



GO, GNP ve hBN nanoparçacık katkılı sodyum asetat trihidrat faz değişim malzemesinin farklı soğutma koşulları altında T-history yöntemi kullanılarak erime ve supercooling davranışının incelenmesi

Investigation of the melting and supercooling behavior of GO, GNP and hBN nanoparticle-doped sodium acetate trihydrate phase change material using the T-history method under different cooling conditions

Sinem Kılıçkap Işık^{1*}

Bingöl Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, sinemisik@bingol.edu.tr
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1044-5092>

MAKALE BİLGİLERİ

Makale Geçmişi:

Geliş 2 Kasım 2024
Revizyon 25 Aralık 2024
Kabul 6 Ocak 2025
Online 26 Mart 2025

Anahtar Kelimeler:

*Enerji,
Faz değişim malzemeleri (PCM),
Enerji depolama,
T-history metodu,
Nanoparçacıklar,
Supercooling.*

ÖZ

Sodyum asetat trihidrat (SAT), gizli ısı depolama kapasitesinin yüksek olması nedeniyle termal enerji depolama uygulamalarında tercih edilen tuz hidrat faz değişim malzemesidir. Fakat, aşırı soğuma (supercooling) davranışı yüzünden depoladığı ısıyı geri verememektedir. Çalışmada, SAT'ın en büyük dezavantajlarından biri olan supercooling dereceleri belirlenmiştir. SAT'ın termal performanslarını iyileştirmek için belirli oranlarda grafen oksit (GO), grafen nanoplatelets (GNP) ve hegzagonal bor nitrid (hBN) nanoparçacıkları ilave edilmiştir. Saf SAT, SAT/01GO, SAT/025GO, SAT/05GO, SAT/1GO, SAT/025GO/025hBN, SAT/025GO/075hBN, SAT/05hBN, SAT/025GO/025GNP, SAT/025GO/075GNP ve SAT/05GNP olmak üzere toplamda 11 farklı numune hazırlanmıştır. Nanoparçacıkların, SAT'ın supercooling derecesine ve erime sıcaklıklarına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla çalışmada T-history metodu kullanılmıştır. T-history yönteminde, FDM'lerin gerçek koşullardaki davranışları belirlendiğinden geniş ölçekli endüstriyel uygulamalar için oldukça faydalı bir yöntemdir. Numunelere, belirli koşullarda ısıtma ve soğutma işlemi uygulanarak sıcaklıkları kaydedilmiştir. Soğutma işlemi, hızlı ve yavaş soğutma şeklinde iki farklı koşulda uygulanmıştır. Isıtma amındaki sıcaklık verilerinden erime sıcaklık aralıkları elde edilmiştir. Hızlı ve yavaş soğutma işlemi sırasında elde edilen sıcaklık değişimlerinden numunelerin supercooling dereceleri belirlenerek karşılaştırılmıştır.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 November
Received in revised form 25 December 2024
Accepted 6 January 2025
Available online 26 March 2025

Keywords:

*Energy,
Phase change materials (PCM),
Energy storage,
T-history method,
Nanoparticles,
Supercooling.*

ABSTRACT

Sodium acetate trihydrate (SAT) is a preferred salt hydrate phase change material in thermal energy storage applications due to its high latent heat storage capacity. However, due to its supercooling behavior, it cannot give back the stored heat. In the study, one of the biggest disadvantages of SAT, the supercooling degrees, was determined. In order to improve the thermal performances of SAT, graphene oxide (GO), graphene nanoplatelets (GNP) and hexagonal boron nitride (hBN) nanoparticles were added at certain ratios. A total of 11 different samples were prepared as pure SAT, SAT/01GO, SAT/025GO, SAT/05GO, SAT/1GO, SAT/025GO/025hBN, SAT/025GO/075hBN, SAT/05hBN, SAT/025GO/025GNP, SAT/025GO/075GNP and SAT/05GNP. The effect of nanoparticles on the supercooling degree and melting temperatures of SAT was investigated. For this purpose, the T-history method was used in the study. In the T-history method, it is a very useful method for large-scale industrial applications since the behavior of PCMs in real conditions is determined. The temperatures of the samples were recorded by heating and cooling under certain conditions. The cooling process was applied under two different conditions as fast and slow cooling. Melting temperature ranges were obtained from the temperature data at the time of heating. The supercooling degrees of the samples were determined and compared from the temperature changes obtained during the fast and slow cooling process.

Doi: 10.24012/dumf.1578017

* Sorumlu Yazar

Giriş

Gizli ısı depolama, FDM'lerin katıdan sıvıya veya tam tersi yönde faz değişimine uğraması sırasında ısı depolaması veya salmasıdır. Katı haldeki FDM'ler erime sıcaklığının çok üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldıklarında eriyerek sıvı hale gelirler ve bu aşamada enerjiyi depolarlar. Sıvı haldeki FDM'nin sıcaklığı erime sıcaklığının altına düştüğünde, katı hale geçerek depoladığı enerjiyi geri verir. FDM'ler küçük miktarda sıcaklık farkıyla bile büyük miktarda enerjinin depolanmasını ve sisteme geri verilmesini sağlayan, termal enerji depolama sistemlerinin en önemli malzemeleridir [1],[2]. Faz değişim malzemesinin depoladığı gizli ısı miktarı aşağıdaki Denklem 1 ve 2 kullanılarak hesaplanmaktadır [3].

$$Q_t = \int_{T_b}^{T_e} m_{FDM} \times c_p \times dT + m_{FDM} \times a_e \times \Delta h_{m,FDM} + \int_{T_e}^{T_s} m_{FDM} \times c_p \times dT \quad (1)$$

$$Q_t = m_{FDM} \times [c_{katı,FDM} \times (T_e - T_b) + a_{e,FDM} \times \Delta h_{m,FDM} + c_{sıvı,FDM} \times (T_s - T_e)] \quad (2)$$

PCM'in depoladığı toplam ısı miktarı; Q_t (J), başlangıç, erime ve son sıcaklık; T_b , T_e ve T_s (°C), kullanılan FDM'nin kütlesi; m_{FDM} (kg), özgül ısı; c_p (J/kgK), gizli füzyon ısı; $\Delta h_{m,FDM}$ (J/kg), eriyik fraksiyonu; a_e , FDM'nin başlangıç ve erime sıcaklığı arasındaki özgül ısı; $c_{katı,FDM}$ (J/kgK), FDM'nin erime ve son sıcaklığı arasındaki özgül ısı; $c_{sıvı,FDM}$ (J/kgK).

