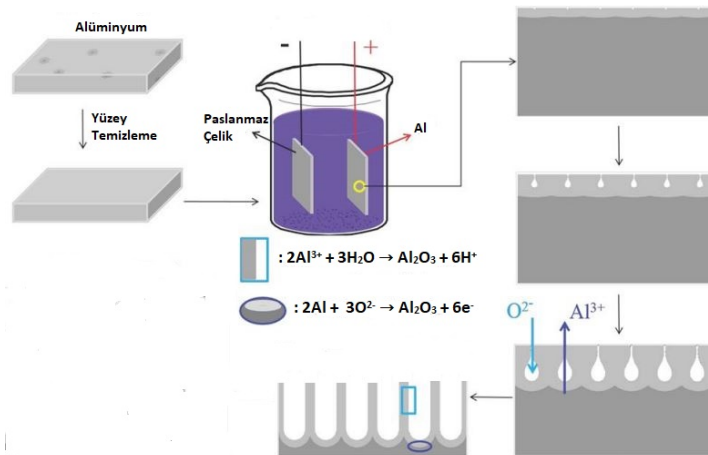
Şekil 2.2’de gösterildiği gibi genel olarak, alüminyum üzerinde büyütülebilen AAO filmi iki tiptir: bariyer tipi filmler (gözeneksiz oksit filmler) ve gözenekli tipte oksit filmler.



**Şekil 2.2: Bariyer tipi AAO ve Gözenek tipi AAO [39].**

Bariyer oksit tabakası kullanılan elektrolitin oksit filmi çözmediği durumlarda oluşur. Bariyer tabaka kompakt yapıda gözeneksiz ve sınırlı kalınlıktadır. Eğer kullanılan elektrolit oluşan filmi sınırlı olarak çözebiliyorsa bu durumda ince bir bariyer oksit tabakası oluşumundan sonra bu yapı üzerinde gözenekli bir oksit yapısı oluşmaya başlar [40].

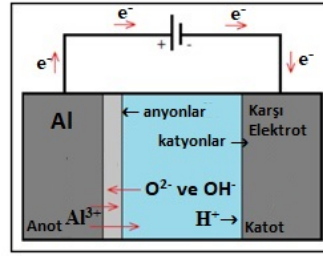
Anodizasyon işleminde, bariyer tabakasının ve gözenekli tabakanın oluşum mekanizması reaksiyonları ile birlikte Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.3: Tabakasının ve gözenekli tabakanın oluşum mekanizması [41].**

Alüminyum anodizasyonu, iyi kontrol edilen elektrokimyasal koşullar altında bir alüminyum elektrotunun anodik oksidasyonundan oluşur. Tipik bir anodizasyon düzeneği Şekil 2.4’de

verilmiştir. Alüminyum anodu, çözünmeyen bir katodik karşı elektrot elektrolit ile oluşturulur. İşlem sırasında sıcaklık genellikle bir kriyostat ile kontrol edilirken, anodizasyon voltajı bir güç kaynağı tarafından uygulanır. Elektrolitler alüminyum anodizasyonu işlemi sırasında gerçekleşen oksit büyümesinin, oksit tabakasının çözünmesinden daha fazla olmasına bağlı olarak seçilir. Reaksiyon gerçekleştiğinde, elektronlar metalden, katoda doğru hareket eder ve metal yüzeyindeki iyonlar elektrolit içindeki su ile reaksiyona girerek metal üzerinde yoğun bir oksit tabakası oluştururlar. Elektronlar daha sonra elektrolite geri döner ve burada hidrojen iyonlarıyla tepkimeye girerek hidrojen gazı açığa çıkar. [42].



**Şekil 2.4: Anodizasyon işlemi sırasında elektrolit arayüzeyinde meydana gelen olaylar [43].**

Anotta, oksit / metal arayüzeyindeki alüminyum, elektrik alanı uygulandığında  $Al^{3+}$  kationları şeklinde oksitlenecektir. Alüminyumun anodizasyon işlemi sırasında, açığa çıkan  $O_2$  anodu kaplar ve anodik alüminyum oksit tabakası aşağıdaki anodizasyon reaksiyonlarının bir sonucu olarak oluşur. Alüminyumun anodize edilmesiyle anotta oksit film tabakası oluşurken (Reaksiyon 2.1) katotta  $H_2$  gazı açığa çıkmaktadır (Reaksiyon 2.2).



Anodizasyon sırasında kompleks yapıda anyonların oluşmadığı dikkate alınarak Nerst Bağıntısı'na (Bağıntı 2.3) göre anot reaksiyon potansiyeli hesaplanabilmektedir.

$$e = e_0 - \left( \frac{RT}{zF} \right) \ln \left( \frac{[Ind]}{[Yüks]} \right) \quad (2.3)$$

Bu bağıntıda R gaz sabitini (8.314 J/mol K), T mutlak sıcaklığı (K), z transfer olan elektron sayısını ve F Faraday Sabitini ( $\sim 96500$  C/mol) göstermektedir.

$$e (V) = -1.550 - 0.0591 \text{ pH} \quad (2.4)$$

Bağıntı 2.4'den görülebileceği üzere Alüminyumun oksitlenme reaksiyonu termodinamik açıdan elektrolitin pH değerine bağlıdır. pH değeri elektrolitin cinsine ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. [44]

Anot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlara yakından bakarsak; metal/oksit ara yüzeyinde oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşir:

Alüminyum, Reaksiyon 2.5'da verilen elektrokimyasal reaksiyona göre yükseltgenerek  $Al^{3+}$ 'e dönüşmekte, oksit tabakası yüzeyinde önce adsorplanır sonra oksit tabakası yüzeyine tutunur. Reaksiyon 2.5'ya göre oluşan  $e^-$ 'lar katot yüzeyinde  $H_2$  oluşumu için tükenmek üzere katoda göç eder.

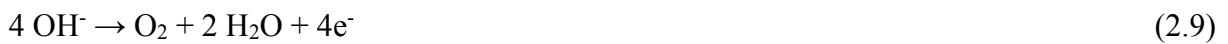


Reaksiyon 2.5'ya göre oluşup ara yüzeyde adsorblanan  $Al^{3+}$ , önce oksit tabakası içine difüzlennmekte ve oksit tabakası arasından difüzlennerek metal/oksit ara yüzeyine gelen  $OH^-$  veya  $O^{2-}$  iyonlarıyla Reaksiyon 2.6 veya 2.7'ye göre  $Al_2O_3$ 'e dönüşmektedir.



Reaksiyon 2.6'ya göre  $Al_2O_3$  yanında  $H_2O$  oluşurken Reaksiyon 2.7'ye göre sadece  $Al_2O_3$  oluşmaktadır.

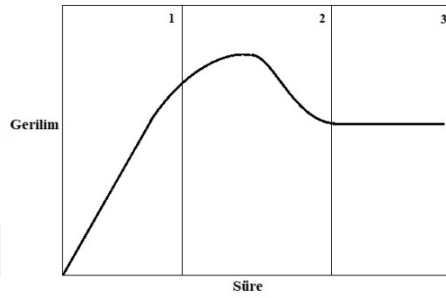
Değişik elektrolitler kullanılarak gerçekleştirilen anodizasyon işlemi sırasında metal/oksit ara yüzeyinde oluşan yan reaksiyonlar (Reaksiyon 2.8, 2.9 ve 2.10) sonucu  $O_2$  çıkışı olduğu değişik çalışmalarda belirtilmektedir. [44]



Anodik oksit filmlerin oluşumu sırasında anodizasyon prosesinin sabit akım (galvanostatik) veya sabit voltaj (potansiyostatik) koşullarda gerçekleştirilmesine göre iki farklı büyüme diyagramı gözlenmektedir.

### *Anodizasyon ve Voltaj-Süre İlişkisi*

Şekilde galvanostatik koşullarda uygulanan anodizasyon işlemi sırasında kaydedilen tipik voltaj-süre diyagramı gözlenmektedir.

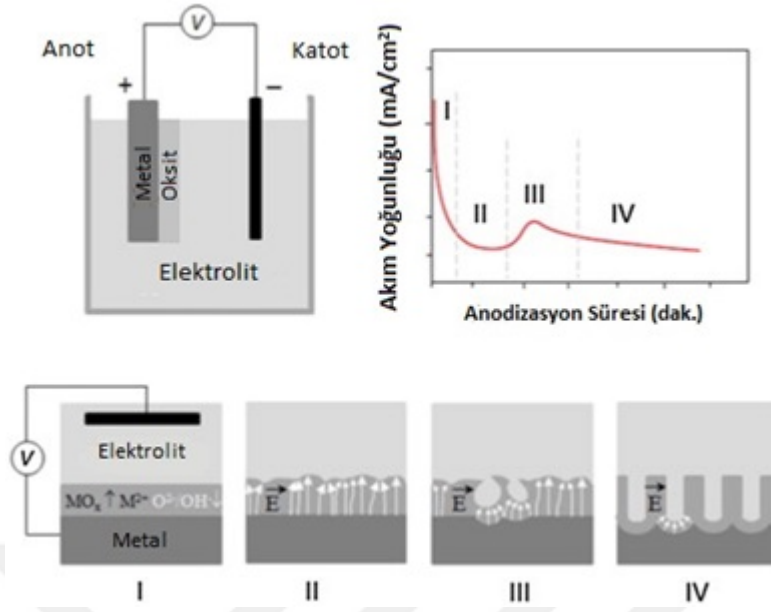


**Şekil 2.5** Galvanostatik anodizasyon işleminde voltaj-süre diyagramı [44]

Anodik oksit tabakalarının büyümesi için sabit akım uygulandığında Şekil 2.5’de görüldüğü gibi 1. bölgede öncelikle voltaj değerine artış gözlemlenmektedir. 2. bölgede, oluşmaya başlayan bariyer tabakası voltaj değerinin maksimum değere ulaşacağı noktaya kadar devam etmekte ve voltajın düşmeye başlaması ile birlikte bariyer film tabakası çatlamaya başlayarak gözenekler oluşmaktadır. Voltaj değerinin neredeyse sabitlendiği bölge, gözeneklerin oluşması ile  $Al_2O_3$  film tabakasının büyümesinin dengeye geldiğini ve anodik oksit film tabakasının kalınlaşmaya başladığını göstermektedir (3. bölge).

### *Anodizasyon ve Akım- Süre İlişkisi*

Al levhanın yüzeyinde istenilen gözenekli yapının oluşması için gerekli olan akım yoğunluğunun zamanla değişimi Şekil 2.5’de verilmiştir.



**Şekil 2.5:** Elektrokimyasal hücre ve elektrokimyasal anodizasyonun tipik akım yoğunluğu eğrisi içeren ile anodizasyon ile gözenek oluşum sürecinin şematik diyagramı [45].

Akım yoğunluğu anodizasyon süresi grafiğinde, akım yoğunluğu değeri sabit bir noktaya ulaşıncaya kadar takip eden akım yoğunlukları gözeneklerin oluşum mekanizmasını anlamamıza yardımcı olur. Anodizasyonun başlangıcında yüzeyde ince bir doğal bariyer oksit filmi bulunur. Bu bariyer, iletken olmayan ince bir oksittir. Uygulanan potansiyel altında elektrik alanı, taban metali ile elektrolit arasındaki en kısa yollar yoluyla oksitin sıcaklığa ve/veya alan kuvveti ile çözünmesine neden olan dalgalanmalar üzerine odaklanır. Çözünme, nanotüplerin dipleri aynı seviyeye ulaşıncaya kadar devam eder, akım yoğunluğu azalır. Her bir tüp aynı yüksekliğe geldiğinde, akım yoğunluğu sabit kalır.

Alüminyum oksit gözeneklerinin oluşması 4 adımda gerçekleşir. Gözenek büyümesinin evreleri:

(I) Oksit tabakasının oluşumu; Alüminyum elektrolitle karşılaşınca elektrolit/alüminyum arayüzeyinde koruyucu katman meydana gelir.