Tuz hidrat FDM'ler düşük maliyetleri, yüksek gizli ısı kapasiteleri ve uygun erime sıcaklıkları gibi eşsiz termal özellikleri ile enerji depolama uygulamalarında çok fazla tercih edilmektedir [4]. Fakat, tuz hidratların düşük termal iletkenlik, supercooling (aşırı soğuma) eğilimleri, birçok termal döngüden (erime-katılaşma) sonra faz ayrılmasına uğramaları ve termal kararsızlık gibi sorunları vardır [1]. Supercooling, sıvı haldeki FDM'nin faz değişim sıcaklığının çok altındaki sıcaklıklara soğutulmasına rağmen katılaşmaması ve sıvı halde kalması durumudur. Bu durum FDM'nin, faz değişim sıcaklığında gerekli enerjiyi depolayamamasına, depoladığı enerjiyi geri verememesine ve bu süreçlerin gecikmesine neden olmaktadır. Bu şekilde FDM, kullanım amacını yitirmektedir. Ayrıca tuz hidratlar, kristalleşme anında faz ayrımına uğradıkları için tamamen faz değiştiremezler. Bu da performanslarının ve termal iletkenliklerinin azalmasına neden olur. Bu dezavantajlar büyük ölçekli uygulamalarda sistemlerin verimliliğini düşürmekte ve tuz hidratların kullanımını kısıtlamaktadır [5].

Tuz hidrat FDM'ler arasında yaygın olarak kullanılanlardan biri de sodyum asetat trihidrat (SAT)'tır. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formülü ile ifade edilen ve 3 su molekülü içeren SAT, 58 °C erime sıcaklığı ve 265 kJ/kg gizli ısıya sahiptir [1],[6]. Katı halden sıvı hale faz değiştirirken önemli miktarda ısıyı emerek, daha sonra geri vermek üzere depolamaktadır. SAT, ısı depolama kapasitesi yüksek, çevre dostu, düşük maliyetli ve uygun erime sıcaklığına sahip bir malzemedir. Fakat, SAT'ın supercooling etkisi çok yüksektir ve kristalleşme sırasında faz ayrılması sorunu yaşamaktadır [1]. SAT, supercooling'e uğradığı için depoladığı enerjiyi tamamen

geri veremez ve enerji depolama uygulamalarında kullanımları sınırlı hale gelir. Bu sorunları gidermek için nanoparçacık katkıları yapılmaktadır. Nanoparçacıklar, FDM içerisinde çekirdeklemeye yardımcı olarak kristalleşmeyi hızlandırır ve böylece supercooling ve faz ayrımı sorunlarını azaltırlar. Özellikle grafen bazlı grafen oksit (GO) ve grafen nanoplatelets (GNP) ile hegzagonal bor nitrür (hBN) gibi nanoparçacıklar faz geçişi anında FDM'nin homojen kalmasını sağlayarak faz ayrımını önler ve supercooling derecesini azaltırlar. Böylece enerji depolama sistemlerinin verimlerinin artmasına yardımcı olurlar.

T-history yöntemi (Temperature History Method) ilk olarak 1999 yılında Yinping ve Yi tarafından önerilmiştir [7]. T-history yöntemi, gizli ısı depolama uygulamalarında kullanılan FDM'lerin erime sıcaklığı, katılaşma sıcaklığı ve supercooling dereceleri gibi termodinamik özelliklerini belirlemek için kullanılmaktadır [8]. Bu özellikleri belirlemek için günümüzde en çok tercih edilen ve oldukça gelişmiş olan DTA (diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) yöntemleridir. Fakat, bu yöntemlerde numuneler 1-20 mg arasında çok küçük miktarlarda kullanılmaktadır. Bu cihazlarla belirlenen termodinamik özellikler pratik uygulamalarla uyumsuzdur [7],[9],[10]. T-history yöntemi'nde ise DSC'de kullanılan numunelerin yaklaşık 1000 katı kadar numune kullanılarak ölçüm yapılmaktadır [9]. Özellikle FDM'lerin en büyük sorunlarından biri olan supercooling derecesini belirlemede T-history yöntemi ile daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. Bu da endüstriyel uygulamalarda çok daha önemli bir konudur. T-history yöntemi'nde daha basit cihazlarla numunelerin zamanla sıcaklık değişimleri kaydedilerek faz değişiminin gerçekleştiği anlar gözlemlenmektedir [11],[12].

Rao ve ark., çalışmalarında DSC analizi ile elde edilen katılaşma sıcaklıklarının soğutma testi yöntemi ile elde edilenden farklı olabileceğini belirtmişlerdir. DSC analizinde kullanılan küçük miktarlardaki (miligram seviyesinde) malzeme ile aşırı soğuma derecesinin çok yüksek değerlerde olabileceğine değinmişlerdir [13]. Nagano ve ark., çalışmasında aşırı soğuma derecelerinin belirlenebilmesi için en az birkaç on gramlık malzemenin kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir [14]. Liu ve ark., SAT'a, termal performansını iyileştirmek amacıyla silisyum karbür (SC) ve bentonit ilave etmişlerdir. Elde ettikleri kompozit FDM'lerin termal kararlılıklarını ve termal enerji depolama performanslarını incelemişlerdir. Ayrıca ısıtılan numuneleri 20 °C sıcaklığındaki soğuk su banyosunda soğutarak ısı salma işlemi sırasındaki sıcaklıklarını kaydetmişlerdir. Sıcaklık verilerinden numunelerin aşırı soğutma derecelerini hesaplamışlardır. Saf SAT'ın aşırı soğuma derecesini 33.18 °C olarak, diğer kompozit FDM'lerin ise saf SAT'tan daha düşük olduğunu bulmuşlardır [15]. Rolka ve ark., üç farklı orta derecedeki erime sıcaklığına sahip faz değişim malzemelerinin termodinamik özelliklerini belirlemek için T-history yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada FDM olarak OM65 (65-68 °C), OM55 (54-57 °C) ve RT55 (54-57 °C) kullanılmıştır. Ayrıca FDM'lerin termal iletkenliklerini Poensgen boru aparatını kullanarak belirlemişlerdir. T-history yönteminde kullanılan örnekler yaklaşık olarak 1-2 gram arasındadır. Örneklerin erime ve katılaşma

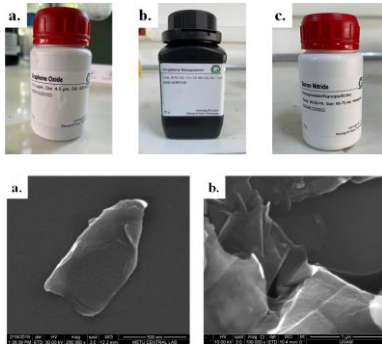
sıcaklıklarının, üretici firmanın verdiği değer ve analiz laboratuvarında elde edilen analiz sertifikasında belirtilen değerlerden daha farklı olduğunu bulmuşlardır [9]. Xu ve ark., SAT'ın termal özelliklerini T-history yöntemi ile gizli ısı depolama sistemi olmak üzere iki farklı yöntemle araştırmışlardır. Büyük ölçekli uygulamalarda performansı garantilemek için bu tür yöntemlerin FDM'lere uygulanması gerektiğinin önemini belirtmişlerdir [10]. Wang ve ark., SAT' ağırlıkça %1.5 disodyum hidrojen fosfat dodekahidrat ekleyerek aşırı soğuma derecesini 2.3 °C'ye kadar düşürmüşlerdir [16].

Daha önce yapmış olduğum çalışmada, SAT ve kompozitlerinin (Saf SAT, SAT/01GO, SAT/025GO, SAT/05GO, SAT/1GO, SAT/025GO/025hBN, SAT/025GO/075hBN, SAT/05hBN, SAT/025GO/025GNP, SAT/025GO/075GNP ve SAT/05GNP) termal özelliklerini inceleyerek sıcak içecekleri daha uzun süre sıcak tutabilecek yeni bir termos tasarımı yaparak bu numunelerin uygulaması yapılmıştır [17]. Önceki çalışmada SAT ve kompozitlerinin termofiziksel özellikleri DSC yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada ise, aynı kütle oranlarındaki numunelerden 10'ar gramlık numuneler hazırlanarak T-history yöntemi uygulanmıştır. T-history yönteminde, daha büyük numuneler kullanıldığı için geniş ölçekli ve pratik uygulamalarda bu malzemelerin gerçek davranışları daha ayrıntılı bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu yöntemle, her bir numunenin erime sıcaklık aralıkları ve supercooling dereceleri belirlenmiştir. Bu özelliklerin doğru bir şekilde tespit edilmesi enerji depolama sistemlerinin performansı açısından kritik öneme sahiptir.

Materyal ve Metot

Malzemeler

Nanoparçacık olarak kullanılan grafen oksit (GO, %99.8 saflıkta, 2-5 katmanlı, 4.5 µm çapında, 420 m²/g yüzey alanında), grafen nanoplatelet (GNP, %99.9 saflıkta, 3 nm kalınlığında, 1.5 µm çapında, 800 m²/g yüzey alanında) ve hekzagonal bor nitür (hBN, ≥%99.85 saflıkta, 65-75 nm çapında, 2.3 g/cm³ yoğunluğunda) Nanografi Nano Teknoloji firmasından satın alınmıştır (Şekil 1). Faz değişim malzemesi olarak kullanılan sodyum asetat trihidrat (SAT, CH₃COONa·3H₂O, erime sıcaklığı 58 °C, ≥%99.5 saflıkta) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan nanoparçacıklar ve SEM resimleri; **a.** Grafen Oksit (GO), **b.** Grafen Nanoplatelet (GNP) ve **c.** Hexagonal Bor Nitür (hBN) [18],[19].