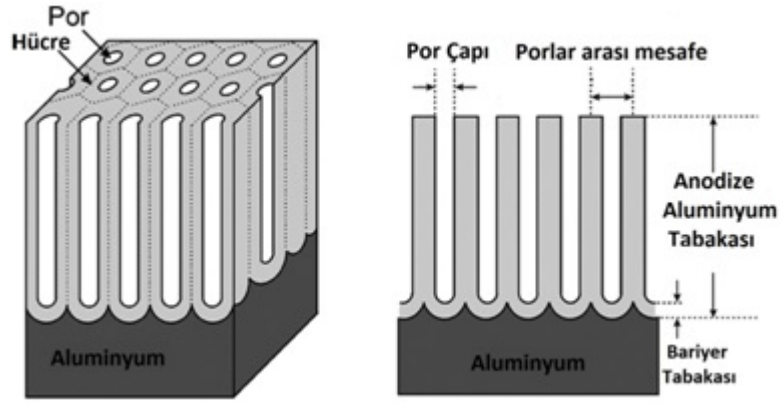
(II) Yerel elektrik alan heterojeniteleri ile çukur oluşumu; Yüzey dalgalanmaları nedeniyle ortaya çıkan sınırlı alan dağılımları görülür.

(III) Başlangıç gözenek oluşumu; Sıcaklık veya alan etkisiyle çözünmeler sonucunda gözenek oluşumu gözlenir.

(IV) Gözenekli büyüme; Kararlı gözenek büyümesi başlar [45, 46].

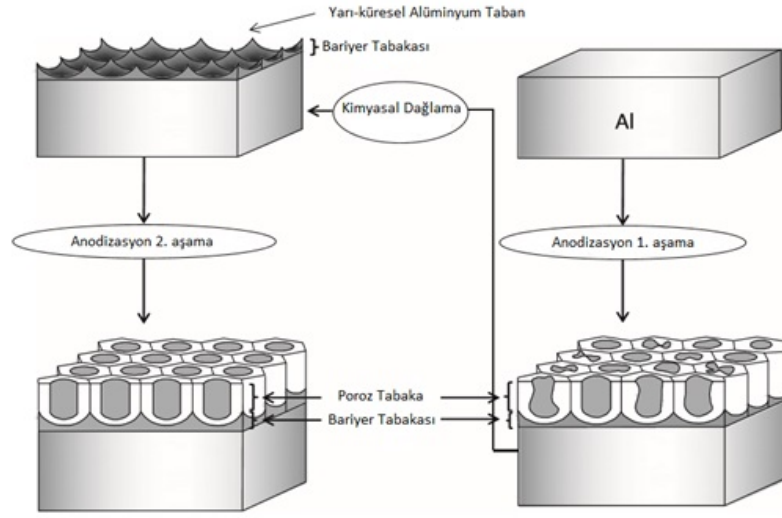
Literatürde son elli yıllık çalışmalara bakıldığında,  $Al_2O_3$  tabakasını belirli koşullar altında anodizasyon yöntemi ile gözenekli oksit tabakası halinde eldesinin sağlandığı görülür. Hegzagonal yapıda AAO porları, ilk kez 1953 yılında Keller ve ekibi tarafından yapılan çalışma ile literatüre geçmiştir [16]. Ardından 1959 yılında AAO filmi oluşum mekanizması ve oksit-metal arayüzeyinde oluşan film yapısı, Hoar ve Mott tarafından açıklanmıştır [47, 48]. Sonraki yıllardaki anodizasyon işleminin temelleri, modellenmesi ve optimizasyonu ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. En çok atıfta bulunulan yayın O'Sullivan ve Wood'un çalışması [49, 50] olmuş, oksidasyon morfolojisi ve mekanizmasını daha iyi anlamak için önemli bir adım atmıştır. Masuda ve Fukuda'nın 1995'te buldukları alüminyumun iki aşamalı anodizasyonu anodizasyon konusunda ikinci kırılma noktası olmuştur. Yüksek keskinlik oranlarına sahip iyi düzenlenmiş nano-gözenekli yapı elde etmeyi mümkün kılan bir yöntem sundular. Masuda ve Fukuda bu çalışmalarında, AAO'nun 0.3 M oksalik asit içinde uzun süre anodizasyon yapılması durumunda kendi kendini düzenleyen gözenekli yapı oluşabileceğini keşfetti. Bu düzenli yapıdaki gözeneklerin bir petek formunda oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu buluş sonunda bilim adamlarını araştırmalar için teşvik ederek sonunda "iki aşamalı anodizasyon yöntemi" geliştirdi. İki aşamalı anodizasyon, çok düzenli nano gözenekli AAO üretimini sağlamıştır. Bu nedenle, alüminyum anodizasyonu özellikle nanoteknoloji alanında çalışanlar için daha büyük bir ilgi odağı haline geldi [55-57]. Daha önce yüzey koruması için alüminyum üzerinde anodizasyon yapılmış olsa da, bu kendiliğinden düzenlenmiş yapının keşfiyle, bilim adamları nanoteknoloji uygulamaları için bu yeni materyali kullanmaya başladılar [50].

İki aşamalı anodizasyon yöntemiyle elde edilen AAO oksit tabakasının geometrisi şematik olarak, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi her biri merkezi bir gözenek içeren silindirik sütun şeklinde şeklinde, yüksek en/boy oranına sahip düzenli altıgen bir hücre dizisi olarak tanımlanabilir.



**Şekil 2.6:** İdeal anodik alüminyum oksit yapısının şematik gösterimi [58].

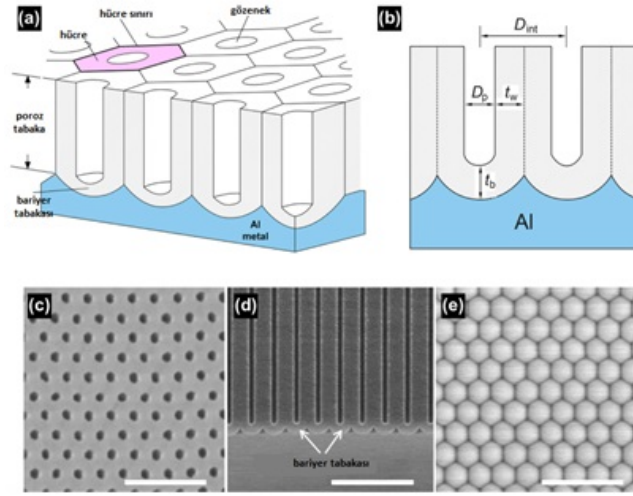
İki aşamalı anodizasyon yöntemi, alüminyum yüzeyinin fiziksel ve kimyasal temizlenme işlemi ve, 1. anodizasyon, kimyasal dağlama ve 2. anodizasyon adımlarından oluşur. Anodizasyonun ilk aşamasında, gözenekli yapı oluşmaya başlar. Ancak oluşan oksit tabakası, düzensiz bir yapıdadır. Gözenekler alüminyum tabanına doğru tüm nanotüp tabanları birbirine paralel ve aynı seviyeye gelene kadar rastgele yönlerde içeriye doğru büyümeye başlar. Daha sonra bu düzensiz oksit tabakası kaldırılarak, ikinci anodizasyon ile daha düzenli bir yapı elde edebilmek için alüminyum üzerinde yarı dairesel bir ön model oluşturulur. Nihayet, iyi düzenlenmiş nano gözeneklerden oluşan bir yüzey oluşturmak için ilk olarak temelde aynı olan ikinci anodizasyon gerçekleştirilir [54-56]. Şekil 2.7’de iki aşamalı anodizasyon yöntemi ile gözenek büyümesi evreleri şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.7:** İki aşamalı anodizasyon yöntemi ile gözenek büyümesi evreleri [57].

Masuda ve Fukuda ilk olarak 0.3 M oksalik asit banyosunda iki aşamalı anodizasyonu gerçekleştirdiler. O zamandan beri, daha önce belirtildiği gibi, iki aşamalı anodizasyon birçok araştırmacının ilgi odağı haline geldi. Sulka ve ekibi, iki aşamalı anodizasyonu düşük sıcaklıklarda ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ), sülfürik asitte (ağ. %20) ve 15- 25 V ile gerçekleştirmiştir. Bu çalışma, Masuda'nın çalışmasında uygulanan voltaj değeri kadar yüksek değildi. Çünkü Masuda'nın elektrolit olarak kullandığı oksalik asit ile karşılaştırıldığında, sülfürik asit iletimi çok yüksek olduğundan anodik oksit tabakasının bozulmasına neden olacaktı. Kullanılan her elektrolit kendi potansiyeline sahiptir. Sülfürik asit, 5 ila 40 V arasındaki potansiyeller için uygundur. oksalik asit ise 30 ila 120 V aralığında kullanılabilir. Fosforik asit için 80 ila 200V arasında değişen potansiyeller uygulanabilir. Lee ve arkadaşları, çeşitli gözenek çaplarına sahip AAO üretimi için oksalik asit ve fosforik asiti birlikte kullanmışlardır. Zhao ve ekibi, sülfürik asit banyosunu da tercih etmişlerdir. Bu çalışmalarda ilk aşama anodizasyonunun çalışma sıcaklığı 0 ile  $30^\circ\text{C}$  arasında değişmiştir [53-56].

Şekil 2.8, gözenekli AAO'nun üst yüzeyden, kesitten ve alt yüzeyden taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleriyle birlikte, gözenekli AAO'nun ideal yapısını şematik olarak göstermektedir. Gözenekli AAO bal peteği benzeri bir yapıya sahiptir. Alüminyum alt tabaka üzerine oluşturulan gözenekli oksit tabakası çok sayıda birbirine paralel ve düzenli gözenek içerir. Her bir silindir, nano boyuttaki gözeneklerin metal yüzeyinde altıgen biçiminde hizalanmış bir hücreden oluşur.



**Şekil 2.8:** (a) Al plaka üzerinde gözenekli anodik alüminyum oksit (AAO) tabakası ve (b) Kesit görünümü şematik yapısı. (c-e) gözenekli SEM görüntüleri (AAO, üst yüzeyi, kesiti ve alt yüzeyi göstermektedir ve ölçek çubukları 1  $\mu\text{m}$ 'dir.) [57].

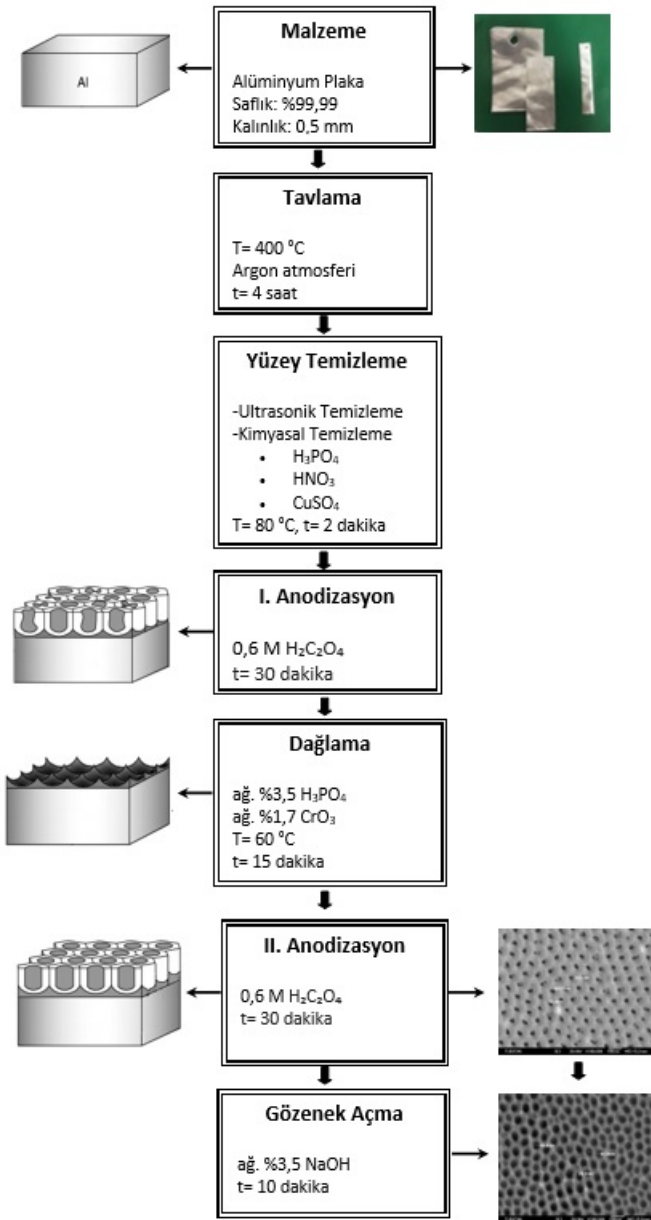
Alüminyum üzerindeki gözenekli AAO tabakasının kalınlığı, elektrokimyasal oksidasyona katılan toplam yük ( $Q_c$ ) ile orantılıdır. Bu nedenle, gözenek boyları, anodizasyon süresi ( $t$ ) kontrol edilerek kolayca birkaç on nanometreden yüzlerce mikrometreye ayarlanabilir. Genel olarak, bu gözenekli AAO'nun yapısı, porlar arası mesafe ( $D_{int}$ ), gözenek çapı ( $D_p$ ), bariyer tabakası kalınlığı ( $t_b$ ), gözenek duvarı kalınlığı ( $t_w$ ), gözenek yoğunluğu ( $\rho_p$ ) ve gözeneklilik ( $P$ ) parametleri ile tanımlanır [45].