T-history metodu

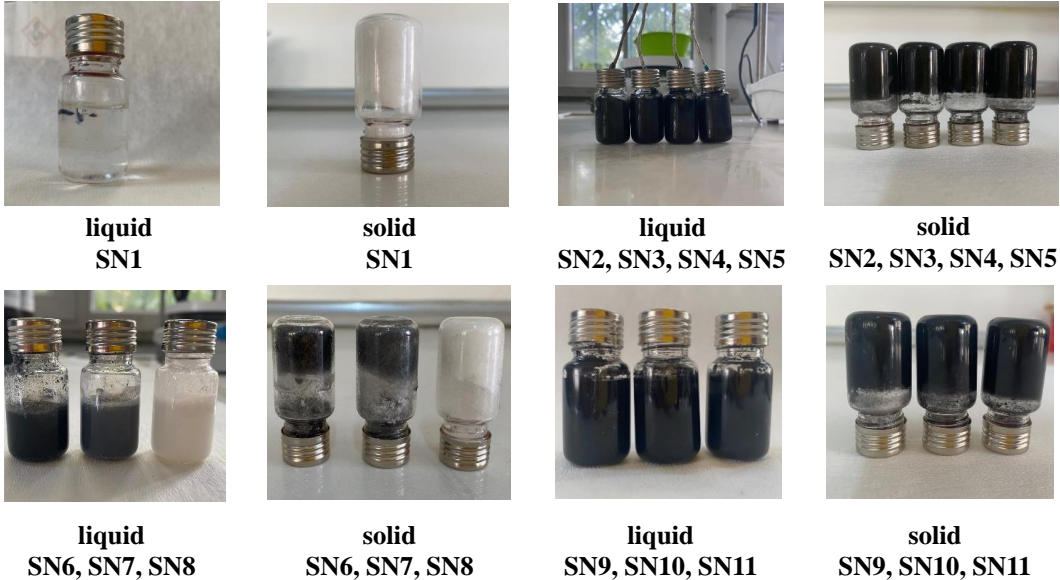
FDM'nin supercooling (aşırı soğuma) derecesi erime sıcaklığı ile katılma sıcaklığı arasındaki farka eşittir [20]. T-history yönteminde malzemelerin zamanla sıcaklık değişimleri kaydedilir. Öncelikle malzemeler, erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklığa ısıtılır, daha sonra kontrollü şekilde soğutulur [2],[9],[21]. Malzemeler ısınma aşamasında dışarıdan ısı olarak sıcaklıklarını artırır, erime sıcaklığına geldiği anda sıcaklıkları sabit kalır ve erime işlemi tamamlandığında tekrardan sıcaklıkları yükselir. Sıcaklığın sabit kaldığı zaman aralığı malzemenin erime sıcaklık aralığını verir. Soğutma aşamasında da malzemenin sıcaklığı hızla azalır, faz değişim sıcaklığına geldiği anda sıcaklığı sabit kalır ve depoladığı ısıyı geri verir, daha sonra sıcaklığı tekrardan azalmaya başlar. Soğutma grafiğinde sıcaklığın sabit kaldığı aralık malzemenin katılma sıcaklığını verir.

Nanoparçacık katkılı kompozit faz değişim malzemelerinin hazırlanması

Deneylerde kullanılmak üzere her numuneden 10 gram hazırlanmıştır. Saf SAT ve farklı nanoparçacıklar ile geliştirilmiş SAT numunelerinin içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. Numunelerin tartımı ±0.1 mg hassasiyete sahip Denver TP Serisi TP-214 marka elektronik hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Tablo 1'deki içeriklere göre hazırlanan SAT ve nanoparçacık numuneleri cam test tüplerine bırakılmış ve numaralandırılmıştır. Cam test tüplerinin içerisine manyetik balıklar atılarak ağızları sıkıca kapatılmış ve cam beher içindeki yağ banyosuna yerleştirilmiştir. Nanoparçacıkların SAT içerisinde homojen dağılımını sağlamak için Heidolph MR Hei-Tec Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı kullanılmıştır. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı 20-300 °C sıcaklık aralığına, 100-1400 rpm hız ayarına ve ±%2 hassasiyete sahiptir. Cam beher içerisindeki numuneler öncelikle 90 °C sıcaklık ve 900 rpm hıza ayarlanmış ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Numuneler tamamen eriyince karıştırıcı 1400 rpm hıza ayarlanarak 60 dakika boyunca hızlıca karıştırma işlemi uygulanmış ve homojen karışımlar elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin tümü Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 3'te ise numunelerin sıvı ve katı halleri gösterilmiştir.

Tablo 1. Nanoparçacık katkılı sodyum asetat trihidrat (SAT) faz değişim malzemesinin kütle oranları

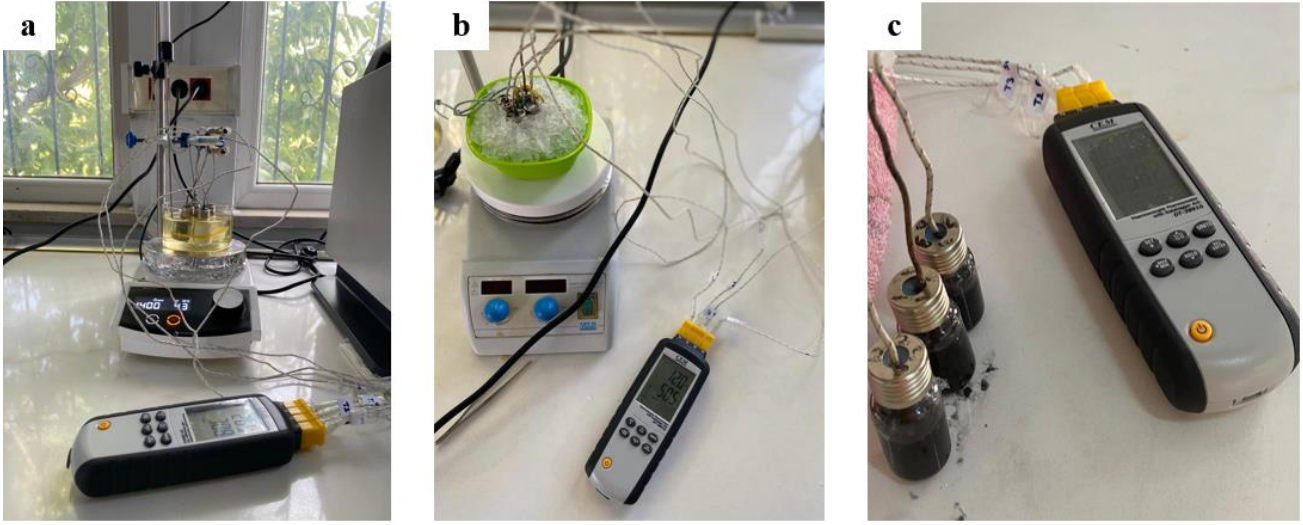
Numune No	Numune İsmi	İçeriği
SN1	Saf SAT	%100 SAT
SN2	SAT/01GO	%99.90 SAT + %0.1 GO
SN3	SAT/025GO	%99.75 SAT + %0.25 GO
SN4	SAT/05GO	%99.50 SAT + %0.50 GO
SN5	SAT/1GO	%99.00 SAT + %1 GO
SN6	SAT/025GO/025hBN	%99.50 SAT + %0.25 GO + %0.25 hBN
SN7	SAT/025GO/075hBN	%99.00 SAT + %0.25 GO + %0.75 hBN
SN8	SAT/05hBN	%99.50 SAT + %0.50 hBN
SN9	SAT/025GO/025GNP	%99.50 SAT + %0.25 GO + %0.25 GNP
SN10	SAT/025GO/075GNP	%99.00 SAT + %0.25 GO + %0.75 GNP
SN11	SAT/05GNP	%99.50 SAT + %0.50 GNP