### **3. MALZEME VE YÖNTEM**

Bu tez çalışması temel olarak üç aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk adımında tuzların emdirileceği absorbant malzeme olarak AAO şablonlar üretilmiştir. İkinci adımında üretilen AAO şablonlar hazırlanan tuz çözeltileri ile doldurulmuştur. Üretilen AAO şablonları doldurmak için vakum altında emdirme yöntemi kullanılmıştır. Çalışma kapsamında üretilen AAO şablonlar tuz emdirme öncesinde ve sonrasında Alan emisyonu elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy-FESEM) ile karakterize edilmiştir. Çalışmanın son adımında elde edilen kompozit malzemelerin termal özelliklerinin analizi Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter-DSC) cihazıyla karakterize edilmiştir.

#### **3.1 AAO ŞABLONLARIN ÜRETİMİ**

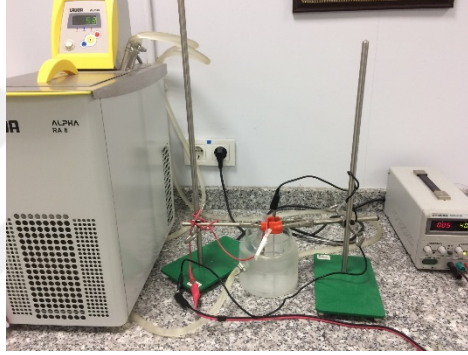
Alüminyumun iki aşamalı anodizasyon yöntemi ile alüminyum oksit şablonlar üretilmiştir. Anodik alüminyum oksit şablonların üretiminde Şekil 3.1'de verilen iş akış şemasında gösterilmiş olan sırasıyla tavlama, kimyasal yüzey temizleme, I. anodizasyon, kimyasal dağıtma, II. Anodizasyon ardından da gözenek genişletme prosesleri gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.1:** AAO şablonların üretim prosesi iş akış şeması.

Bu çalışmada 4cm x 1cm x 1mm boyutlarında ve yüksek saflıkta (% 99,99) saflıkta alüminyum levhalar kullanılmıştır. Yüksek saflıkta alüminyum kullanılması hegzagonal yapıda homojen alüminyum oksit şablonların elde edilmesini kolaylaştırmak amaçlıdır. Alüminyum levhalar, 4 saat boyunca 400 °C sıcaklıkta tavlansmıştır. Alüminyum levhaların tavlansmasının nedeni, kristal yapının daha düzenli bir hale getirilmesini ve elde edilecek gözeneklerin homojen olarak dağılmasını sağlamaktır. Yüzeydeki yağ ve diğer kirlilikleri (doğal oksit tabakası vs.) gidermek amacıyla alüminyum levhalar kimyasal parlatma öncesinde ultrasonik banyoda izopropil alkol ile 15 dk temizlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü

gidermek, yüzeydeki her türlü kirliliği ve doğal oksit tabakasını uzaklaştırmak amacıyla alüminyum levhalara kimyasal ön temizleme işlemi uygulanmıştır. Kimyasal temizleme çözeltisi 89 ml fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), 7 ml nitrik asit ( $HNO_3$ ), 0.5 g bakır sülfat ( $CuSO_4$ ) ve 40 ml sudan oluşmakta olup alüminyum levhalar  $80\text{ }^\circ C$ 'deki temizleme çözeltisine daldırılarak 2 dk kimyasal temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Temizleme çözeltisinden çıkarılan alüminyum levha saf sudan geçirildikten sonra hemen elektroliz hücresine alınarak anodizasyon işlemi başlatılmıştır. Anodizasyonun ilk aşaması 40 V sabit voltajında,  $10-12\text{ }^\circ C$ 'de 0.6 M okzalik asit çözeltisi ( $C_2H_2O_4$ ) kullanılarak 30 dakika olacak şekilde gerçekleştirildi. Anodizasyon işleminde, alüminyum levha anot, paslanmaz çelik (316L) levha ise katot olarak kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.2'de verilmiştir.



**Şekil 3.2:** İki aşamalı anodizasyon işleminin deney düzeneği.

I. Anodizasyon işleminden sonra, elde edilen alüminyum şablon üzerindeki oksit tabakası düzensiz yapıya sahip nanotüplerden oluşturduğu için bu düzensiz yapıyı yüzeyden çözerek kaldırmak için kimyasal dağlama işlemi yapılmıştır. Numune, kromik asit çözeltisi içerisinde,  $60\text{ }^\circ C$ 'de 15 dakika boyunca bekletilerek yüzeydeki düzensiz yapıyı oksit tabakası uzaklaştırılmıştır. Bu sayede alüminyum yüzeyinde yarı küresel bir taban elde edilmiştir. İkinci anodizasyon aşamasında da aynı parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve çok düzenli yapıda, istenilen yoğunlukta gözeneklere sahip AAO şablonları üretilmiştir. İkinci anodizasyon sonrasında gözeneklerin çaplarını arttırmak amacıyla numunelerin anodize edilmiş yüzeyleri çözelti ile temas edecek şekilde %3,5 NaOH ile 10 dakika boyunca muamele edilmiştir. Gözenek açma işlemi ile nanotüplerin iç kısımlarından çözünerek duvar kalınlığının azaldığı ve gözenek hacminin arttığı gözlenmiştir. Bu işlem, kapiler etki ile doldurulacak olan gözeneklerin hacimlerinin maksimum düzeyde olması için uygulanır. Daha sonra numelerdeki tüm nemi uzaklaştırmak için  $110\text{ }^\circ C$ 'de 24 saat boyunca etüvde bırakılmıştır.

### 3.2 TUZ EMDİRME İŞLEMİ

Gözenek açma işleminin ardından AAO şablonlar, 24 saat boyunca 110 °C’de etüvde kurumaya bırakılmıştır. 24 saatin sonunda nemi tamamen uzaklaştırılmış olan numuneler tuz emdirme işlemine hazır hale getirilmiş olur. Gözenek çapları yaklaşık 50 nm’ye genişletilmiş olan AAO şablonlar vakum altında emdirme yöntemiyle 4 farklı tuz ve bunların kombinasyonları ile doldurulmuştur. Bunun için konu ile ilgili literatür taramasında, en iyi sonuçları veren LiCl, LiNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> tuzları seçilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tuzlar Tablo 3.1’de verilmiştir. Çözeltiler hazırlanma aşamasında, sürekli karıştırılırken tuzlar yavaş yavaş eklenmiştir.

**Tablo 3.1:** Tuz çözeltileri hazırlarken ilave edilen tuzlar ve bileşimleri.

Numune No	Emdirilen Tuz	Doymuş Çözelti Konsantrasyonu (g/mL)
1	LiCl	84 g/ 100mL
2	LiNO <sub>3</sub>	70g/ 100mL
3	MgCl <sub>2</sub>	55g/ 100mL
4	CaCl <sub>2</sub>	75g/ 100mL

AAO şablonlara emdirilen tuzlara göre tek tuzlar ve tuz karışımları olmak üzere iki temel grupta incelenmiştir. Öncelikle ayrı ayrı hazırlanan tek tip tuz içeren çözeltiler AAO şablonlara emdirilmiştir. Elde edilen kompozit malzemelerden desorpsiyon enerjisi ve enerji depolama yoğunluğu bakımından en iyi sonuçları veren iki tuz seçilmiştir. Daha sonra AAO şablonlar, NaOH çözeltisinde 15 dakika bekletilerek gözenek çapları arttırılmıştır. Çapları artan nanotüp şeklindeki gözeneklerin hacimlerinde belli bir miktar artış olmuştur. Buna bağlı olarak DSC analizleri sonucunda en iyi performansları gösteren iki tuz, üretilen çapları daha geniş olan AAO şablonlara emdirilmiştir. Böylece gözenek çapının, enerji depolama yoğunluğu üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Tüm bu üretilen kompozit malzemelerin analizlerinden elde edilen sonuçlardan yola çıkarak bu kez en iyi sonuçları vermiş tuzların kombinasyonları kullanılarak üretilen kompozitlerin performansında olabilecek değişme araştırılmak üzere hazırlanmıştır.

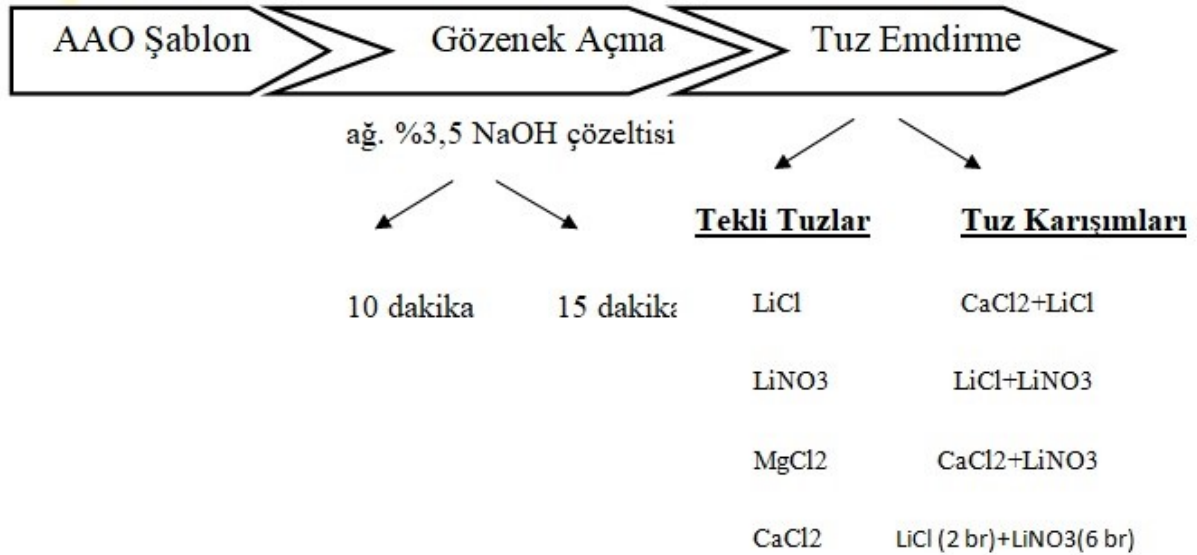
Tablo 3.2’de, elde edilen kompozit malzemelerin AAO yapısının gözenek çapını etkileyen NaOH çözeltisinde bekletme süreleri ve numunelere emdirilen tuzlar ve tuz karışımları verilmiştir.