**Şekil 2.** Supercooling deneyleri için hazırlanan numuneler**Şekil 3.** Saf SAT ve nanoparçacık ile geliştirilmiş SAT numunelerinin sıvı ve katı halleri. *SN1: Saf SAT, SN2: SAT/01GO, SN3: SAT/025GO, SN4: SAT/05GO, SN5: SAT/1GO, SN6: SAT/025GO/025hBN, SN7: SAT/025GO/075hBN, SN8: SAT/05hBN, SN9: SAT/025GO/025GNP, SN10: SAT/025GO/075GNP, SN11: SAT/05GNP.*

Deneysel yöntem

Deneysel çalışma için her bir FDM numunesinden (SN1–SN11) 10 gram hazırlanmıştır. Cam test tüplerine bırakılan FDM numunelerinin tam ortasına K tipi termokupl yerleştirilmiş ve hava alması engellenerek izole edilmiştir. Deneylerde kullanılan K-Tipi Termokupl 0-200 °C sıcaklık ölçümüne ve ± 0.5 °C hassasiyete sahiptir. Daha sonra termokupllar, -200 ile 1372 °C sıcaklık ölçüm aralığına ve ± 1 °C hassasiyete sahip CEM DT-3891G marka 4 kanallı Datalogger cihazına bağlanmıştır. Çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 6'da verilmiştir. Cam test tüplerindeki numuneler gruplara ayrılarak (GO'lu, GNP'li, hBN'li ve saf SAT) silindirik cam beher içindeki yağ banyosuna

birakılmıştır. Cam beher, 90 °C sıcaklığa ayarlanan ısıtıcı manyetik karıştırıcıya yerleştirilmiştir (Şekil 4-a). Isıtma işlemi ve sıcaklık kayıt işlemi eş zamanlı başlatılmıştır. Numunelerin sıcaklıkları 90 °C'yi gösterdiğinde ısıtma işlemi durdurulmuştur. Daha sonra ısınan numunelere ilk yöntem olan hızlı soğutma yöntemi uygulanmıştır [21]. Bunun için, 90 °C sıcaklığındaki numuneler yaklaşık 0 °C civarındaki buz dolu bir kaba aniden bırakılarak sıcaklıkları kaydedilmiştir (Şekil 4-b). Daha sonra tekrardan 90 °C sıcaklığa ısıtılan numunelere ikinci yöntem olan yavaş soğutma yöntemi uygulanmıştır. Yavaş soğutma yönteminde ise 90 °C sıcaklığındaki numuneler 20 °C civarındaki oda sıcaklığına bırakılmıştır (Şekil 4-c). Numunelerin yavaşça soğuma sırasındaki sıcaklıkları kaydedilmiştir.