**Tablo 3.2:** AAO şablonların gözenek açma süreleri ve emdirilen tuzlar.

Numune No	NaOH Çözeltisinde Bekletme Süresi (dak.)	Emdirilen Tuzlar
1	10	LiCl
2	10	LiNO <sub>3</sub>
3	10	MgCl <sub>2</sub>
4	10	CaCl <sub>2</sub>
5	15	LiCl
6	15	LiNO <sub>3</sub>
7	10	CaCl <sub>2</sub> +LiCl
8	10	LiCl+LiNO <sub>3</sub> (1:1)
9	10	CaCl <sub>2</sub> +LiNO <sub>3</sub>
10	10	LiCl+LiNO <sub>3</sub> (1:3)

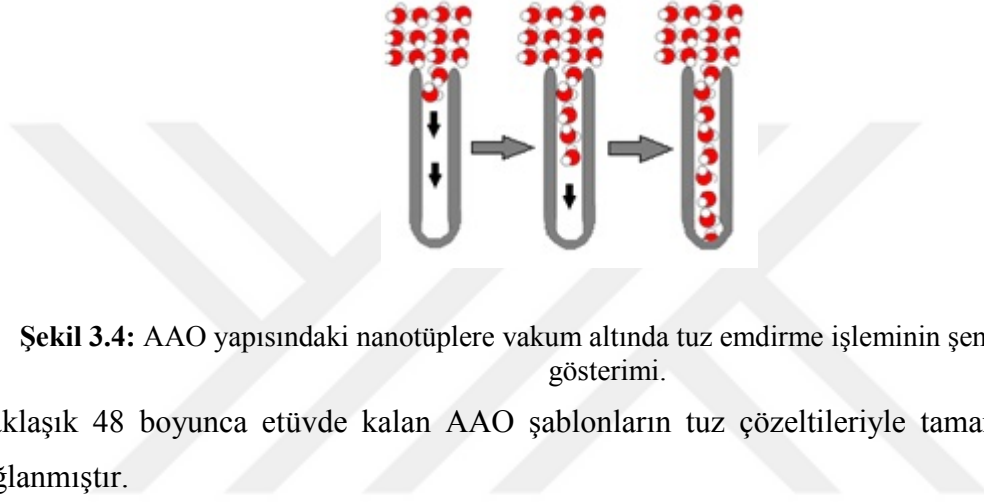
Tuz emdirme işlemi için, ayrı ayrı kaplara konulan çözeltiler içine, AAO plakalar tümüyle girecek şekilde daldırılmıştır. Bu şekilde etüve yerleştirilen numunler, tuz çözeltileri içinde 30 °C’de 48 saat boyunca 0,1 MPa vakum altında etüvde bekletilmiştir. Söz konusu ortam içinde kapiler etki ile gözeneklerin ilgili tuz çözeltisi ile dolması sağlanmıştır.

Bu çalışmada, elde edilen gözenekli yapının içerisine, ısı depolama özelliği kazandırmak için tuz emdirilmesi, vakum altında emdirme metoduyla gerçekleştirilmiştir. İşlem basamakları Şekil 3.3’de verilmiştir.

**Şekil 3.3:** AAO kompozit malzemelerin üretim basamakları.

AAO plakalar elde edildikten sonra literatürden enerji depolama kapasitesi en yüksek dört tuz seçilerek tekli ve tuz karışımı olarak doymuş çözeltileri hazırlanmıştır. Aynı koşullarda iki aşamalı anodizasyon yapılan AAO şablonları, ayrı ayrı doymuş tuz çözeltileri içerisine

plakaların tamamı çözeltiliye girecek şekilde yerleştirilerek 0.1 MPa vakum altında 48 saat süre ile bekletilmiştir. Bu sayede kapiler etki ile mevcut gözeneklerin tuz çözeltisi ile doldurulması hedeflenmiştir. Bu gözenekler, en az 100 nm'den daha küçük boyuta sahip olduklarından dolayı, geniş yüzey-hacim oranına bağlı olarak nano kanallarda kılcal hareket çok belirgindir. Gözeneklerin dolma kinetiği yüzey özelliklerine ve gözenek iç geometrilerine bağlıdır. Şekil 3.4'de AAO yapısındaki nanotüplere vakum altında tuz emdirme işleminin şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 3.4:** AAO yapısındaki nanotüplere vakum altında tuz emdirme işleminin şematik olarak gösterimi.

Yaklaşık 48 boyunca etüvde kalan AAO şablonların tuz çözeltileriyle tamamen dolmaları sağlanmıştır.

### 3.3 KARAKTERİZASYON

#### 3.3.1 Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

Elde edilen AAO şablonlarının yapısı JSM-6335F model JEOL FE-SEM ile karakterize edilmiştir. FESEM, 10x ila 300,000x arası büyütmeleme kadar çıkarak neredeyse sınırsız alan derinliği ile topografik ve elementel bilgi sağlar. SEM ile karşılaştırıldığında daha net, elektrostatik bozulmalardan daha az etkilenmiş ve altı kata kadar çözünürlüğü daha yüksek görüntüler elde edilir.

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobunun elektron tabancasında bir alan emisyon katodu bulunur, bu aynı zamanda soğuk katot lambası olarak da bilinir. Burada flaman ısınmaz. Hem düşük hem de yüksek elektron enerjisinde daha dar problama ışınları geçmesini sağlar; bu da hem gelişmiş çözünürlük sağlar hem de minimum düzeyde numune hasarı ile sonuçlanır.

### 3.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential scanning calorimetry, DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) çok yönlü ve açıklayıcı gücü sayesinde en çok kullanılan termal analiz metodlarından biridir. DSC cihazları ısı akış (heat flux) prensibine göre çalışır ve homojen bir ısıtma ile karakterize edilirler. DSC cihazı, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salınan ısı miktarını ölçer. Bu teknikte referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Eğer numuneyle referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji miktarı değiştirilir. Böylece numunedeki ısı akış miktarı saptanır.

Termokimyasal ısı depolama sistemleri için kullanılacak olan malzemeler için en önemli özelliklerinden biri enerji depolama yoğunluğudur ( $E_d$ , kJ/kg). BS EN ISO 11357-4 standartlarına göre TA Instrument SDT Q600 model diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak  $E_d$  tayini yapılmıştır. Bu standarta uygun olarak, her bir test için referans olarak  $30 < T < 140$  °C sıcaklık aralığında ısıtılan 2 alüminyum altlık kullanılmıştır (TA instrument: T1605906) [66]. Bu sıcaklık aralığının seçilme nedeni, üretilen sorpsiyon malzemelerinin  $<150$  °C şarj sıcaklıklarındaki sorpsiyon ısı depolama potansiyellerinin incelenmesinin amaçlanmasıdır. Numunelerin her biri,  $1$  °C/ dak. tarama hızında en düşük ve en yüksek sıcaklık değerlerinde 10 dakika sabit tutulmuştur. DSC cihazı, sertifikalı safir referans standart ile kalibre edilerek bu işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra hazırlanan numunelerin desorpsiyon enerjisini ölçebilmek için, açık havada doymuş hale gelene kadar nemi desorbe etmesi sağlanmıştır. Numuneler test için  $23$  °C sıcaklıkta %95 bağıl nem oranının sahip ortamda 24 saat bekletilmiştir. DSC çalışmalarında öncelikle spesifik ısı kapasitesi ( $C_p$ , J/kg K) hesaplanmış, kompozite ait depolama yoğunluğu ( $E_d$ ) ise desorpsiyon ısı-  $C_p$  eğrisi altındaki alanın entegrasyonu ile Eşitlik (1)'e göre hesaplanmıştır.

$$C_p = \Delta Q / (m \cdot \Delta T) \quad (1)$$

Burada  $\Delta Q$ , sisteme verilen ısı miktarı,  $m$  numune ağırlığı ve  $\Delta T$  sıcaklık aralığıdır. Dolayısıyla  $C_p$  değerlerinin sıcaklık değişimine göre türevinden toplam enerji değerleri elde edilir. Teorik olarak desorpsiyon sırasında malzemenin absorbe ettiği toplam enerjinin sorpsiyon prosesinde üreteceği enerjiye eşit olduğu kabul edilebilir. Buna göre, desorpsiyon enerjisinin test edilen numune ağırlığına oranı enerji depolama yoğunluğunu ( $E_d$ ) verir.

### 3.3.3. Yük Hücresi (Loadcell)

Yük hücresi, üzerine etki eden bir yükü veya kuvveti elektronik bir sinyal haline dönüştüren bir sensör veya bir dönüştürücü olarak tanımlanır. Bu dönüşüm iki aşamada gerçekleşir. Mekanik bir düzenleme ile kuvvet algılanır. Gerinim ölçer, algılanan kuvveti gerinim olarak bir elektrik sinyaline çevirerek ölçer. Çünkü gerinim, telin etkin elektriksel direncini değiştirir. Yük hücreleri, üzerlerine uygulanan basıncın ağırlık olarak kullanıcıya sunulmasını sağlar. Bu çalışmada kullanılan cihaz, tek noktadan belli bir alanda tartım yapabilen yük hücresidir.

Cihaz, yapı yay elemanı, metal şase ve gerilme ölçerlerden meydana gelen genellikle yüksek hassasiyetli direnç ölçümlerine ihtiyaç olduğu durumlarda kullanılan bir direnç köprüsü olan wheatstone köprüsünden oluşur. Wheatstone köprüsünün çalışma prensibi, bilinmeyen bir direnci, bilinen direnç ile kıyaslama esasına dayanır. Yay elemanı olarak çelik ve alüminyum kullanılır. Yük hücrelerinde 4 adet gerilme ölçer kullanılır. Köprüye bir gerilim uygulandığında, yay elemanı üzerinde uygulanan yüke orantılı bir gerilim olur. Bu oluşan gerilim sayesinde uygulanan basıncın ağırlığı ölçülür. bir fiziksel kuvvet uygulandığında bu bir deformasyona sebep olur yay elemanında meydana gelen bu deformasyon wheatstone köprüsü üzerinden bir elektrik sinyali olarak çıktılır. Elde edilen bu sinyal mikroişlemci tabanlı bir göstergede işlenerek, kuvvet ya da ağırlık bilgisi olarak gösterilir.

Şekil 3.5'te bu çalışmada kullanılan loadcell deney düzeneği verilmiştir.



**Şekil 3.5:** Loadcell deney düzeneği.

Tuzlar doymuş hale geldikten sonra su buharı kısmı basıncı ortam kısmı basıncı üzerine çıktığı için bulunduğu ortam ile dengeye gelene kadar kütle kaybı başlar. Dolayısıyla Burada önemli olan iki parametre vardır.

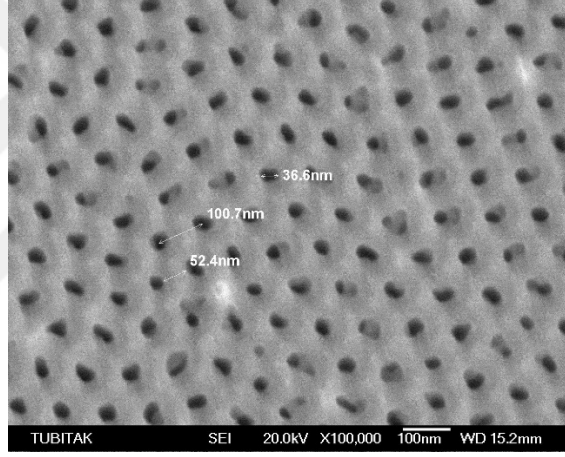
- Uygulanan ortam nem koşullarında (i.e 80% RH) maksimum su tutma kapasitesi,
- Maksimum su tutma kapasitesine ne kadar sürede ulaştığıdır.



## 4. BULGULAR

### 4.1 ANODİZASYON DENEYLERİ SONUÇLARI

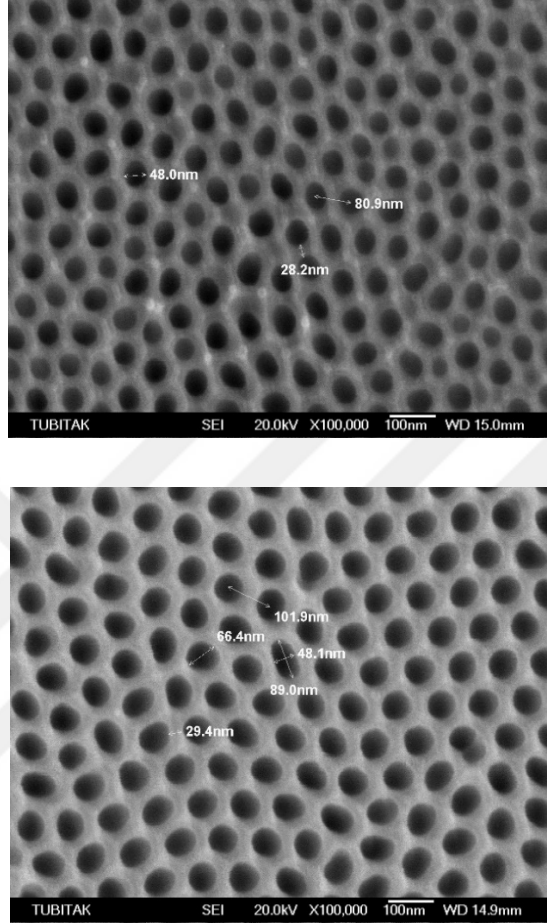
Şekil 3.1’de verilmiş olan akış şemasına göre üretilen AAO şablonların üst yüzeyden görüntüsü Şekil 4.1’de verilmiştir. 40 V sabit voltaj altında iki aşamalı olarak gerçekleştirilen anodizasyon işleminden sonra AAO tabakasındaki düzgün, doğrusal ve altıgen yapıdaki gözenek çapının yaklaşık  $35 \pm 10$  nm’dir. Ayrıca komşu iki gözenek merkezleri arasındaki mesafe yaklaşık  $100 \pm 5$  nm’dir ve gözeneklerin dış yüzeyleri arasındaki mesafe  $50 \pm 5$  nm’dir.



Şekil 4.1: AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüsü.

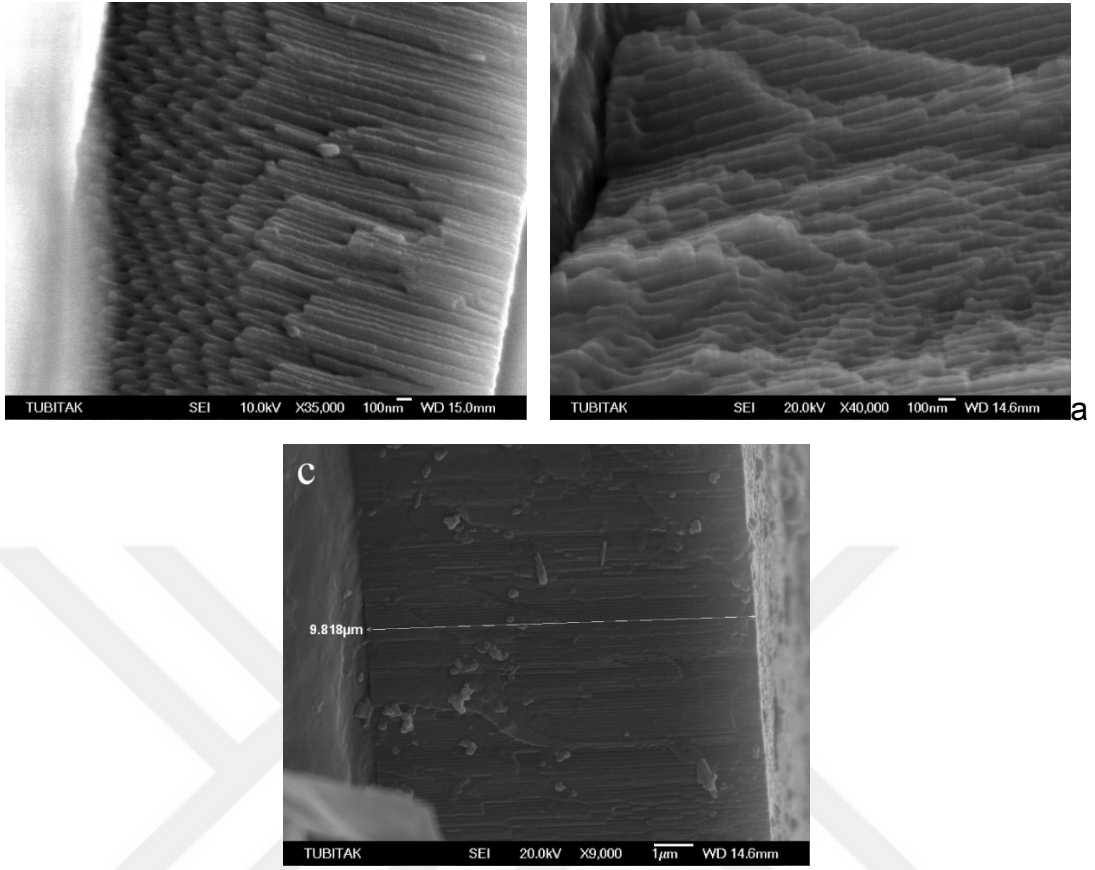
Standart olarak gerçekleştirilen iki aşamalı anodizasyon işleminin ardından, ağırlıkça % 3,5 NaOH çözeltisinde 10 dk ve 15 dakika süre ile daldırılarak gözenegi açılan AAO’ya ait FESEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2 a’da verilen, 10 dakika gözenek açma işleminden sonra gözenek çapı yaklaşık  $50 \pm 5$  nm kadar genişlemiştir. NaOH çözeltisinde bekletme süresi arttıkça, nanotüpler iç yüzeylerinden çözünerek duvar kalınlığının azaldığı gözlenmiştir. İki komşu gözenek merkezleri arasındaki mesafe yaklaşık  $80 \pm 5$  nm ve gözeneklerin dış yüzeyleri arasındaki mesafe  $30 \pm 5$  nm olarak elde edilmiştir. Başka bir ifade ile, nanotüplerin duvar kalınlığının azaldığı ve buna bağlı olarak artan gözenek çapı ile gözenek hacminin arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.2 b’de 15 dakika gözenek açma işlemi gerçekleştirilen AAO şablonun FE-SEM görüntüsü verilmiştir. Gözenek çapının ortama  $65 \pm 10$  nm’ye genişlediği görülmektedir. İki komşu gözenek merkezleri arasındaki mesafe

yaklaşık  $100 \pm 5$  nm ve gözeneklerin dış yüzeyleri arasındaki mesafe  $30 \pm 5$  nm olarak elde edilmiştir.



**Şekil 4.2:** ağ. %3,5 NaOH Çözeltisi ile 10 dakika (a) ve 15 dakika (b) süre ile gözenekleri açılan AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri.

AAO yapılarına ait kesit görüntüleri Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.3 a ve b'de görüldüğü gibi anodizasyon işlemi ile elde edilen oksit tabakası, tabandan yüzeye kadar içi boş silindirlerden oluşmaktadır. Bu da, nanotüp yapılarının içlerinin tuz çözeltileri ile doldurulabilir olmasına olanak sağlar. Oluşturulan nanotüplerin yaklaşık olarak  $5 \mu\text{m}$  boyunda olduğu görülmektedir. (Şekil 4.3 c).

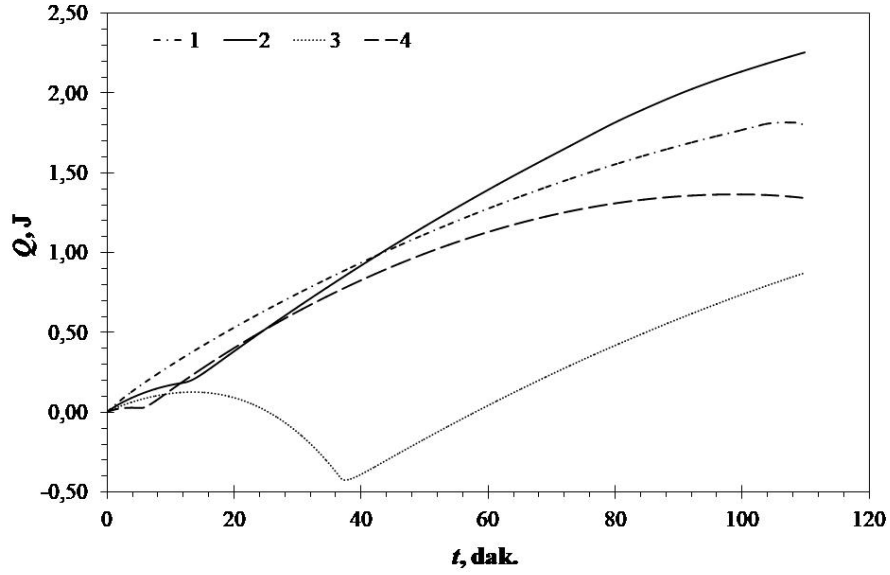


Şekil 4.3: Üretilen AAO şablonlarına ait farklı büyütmelelerdeki FESEM kesit görüntüleri.

## 4.2 TUZ EMDİRME DENEYLERİ SONUÇLARI

### 4.2.1. Tekli Tuz Sistemleri için DSC Sonuçları

Tablo 3.2’de verilen şartlarda ve 10 dakika gözenek açma işlemi yapılmış AAO şablonlara emdirilen tekli tuzlarla elde edilen numunelerin Q-t grafiği Şekil 4.4’de verilmiştir. Q-t grafikleri, zamana bağlı olarak açığa çıkan ısı miktarının değişimini gösterir. Belirli bir t süresinde açığa çıkan ısıların kümülatif toplamı, o süredeki toplam ısıl enerjiye (J) eşittir. Toplam enerjinin kullanılan sorpsiyon malzemesi kütlesine oranından J/g olarak enerji depolama yoğunluğu elde edilir. Şekil 4.5’de ise Şekil 4.4’de verilmiş olan Q-t grafiklerinden hesaplanmış Ed değerleri verilmiştir.



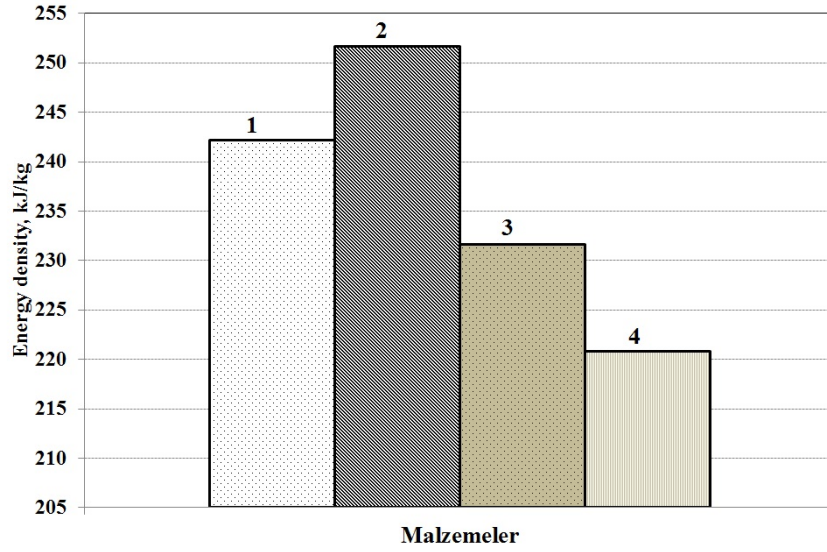
**Şekil 4.4:** 10 dakika gözenek açma işlemi yapılmış AAO şablonlara emdirilen tekli tuzlarla elde edilen numunelerin Q-t grafiği.