Şekil 4. Isıtma (a), hızlı soğutma (b) ve yavaş soğutma (c) deney aparatı

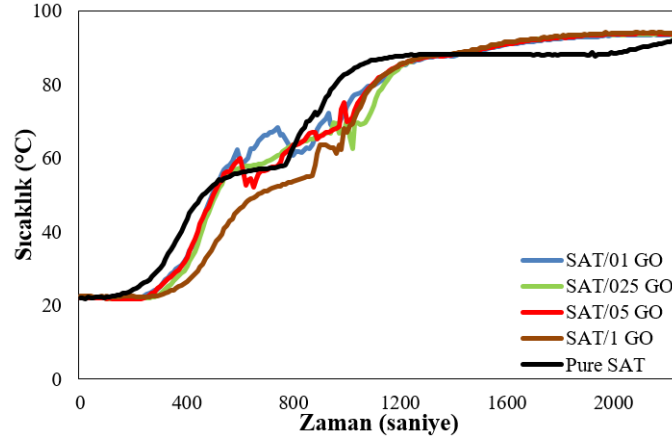
Bulgular ve Tartışma

Tuz hidrat FDM'lerin çoğunluğunda aşırı soğuma davranışı görülmektedir. Aşırı soğuma davranışı gösteren FDM'ler, faz değişim sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katılaşmaktadır. Bu durum, FDM içerisinde depolanan enerjinin istenen sıcaklıkta dışarı salınmasını engellemektedir. Bunu engellemek için saf SAT'a katkı maddesi olarak nanoparçacıklar eklenmiştir. Çalışmada, farklı oranlardaki katkı maddelerini içeren sodyum asetat trihidrat (SAT) bazlı faz değişim malzemelerinin ısınma, yavaş soğutma ve hızlı soğutma davranışları T-history yöntemi ile incelenmiştir. Nanoparçacıklar hem ayrı ayrı (GO, GNP, hBN) hem de hibrit şekilde (GO-hBN, GO-GNP) sodyum asetat trihidrat FDM'sine katkı maddesi olarak ilave edilmiştir. T-history yöntemi ile elde edilen zamana göre sıcaklık değişimleri, numunelerin termal özelliklerini ve soğutma hızına (yavaş ve hızlı) verdikleri tepkileri ortaya koymaktadır. Isıtma, yavaş soğutma ve hızlı soğutma süreçleri karşılaştırılarak nanoparçacıkların ve soğutma hızının SAT'ın supercooling davranışı ve termal stabilitesi üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. GO'lu, GNP'li ve hBN'li numunelerin sıcaklık değişimleri her grup için aynı anda ölçülmüştür. Numunelerin erime ve katılaşma döngüleri için 3 tekrar yapılmıştır. Isıtma ve hızlı soğutma deneyinde 10 saniye aralıklarla, yavaş soğutma deneyinde ise 1 dakika aralıklarla sıcaklıklar kaydedilmiştir.

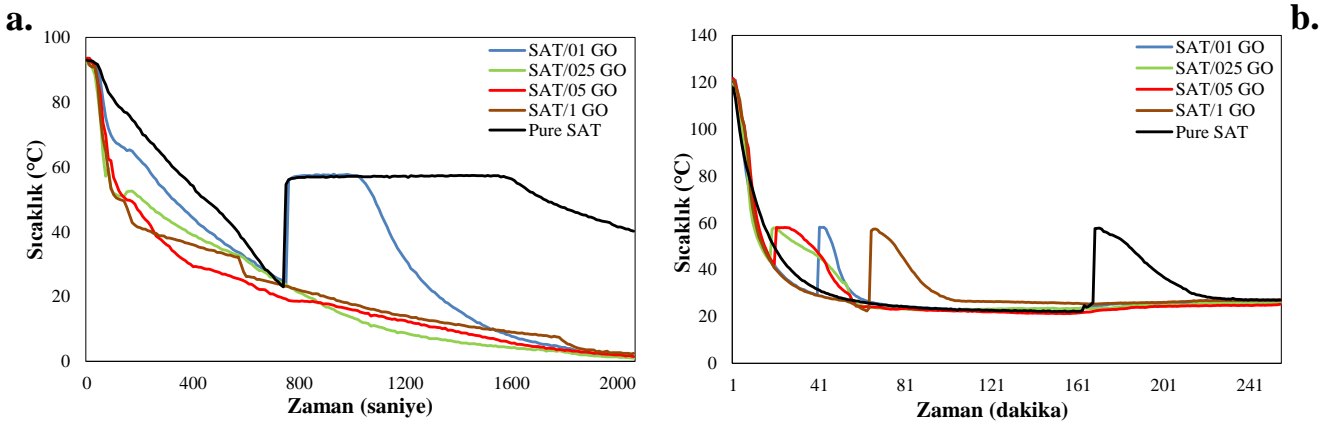
Saf SAT ve farklı oranlarda GO ile zenginleştirilmiş numunelerin ısınma ve soğuma davranışları sırasıyla Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Şekillerde farklı GO oranlarının SAT'ın termal davranışı üzerindeki etkileri gözlemlenmektedir. Yaklaşık 20 °C civarındaki oda sıcaklığında bulunan numunelerin sıcaklıklarının artırılmasıyla Şekil 5'te görülen ısıtma eğrileri ortaya çıkmıştır. GO oranlarının artması, ısıtma eğrilerinde farklılıklara neden olmuştur. Saf SAT'ın erime sıcaklık aralığının 57.1-58 °C civarında olduğu belirlenmiştir. GO katkısı numunelerin erime sıcaklığında değişikliklere neden olmuştur. Düşük GO katkıları ile SAT'ın erime sıcaklık aralığı korunurken, %1 gibi yüksek GO içeren SAT numunesi daha geniş sıcaklık aralığında erime davranışı göstermiştir. Isınma grafiğinde görüldüğü gibi GO, SAT'ın termal iletkenliğini artırarak ısının daha hızlı iletilmesini sağlamıştır. GO oranının artmasıyla ısı transfer hızının arttığı ve dolayısıyla numune sıcaklığının da hızla arttığı görülmektedir. %0.1, 0.25 ve 0.5 gibi düşük GO içeren numunelerde faz geçişi sırasında sıcaklık eğrisi saf SAT'a benzer ve daha kontrollü iken, %1 GO katkısının olduğu numunenin faz geçişinde sapmalar olduğu açıktır. Bu da, yüksek GO oranının malzemenin yapısını etkilediğini ve homojen dağılımı engellediğini göstermektedir. Bu nedenle de sıcaklık değişiminde dalgalanmaların oluşmasına ve sıcaklık kontrolünün zorlaşmasına yol açmıştır. Ayrıca, Şekil 5'te görüldüğü gibi %1 GO içeren numune 55.1 °C gibi

düşük sıcaklıklarda erimeye başlamış ve 58.2 °C'de erimeyi tamamlamıştır. Bu da, yüksek GO miktarının faz geçişinde kararsızlık oluşmasına neden olduğunu göstermektedir. Farklı oranlarda GO'nun kullanıldığı numunelerin hızlı ve yavaş soğutma işlemlerindeki zamana göre sıcaklık değişimi sırasıyla Şekil 6-a ve Şekil 6-b'de verilmiştir. Grafikler hızlı ve yavaş soğutmanın FDM'nin deşarjı üzerindeki etkisini göstermektedir. Soğuma grafiklerinde görüldüğü gibi, FDM katılaşmaya başladığı anda sıcaklığını aniden yükseltir. Bir noktaya kadar artan sıcaklık daha sonra tekrar düşmeye başlar ve katı faz elde edilir [11]. Hızlı soğuma grafiğinde, GO katılı numunelerin sıcaklıklarının aniden düştüğü, saf SAT'ın ise daha yavaş düştüğü görülmektedir. SAT/01 GO, SAT/025 GO, SAT/05 GO, SAT/1 GO ve saf SAT numunelerinin sıcaklıklarının yaklaşık olarak 58 °C sıcaklığa düşme süreleri sırasıyla 240 sn, 70 sn, 100 sn, 80 sn ve 340 sn'dir. Saf SAT hızlı soğuma sırasında 740. sn'de sıcaklığını 23 °C'ye kadar düşürmüştür ve aşırı soğumaya uğrayarak faz değişimi gerçekleşmemiştir. Daha sonra katılaşma işlemi başlamış ve sıcaklığını aniden 57.4 °C'ye kadar arttırmıştır. Yaklaşık olarak 1600 saniyeye kadar bu sıcaklıklarda kalmış ve tamamen katılaşmıştır. Tamamen