Şekil 4.4'den numunelerin aynı süredeki desorpsiyon enerji miktarları görülmektedir. Enerji yoğunluğu hesaplanmasında kullanılan Q değerleri incelendiğinde, 1 ve 2 nolu numunelerin diğer numunelere göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. 1 nolu numune, yaklaşık 2 saatlik bir süre sonunda 1,55 Joule enerji adsorblamıştır. 2 nolu numune ise aynı sürede 2,16 Joule enerji adsorblayarak, diğer numunelere kıyasla en yüksek değeri vermiştir. Desorpsiyon enerjileri Tablo 4.1'da verilmiştir.

**Tablo 4.1:** 1,2,3 ve 4 numaralı numunelerin desorpsiyon enerjileri.

Numune no	1	2	3	4
Q (J)	1,55	2,16	1,29	1,38

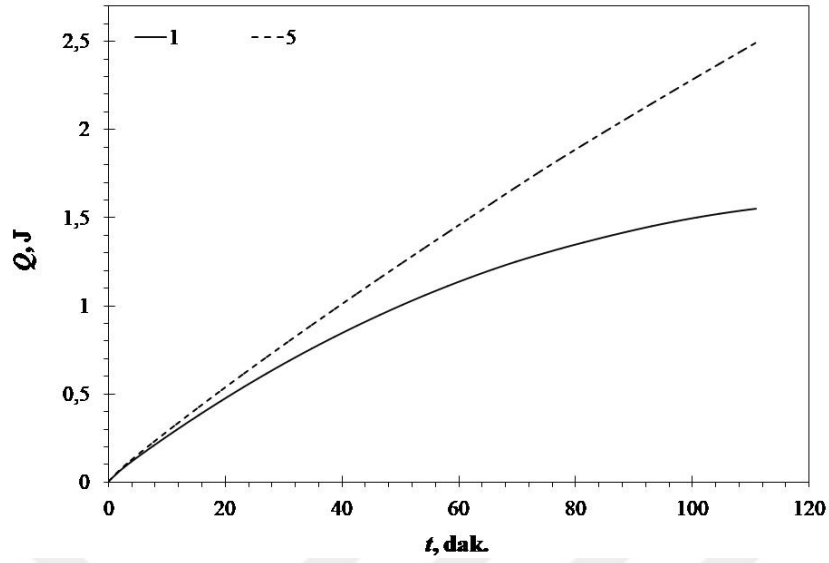
Buna bağlı olarak Q değerlerinin numune ağırlığına bölünmesi ile hesaplanan Şekil 4.5'deki enerji yoğunluğu ( $E_d$ ) değerleri incelendiğinde en yüksek  $E_d$  değerine sahip malzeme 251,64 kJ/kg enerji yoğunluğuna sahip 2 nolu numune olmuştur. 1 nolu numune ise 242,16 kJ/kg enerji yoğunluğu ile ikinci en yüksek değere sahiptir. 3 nolu (231,63 kJ/kg) ve 4 nolu (220,85 kJ/kg) numunelerden beklenen performans elde edilememiştir. Şekil 4.5'de tekli tuz sistemleri için elde edilen  $E_d$  değerleri verilmiştir. Elde edilen verilere göre iyi sonuç veren ve 2 nolu numunelere emdirilmiş olan LiCl ve LiNO<sub>3</sub> tuzları olmuştur.



**Şekil 4.5:** Tek cins tuz emdirilerek hazırlanan numunelerin Ed değerleri.

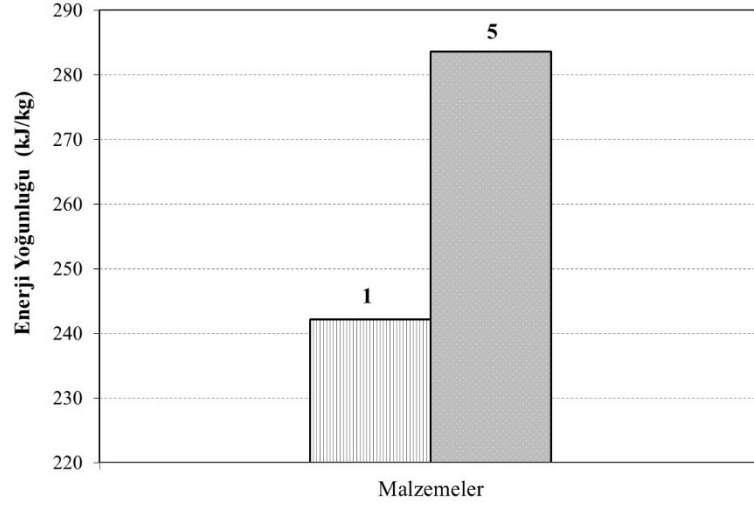
AAO şablonların üretiminde ikinci anodizasyonun ardından, üretilen numunelerin bazıları 10 dakika bazıları 15 dakika NaOH çözeltisi ile gözenek açma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemle gözenek çapları ve buna bağlı olarak nanotüp hacimleri farklı AAO şablonlar elde edilmiştir. Daha uzun süre NaOH çözeltisinde bekletilen numunelerde %30 oranında daha büyük gözenek çapına ve duvar kalınlığı azalarak daha fazla hacme sahip nanotüpler elde edilmiştir. Çalışmanın bu aşamasında en iyi sonuçları vermiş olan LiCl ve LiNO<sub>3</sub> tuzları, iki farklı hacme sahip gözeneklere emdirilmiştir. Burada, artan gözenek hacmine bağlı olarak gözeneklerin emebileceği tuz çözeltisi miktarındaki değişim ve buna bağlı olarak numunenin depolayabileceği enerji miktarındaki değişimin araştırılması amaçlanmıştır. Enerji yoğunluğuna, gözenek çapının etkisi incelenmek üzere LiCl ve LiNO<sub>3</sub> tuzları seçilmiştir. Bu numuneler çaplarına göre gruplandırılarak kendi aralarında karşılaştırılmıştır.

LiCl emdirilen 1 ve 5 nolu numuneler için Şekil 4.6'da 1 ve 5 nolu numunelerin Q-t grafiği verilmiştir.



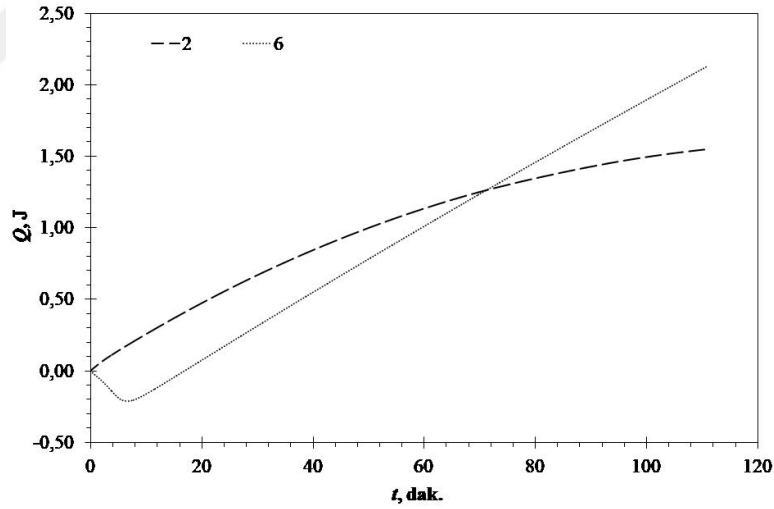
**Şekil 4.6:** 1 ve 5 nolu numunelerin Q-t grafiği.

Şekil 4.6 incelendiğinde 15 dakika süre ile gözenek açma işlemine tabi tutulmuş olan daha geniş gözenek çapına sahip 5 nolu numunenin 2,495 Joule olarak hesaplanan desorpsiyon enerjisi, 1 nolu numuneye göre daha fazla olduğu görülmektedir. Şekil 4.7'de verilen LiCl emdirilen farklı çaplardaki AAO şablonların  $E_d$  değerleri de bu bilgileri desteklemiştir. 5 nolu numune 283,55 kJ/kg enerji yoğunluğuna sahipken, 1 nolu numune 242, 16 kJ/kg enerji yoğunluğuna sahiptir.



Şekil 4.7: LiCl emdirilen farklı çaplardaki AAO şablonların Ed değerleri.

LiNO<sub>3</sub> emdirilen 2 ve 6 nolu numuneler için Şekil 4.8’de 2 ve 6 nolu numunelerin Q-t grafiği verilmiştir. 2 nolu numune 2,16 J, 6 nolu numune 2,13 J desorpsiyon enerjisi değerlerine sahiptir. Şekil 24’den elde edilen veriler Tablo 4.2’de verilmiştir.



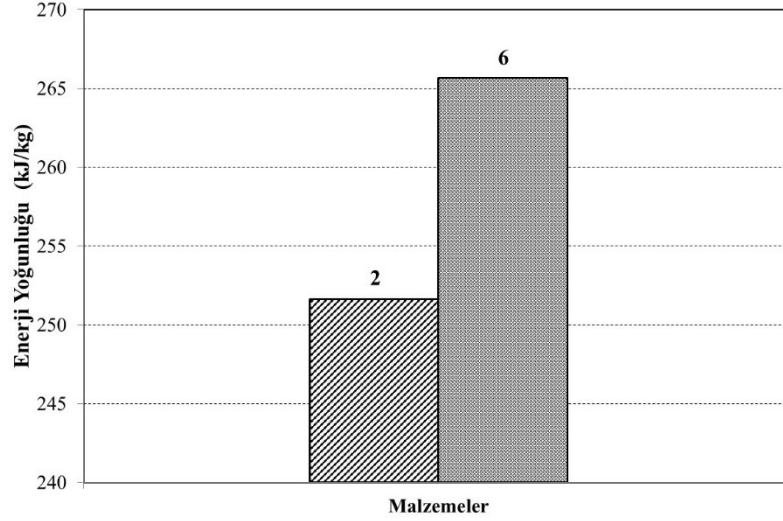
Şekil 4.8: 2 ve 6 nolu numunelerin Q-t grafiği.

Tablo 4.2: 2 ve 6 nolu numunelerin Q-t grafiklerinden elde edilen desorpsiyon enerjisi (Q) değerleri.

Numune no	2	6
Q (J)	2,16	2,13

Bu değerler kullanılarak hesaplanan enerji yoğunlukları değerleri ise Şekil 25’de verilmiştir. 2 nolu numunenin 251,64 kJ/kg enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. 6 nolu

numunenin enerji yoğunluğu 265,68 kJ/kg olarak hesaplanmıştır. Gözenek çapı diğerine göre daha geniş olan 6 nolu numune daha iyi sonuç vermiştir.

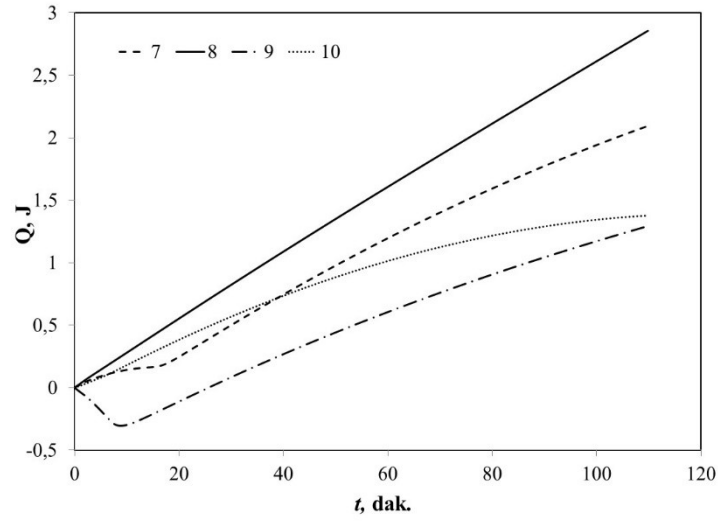


Şekil 4.9: LiNO<sub>3</sub> emdirilen farklı çaplardaki AAO şablonların Ed değerleri.

#### 4.2.2 Tuz Karışım Sistemleri için DSC Sonuçları

Tuz karışımların sentezi, her bir karışım için iki tuzun da eşit oranda karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir: LiCl / CaCl<sub>2</sub> (7), LiCl / LiNO<sub>3</sub> (8) ve CaCl<sub>2</sub> / LiNO<sub>3</sub> (9) ve numune 10 ise LiCl ve LiNO<sub>3</sub> tuzları sırasıyla 1:3 oranında kullanılarak hazırlanmıştır. Tekli tuzlarda olduğu gibi tuz emdirme işlemi için ayrı ayrı kaplara konulan çözeltiler içine, AAO plakalar tümüyle girecek şekilde daldırılmıştır. Bu şekilde etüve yerleştirilen numunler, tuz çözeltileri içinde 30 °C'de 48 saat boyunca 0,1 MPa vakum altında etüvede bekletilmiştir.

Şekil 4.10'den numunelerin aynı süredeki desorpsiyon enerji miktarları görülmektedir. Enerji yoğunluğu hesaplanmasında kullanılan Q değerleri incelendiğinde Tablo 4.4'deki sonuçlar elde edilmiştir.

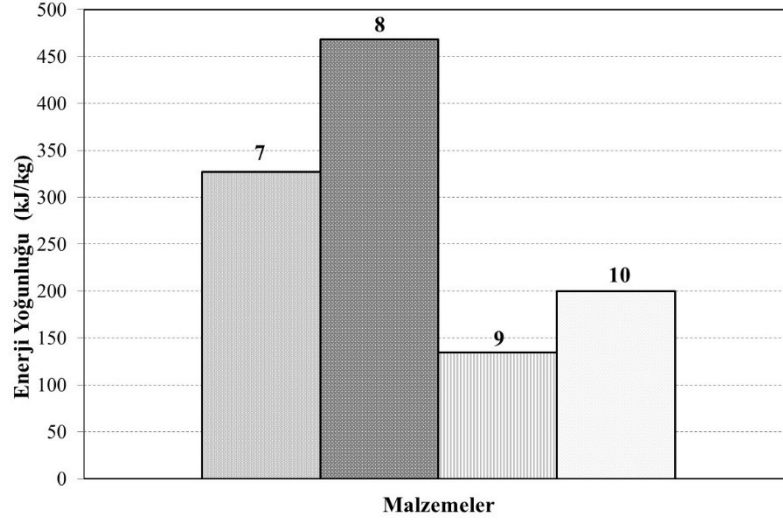


**Şekil 4.10:** 7,8,9 ve 10 nolu numunelerin Q-t grafiği.

**Tablo 4.4:** Tuz karışım sistemlerinden elde edilen desorpsiyon enerjisi (Q) değerleri.

Numune no	7	8	9	10
Q (J)	2,09	2,86	1,29	1,38

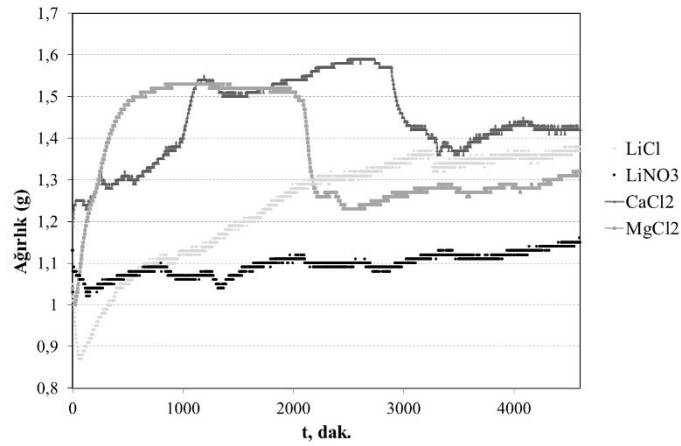
Üretilen kompozit malzemelerin termal özelliklerini belirlemek için Şekil 4.11’de verilen DSC analizi sonuçlarından, enerji yoğunluğu (Ed) değerleri incelendiğinde en yüksek Ed değerine sahip malzeme 468,14 kJ/kg enerji yoğunluğuna sahip 8 nolu numune olmuştur. 7 nolu numune ise 327,20 kJ/kg enerji yoğunluğu ile ikinci en yüksek değere sahiptir. 9 nolu (134,67 kJ/kg) ve 10 nolu (199,57 kJ/kg ) numunelerden beklenen değerlerin altında sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.11: Tuz karışımları emdirilen AAO şablonların Ed değerleri.

### 4.3 LOADCELL DENEY SONUÇLARI

Bu tez çalışmasının son aşamasında, elde edilen numunelerden 1, 2, 3 ve 4 numaralı numuneler seçilerek, bu numunelere emdirilen tuzların tutabileceği maksimum nem miktarının araştırılması amacıyla yük hücresi (loadcell) ile ölçüm yapılmıştır. Seçilen numuneler, 2 aşamalı anodizasyon işleminin ardından 10 dakika gözenek açma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ayrı ayrı LiCl, LiNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> tuzları emdirilerek elde edilmiştir. Şekil 4.12’de ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.12: Loadcell zamana bağlı su tutma kapasitesi ölçüm sonuçları.

Verilen grafiğe göre, MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> en yüksek su tutma kapasitesine sahip (1.5-1.6 kg/kg) ancak MgCl<sub>2</sub> nin maksimuma çok hızlı bir şekilde çıktığı görülmektedir. Dolayısıyla sorpsiyon kinetiğinin CaCl<sub>2</sub> tuzu emdirilen numuneye göre daha yüksek olduğu görülüyor.

LiCl tuzu emdirilmiş numunede ise lineer bir artış görülmektedir. Hem sorpsiyon kinetiği hem su tutma kapasitesi daha düşük olmasına rağmen, absorpsiyon hızı daha stabil olduğu için termokimyasal ısı depolama sistemleri için kullanılması daha uygundur.

LiNO<sub>3</sub> tuzu emdirilmiş numunede ise uygulanan nem koşullarında çok düşük sorpsiyon hızına ve su tutma kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu nem koşullarında çalışılacak bir sistem için kullanımı uygun görünmemektedir.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Taban malzeme olarak, iki adımlı anodizasyon yöntemi kullanılarak AAO şablonları elde edilmiştir. Anodizasyon işleminde, II. anodizasyon süresi ile alüminyum oksit kalınlığının doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Ağırlıkça % 3,5 NaOH çözeltisi kullanılarak yapılacak gözenek açma yöntemi ile farklı gözenek çaplarında nanotüp elde edilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Taban malzeme olarak kullanılacak olan AAO şablonlar iki farklı gözenek çapında üretilmiştir. Daha sonra AAO şablonlara, ısı depolama özelliği kazandırmak için vakum altında emdirme yöntemiyle termal ısı depolama kapasitesi yüksek olan 4 farklı tuz emdirilmiştir. Bu tuzlar, literatürde daha önceki çalışmalarda kullanılan termal ısı depolama özelliği bakımından en iyi sonuç alınmış olan tuzlar arasından seçilmiştir. Gözenek çapları yaklaşık 50 nm olan AAO şablonlara literatür taramasında, en iyi sonuçları veren LiCl, LiNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> tuzları emdirilmiştir. Seçilen bu tuzlar, öncelikle gözenek çapları yaklaşık 50 nm olan 10 dakika genişletilmiş AAO şablonlara emdirilmiştir. Elde edilen kompozit malzemelerin termal özelliklerinin analizi DSC cihazıyla karakterize edilmiştir. LiNO<sub>3</sub> tuzu emdirilmiş 1 numunesi ve LiCl tuzu emdirilmiş 2 nolu numunelerin enerji yoğunluğu bakımından diğerlerine göre daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. 2 nolu numune 2,16 Joule enerji adsorblayarak, diğer numunelere kıyasla en yüksek değeri vermiştir. Bu sonuçlara göre, bu kez gözenek çapları, yaklaşık 65 nm olan 15 dakika genişletilmiş AAO şablonlara LiCl ve LiNO<sub>3</sub> tuzları emdirilmiştir. Burada, artan gözenek hacmine bağlı olarak gözeneklerin emebileceği tuz çözeltisi miktarındaki değişim ve buna bağlı olarak numunenin depolayabileceği enerji miktarındaki değişimin araştırılması amaçlanmıştır. LiNO<sub>3</sub> emdirilmiş 5 nolu numune 283,55 kJ/kg enerji yoğunluğuna sahipken, LiCl emdirilmiş 6 nolu numunenin enerji yoğunluğu 265,68 kJ/kg olarak hesaplanmıştır. Gözenek çapı diğerine göre daha geniş olan 6 nolu numune en iyi sonucu vermiştir. Tüm bu üretilen kompozit malzemelerin analizlerinden elde edilen sonuçlardan yola çıkarak bu kez en iyi sonuçları vermiş tuzların kombinasyonları kullanılarak üretilen kompozitlerin performansında olabilecek değişme araştırılmak üzere hazırlanmıştır. 1:1 oranında hazırlanan LiCl / LiNO<sub>3</sub> tuz karışımı olan 8 nolu numune 468,14 kJ/kg enerji yoğunluğu ile ikinci en yüksek değere sahiptir.

Bu çalışmada enerjinin efektif kullanımında; güneş enerjisi ya da atık ısı kaynaklarından ısının depo edilerek ihtiyaç halinde kullanılmasına olanak sağlayan termal enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen bu kompozit malzeme özellikle düşük sıcaklık bandında yeralan atık ısının tekrar kullanılmasına olanak sağlayacak enerji tasarrufu sağlanması ile ilgili literatürde yeralan çalışmalarla karşılaştırıldığında yeni bir yaklaşım sunması açısından yüksek düzeyde orinaliteye sahiptir.



## KAYNAKLAR

- [1] Koç, Erdem, ve Mahmut Can Şenel. “Dünyada ve Türkiyede Enerji Durumu- Genel Değerlendirme”, 2011.
- [2] Ulaş, A., 2010, Binalarda TS 825 Hesap Yöntemine Göre Isı Kaybı, Yakıt Tüketimi, Karbondioksit Emisyonu Hesabı ve Maliyet Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- [3] Onurbaş Avcıoğlu, A. Ve Dayıoğlu, M.A., 2016. Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Teknolojileri. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No: 1637, Ders Kitabı: 588, Ankara.
- [4] TMMOB Makine. Mühendisleri Odası Enerji Çalışma Grubu, Türkiyede Enerji Görünümü 2018, Yayın no MMO/ 691, Nisan 2018.
- [5] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Dünya ve Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü, 2017.
- [6] Türkiye ve Dünyada Enerji Sektör Raporu 2016, BOTAŞ.
- [7] Karagöl E. T., Kavaz İ., 2017, Dünyada ve Türkiyede Yenilenebilir Enerji, NİSAN SAYI: 197.
- [8] R. Parameshwaran, S. Kalaiselvam, S. Harikrishnan, A. Elayaperuma, Sustainable thermal energy storage technologies for buildings: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 2394– 2433.
- [9] Devrim Aydin, Sean P. Casey, Saffa Riffat, The latest advancements on thermochemical heat storage systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 41, 2015, Pages 356-367, ISSN 1364-0321.
- [10] KOZAK, M., KOZAK, Ş., (2012) Enerji Depolama Yöntemleri. SDU International Technologic Science, Vol. 4, No 2, pp. 17-29.
- [11] [http://www.emo.org.tr/ekler/fa69ea7aec2bbf6\\_ek.pdf](http://www.emo.org.tr/ekler/fa69ea7aec2bbf6_ek.pdf) (2018 tarihinde erişilmiştir).
- [13] Arçelik-ITU, Synthesis and Characterization of Paraffin and Polyethylene Glycol Based Phase Change Materials for White Good Applications, 2015-2016.
- [14] Konuklu Y., Ersoy O., Paksoy H. Ö., Evcimen S., Çelik S., Toraman Ö.Y., Termal Enerji Depolama Materyali Olarak Diyatomit/Faz Değiştiren Madde Kompozitlerinin Üretilmesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 6, Sayı 1, (2017), 238-243.
- [15] Mustafa Zeki YILMAZOĞLU,2010, Isı Enerjisi Depolama Yöntemleri ve Binalarda Uygulanması. Politeknik Dergisi Cilt:13 Sayı: 1 s. 33-42.