katılaştıktan sonra sıcaklığı düşmeye devam etmiştir. Şekil 6-a'da görüldüğü gibi %0.5 ve 1 GO katkıların olduğu numunelerde katılaşma gözlemlenmemiştir. SAT/01 GO, 750. sn'de sıcaklığını 24.1 °C'ye kadar düşürmüştür ve daha sonra katılaşmaya başlayarak sıcaklığını 57.8 °C'ye kadar arttırmıştır. SAT/025 GO ise 70. sn'de 57.1 °C'ye düşmüş ve aniden katılaşma işlemi başlayarak 59.7 °C'ye sıcaklığını arttırmıştır. Şekil 6-b'de verilen yavaş soğutma grafiğinde, bütün numunelerin supercooling etkisinin olduğu açıktır. Yavaş soğutma işleminde saf SAT'ın aşırı soğumaya uğrayarak sıcaklığını 22 °C'ye kadar düşürdüğü, daha sonra katılaşma işleminin başlamasıyla 57.7 °C'ye kadar sıcaklığını arttırdığı gözlemlenmektedir. Yavaş soğutma sırasında en düşük supercooling derecesi %0.25 GO katkısı ile SAT/025 GO numunesinde elde edilmiştir. Düşük GO oranları malzemenin kristalleşmesini teşvik ederek, supercooling etkisini saf SAT'a göre azaltmıştır. Fakat %1 GO malzemenin kristalleşmesini olumsuz etkileyerek supercoolingini arttırmıştır. Yavaş soğutma işlemi malzemelerin supercooling etkisini azaltırken, hızlı soğuma arttırmış hatta bazı malzemelerin kristalleşmeye başlamasını da önlemiştir.



Şekil 5. SAT ve GO kompozitlerinin ısıtma eğrileri



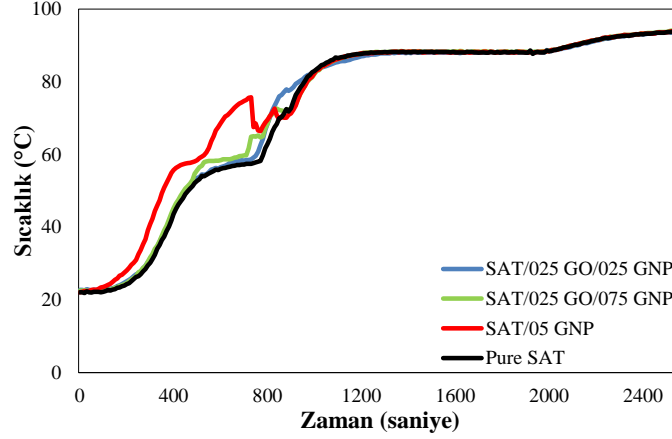
Şekil 6. SAT ve GO kompozitlerinin hızlı soğutma (a) ve yavaş soğutma (b) eğrileri

GO ve GNP katılı SAT kompozitlerinin ısınma, hızlı soğutma ve yavaş soğutma işlemlerindeki zamana göre sıcaklık değişimleri sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 7'de görüldüğü gibi, yalnız %0.5 GNP katkısı SAT'ın erime sıcaklık aralığını genişletmiştir. Ayrıca faz geçişini kararsızlaştırmıştır. GO ve GNP kombinasyonu

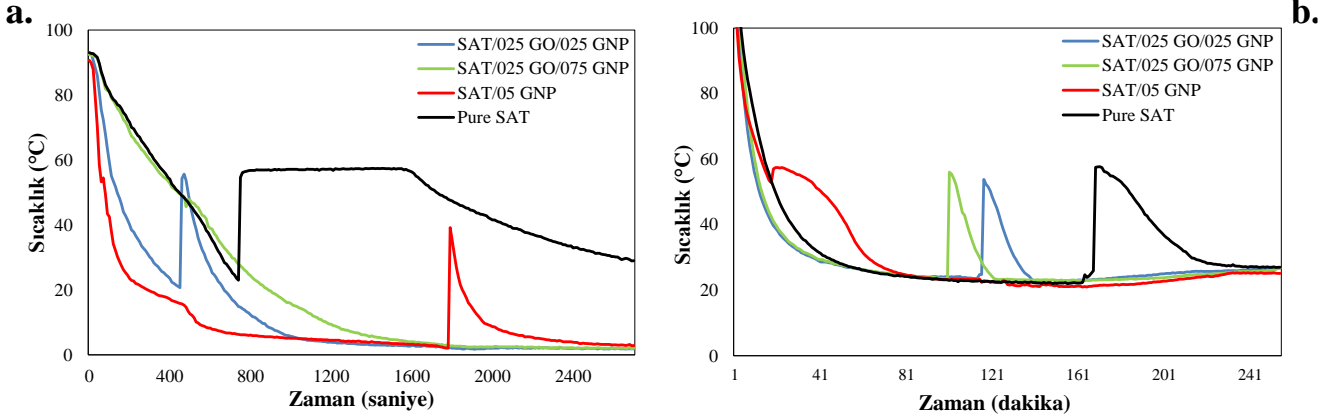
ise SAT'ın, daha düzgün bir faz geçiş davranışı sergilemesini sağlamıştır. Fakat GNP miktarının artmasıyla SAT'ın termal stabilitesinin azaldığı açıktır. Şekil 8-a'da kompozit FDM'lerin hızlı soğuma işlemi sırasındaki sıcaklık değişimleri verilmiştir. SAT/025 GO/025 GNP, SAT/025 GO/075 GNP, SAT/05 GNP ve saf SAT'ın hızlı soğuma