- [16] Yeşilkaya, T. (2010) Binalarda Termal Enerji Depolama ile Yapılan Enerji Tasarrufu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [17] Thermal Energy Storage: An Overview Lavinia Gabriela Socaciu Applied Mathematics and Mechanics 55(IV):785-793 January 2012
- [18] Tuncay ÇAKMAZ, Termal Enerjinin Yeraltında Depolanması ve Toprak Kaynaklı Dikey Borulu Isı Pompalı Sistemler için Ekserji Analizi.
- [19] Yılmaz, M.Ö., 2005, Yer altı Termal Enerji Depolamada Kullanılan Farklı Dolgu Maddelerinin Termal Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.
- [20] <http://www.villagepcm.com/products.htm>
- [21] International Energy Agency Energy Conservation through Energy Storage Programme Advanced Materials for Thermal Energy Storage Annual Report 2008
- [22] Suhas Ramchandra Pawar, 2015, High Temperature Thermal Energy Storage System Applications, IJIERT, Volume 2, Issue 6.
- [23] Huijun Wu, Shengwei Wang, Dongsheng Zhu, Effects of impregnating variables on dynamic sorption characteristics and storage properties of composite sorbent for solar heat storage, Solar Energy, Volume 81, Issue 7, 2007, 864-871.
- [24] Hongzhi Liu, Katsunori Nagano, Junya Togawa, A composite material made of mesoporous siliceous shale impregnated with lithium chloride for an open sorption thermal energy storage system, Solar Energy, Volume 111, 2015, 186-200.
- [25] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, W. Brösicke, Calorimetric investigation on zeolites,  $AlPO_4$ 's and  $CaCl_2$  impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat, Thermochemica Acta, Volume 434, Issues 1–2, 2005, 37-41.
- [26] K. Posern, Ch. Kaps, Calorimetric studies of thermochemical heat storage materials based on mixtures of  $MgSO_4$  and  $MgCl_2$ , Thermochemica Acta, Volume 502, Issues 1–2, 2010, 73-76.
- [27] Sean P. Casey, Jon Elvins, Saffa Riffat, Andrew Robinson, Salt impregnated desiccant matrices for 'open' thermochemical energy storage—Selection, synthesis and characterisation of candidate materials, Energy and Buildings, Volume 84, 2014, 412-425.
- [28] Stéphanie Hongois, Frédéric Kuznik, Philippe Stevens, Jean-Jacques Roux, Development and characterisation of a new  $MgSO_4$ –zeolite composite for long-term thermal energy storage, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 95, Issue 7, 2011, 1831-1837.
- [29] Gareth Whiting, Didier Grondin, Simona Bennici, Aline Auroux, Heats of water sorption studies on zeolite– $MgSO_4$  composites as potential thermochemical heat storage materials, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 112, 2013, 112-119.

- [30] Gareth T. Whiting, Didier Grondin, Dusan Stosic, Simona Bennici, Aline Auroux, Zeolite–MgCl<sub>2</sub> composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 128, 2014, 289-295.
- [31] Amira Jabbari-Hichri, Simona Bennici, Aline Auroux, Enhancing the heat storage density of silica–alumina by addition of hygroscopic salts (CaCl<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, and LiNO<sub>3</sub>), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 140, 2015, 351-360.
- [32] Dongsheng Zhu, Huijun Wu, Shengwei Wang, Experimental study on composite silica gel supported CaCl<sub>2</sub> sorbent for low grade heat storage, *International Journal of Thermal Sciences*, Volume 45, Issue 8, 2006, Pages 804-813.
- [33] J. Jäenchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, W. Brösicke, Thermochemical storage of low temperature heat by zeolites, SAPO's and impregnated active carbon, in: *Seventh Workshop of IEA/ECES Annex October*, Beijing, PR of China, 2004.
- [34] Camila Barreneche, Ana Inés Fernández, Luisa F. Cabeza, Ruud Cuypers, Thermophysical characterization and thermal cycling stability of two TCM: CaCl<sub>2</sub> and zeolite, *Applied Energy*, Volume 137, 2015, Pages 726-730.
- [35] Y.N. Zhang, R.Z. Wang, Y.J. Zhao, T.X. Li, S.B. Riffat, N.M. Wajid, Development and thermochemical characterizations of vermiculite/SrBr<sub>2</sub> composite sorbents for low-temperature heat storage, *Energy*, Volume 115, Part 1, 2016, Pages 120-128.
- [36] Hongzhi Liu, Katsunori Nagano, Daichi Sugiyama, Junya Togawa, Makoto Nakamura, Honeycomb filters made from mesoporous composite material for an open sorption thermal energy storage system to store low-temperature industrial waste heat, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 65, 2013, Pages 471-480.
- [37] Review, R.W. and H.H. Uhlig, Passivity, in *Corrosion and Corrosion Control*. 2008: John Wiley & Sons, Inc. New York.
- [38] Gaul, E. and Gaul, Coloring titanium and related metals by electrochemical oxidation. *J. of Chem. Edu.*, 1993. 70(3): p. 176.
- [39] Göktuğ, Ö., 2016, Suda Çözünür Ftalosiyanın Bileşiklerinden Nanotel Yapıdaki Malzemelerin Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [40] Yeşil, Y., 2006, Nanoşablon Amaçlı Gözenekli Anodik Alumina Filmlerinin Gözenek Boyutunun Genişletilmesi ve Tabanlarının İletken Hale Getirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [41] Novel anodic oxide film with selfsealing layer showing excellent corrosion resistance Yinghao Wu<sup>1,2</sup>, Wenjie Zhao<sup>1</sup>, Wurong Wang<sup>2</sup>, Liping Wang<sup>1</sup> & Qunji Xue<sup>1</sup>
- [42] *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials* Volume 1, Issue 1, March 2009, p. 79-84 Simple fabrication of highly ordered AAO nanotubes N. Taşaltın , S. Öztürk , H. Yüzer , Z. Z. Öztürk

- [43] G.E Thompson, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films, Volume 297, Issues 1–2, 1997, Pages 192-201,
- [44] Çavuş Arslan, H., 2017, Plazmonik sensör uygulamaları için gözenekli anodik alümina kalıplar ve matrislerle nanoyapıların üretilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [45] Erdoğan, P.Ö., 2013, Anodik Alüminyum Oksitlerin Üretilerek Ftalosiyanın Nanotel Üretiminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [46] T.P. Hoar, N.F. Mott, A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium, In Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 9, Issue 2, 1959, Pages 97-99
- [47] Chi Lu, Zhi Chen ve Booker and Hoar, Anodic aluminum oxide based nanostructures and devices.
- [48] J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium Proc. R. Soc. Lond. A 1970 317 511-543.
- [49] G. E. J. Poinern, N. Ali, D. Fawcett, Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. Materials 2011, 4, 487.
- [50] Larson, P., 2005, Fabrication and Characterization of Ordered Arrays, A Dissertation of Nanostructures , University of Oklahoma Graduate Collage, Norman, Oklahoma.
- [51] Archana Kumari, Growth, Fabrication and Characterization of Patterned Semiconductor Nanostructures, June 2017, Graduate School of The State University of New York at Buffalo In partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy Department of Physics.
- [52] L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J.P. Chopart, A.L. Daltin, Y. Bouznit, Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process, In Surface and Coatings Technology, Volume 235, 2013, Pages 676-684, ISSN 0257-8972
- [53] Hideki MASUDA, Kenji FUKUDA, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, 1995: Vol. 268, Issue 5216, pp. 1466-1468.
- [54] G.D. Sulka, K.G. Parkoła, Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid, Electrochimica Acta, Volume 52, Issue 5, 2007, Pages 1880-1888.
- [55] Bo Gi Park, Wonbae Lee, Jung Suk Kim, Kyu Back Lee, Superhydrophobic fabrication of anodic aluminum oxide with durable and pitch-controlled nanostructure, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 370, Issues 1–3, 2010, Pages 15-19.

- [56] Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R. B., & Gösele, U. (2002). Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Letters*, 2(7), 677–680.
- [57] Woo Lee, Sang-Joon Park, *Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructure*, Chemical Review, 2014.
- [58] P Parkhutik and I Shershulsky, Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 25, Number 8.
- [59] H. Jiang, T. Zhao, C. Li, J. Ma, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3818.
- [60] F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *J. Electrochem. Soc.* 1953 volume 100, issue 9, 411-419.
- [61] Ebihara, K.; Takahashi, H.; Nagayama, M. *Journal of the Surface Finishing Society of Japan* 34, 548-553, 1983.
- [62] Li, A. P.; Müller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gösele, U. *J. Appl. Phys.* 1998, 84, 602.
- [63] Nielsch, K.; Choy, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. *Nano Lett.* 2002, 2, 677.
- [64] Ebihara, K.; Takahashi, H.; Nagayama, M. *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 1982, 33, 156
- [65] Hwang, S.-K.; Jeong, S.-H.; Hwang, H.-Y.; Lee, O.-J.; Lee, K.- H. *Korean J. Chem. Eng.* 2002, 19, 467.
- [66] Hasila Jarimi, Devrim Aydin, Yanan Zhang, Yate Ding, Omar Ramadan, Xiangjie Chen, Auwal Dodo, Zafer Utlu, Saffa Riffat; *Materials characterization of innovative composite materials for solar-driven thermochemical heat storage (THS) suitable for building application*, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, Volume 13, Issue 1, 1 March 2018, Pages 30–42

**EKLER**



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Bengisu Yılmaz
Doğum Yeri	Edirne
Doğum Tarihi	29.11.1993
Uyruğu	X T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	535 207 27 07
E-Posta Adresi	bengisu.yilmaz93@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz.

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Makale ve Bildiriler
<p><b>Yılmaz B.</b>, Yuksel B., Utlu Z., Orhan G., Aydın D., Jarimi H., Casey S., Riffat S., ‘‘Thermochemical heat storage systems with salt impregnated honeycomb filter’’, 16th International Conference on Sustainable Energy Technologies 17th-20th of July, Bologna, Italy. pp.2-9 (oral presentation).</p> <p>Orhan G., <b>Yılmaz B.</b>, Yuksel B., Riffat S., ‘‘ Thermochemical Heat Storage Systems with Honeycomb Filter Type Heat Exchanger Systems’’, EUROMAT2017, Thessaloniki, Greece, September 17 – 22, 2017. vol.C1, pp.63-63 (oral presentation).</p> <p><b>Yılmaz B.</b>, Yuksel B., Agaoglu Hapcı G., Orhan G., ‘‘Investigation of corrosion behavior of nanoporous anodic alumina with different pore diameters’’ Fourth Annual Student Poster Session at the Annual Anodizing Conference and Exposition Westminster, Colorado, ABD, September 19-21, 2017. Vol 2, pp.21-21 (poster presentation).</p>

**B. Yilmaz**, B. Yuksel, Z. Utlu, G. Orhan, D. Aydın S. Riffat, ‘‘Fabrication of AAO Templates Using Different Heat Storage Capacities Salts for Thermal Energy Storage Systems’’ 12th SDEWES Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems , 4-8 October 2017 Dubrovnik, Croatia. ISSN 1847-7186 (book of abstracts) ISSN 1847-7178 (digital proceedings) (poster presentation).

**Bengisu Yilmaz**, Behiye Yüksel, Gökhan Orhan, Zafer Utlu, Devrim Aydın , Saffa Rıffat, ‘‘A New Composite Material Based on Anodic Aluminum Oxide (AAO) for Thermal Energy Storage Systems’’ 19th International Metallurgy and Materials Congress, 25/27 October 2018. (oral presentation)