işlemi sırasında 58 °C sıcaklığa düşme süreleri sırasıyla 100 sn, 320 sn, 50 sn ve 340 sn'dir. Hızlı soğutma işleminde supercooling etkisi en düşük SAT/025 GO/075 GNP, en yüksek SAT/05 GNP numunesinde görülmüştür. Yavaş soğutma eğrisinde ise en düşük supercooling etkisi SAT/05

GNP'de, en yüksek SAT/025 GO/075 GNP'de görülmüştür (Şekil 8-b). Hızlı ve yavaş soğutma eğrilerinden de anlaşıldığı üzere soğutma işleminin uygulama şekli, supercooling derecesi ve FDM'nin kristalleşmesi üzerinde çok fazla etkiye sahiptir.



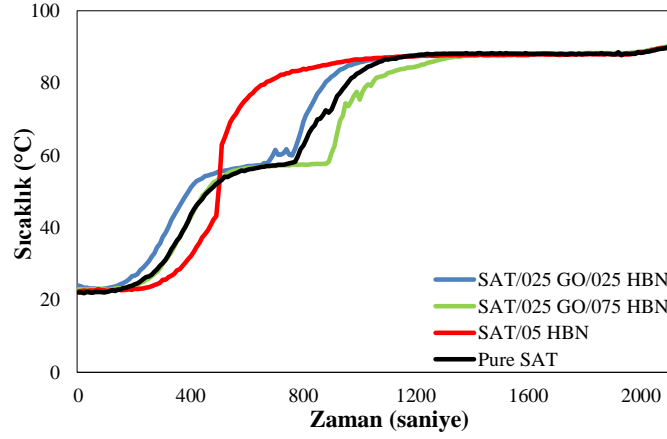
Şekil 7. SAT, GO ve GNP kompozitlerinin ısıtma eğrileri



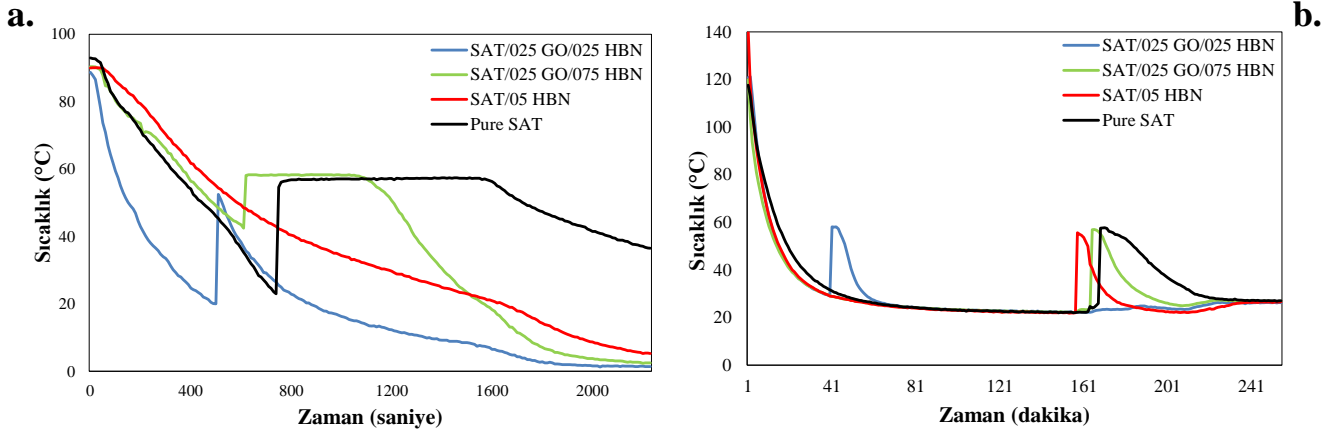
Şekil 8. SAT, GO ve GNP kompozitlerinin hızlı soğutma (a) ve yavaş soğutma (b) eğrileri

Şekil 9 ve Şekil 10'da SAT, GO ve hBN kompozit FDM'lerinin ısınma, hızlı ve yavaş soğutma anındaki sıcaklık değişimleri verilmiştir. Yalnız %0.5 hBN katkısı (SAT/05 hBN) SAT'ın erime sıcaklığını çok fazla etkilemiş ve 42 °C'lere kadar düşürmüştür. Fakat GO ve hBN'nin birlikte kombine edilmesi SAT'ın erime sıcaklığını değiştirmemiştir. Şekil 9'da görüldüğü gibi SAT/05 hBN numunesinin erime davranışında kararsızlık meydana gelmiştir. GO ve hBN kombinasyonu SAT'ın daha düzgün bir faz geçiş davranışı sergilemesini sağlamıştır. SAT/025

GO/025 hBN, SAT/025 GO/075 hBN, SAT/05 hBN ve saf SAT'ın hızlı soğutma işlemi sırasında 58 °C sıcaklığa düşme süreleri sırasıyla 110 sn, 380 sn, 550 sn ve 340 sn'dir (Şekil 10-a). Hızlı soğutma işleminde, yalnız %0.5 hBN katkısının olduğu SAT numunesinde katılaşma olmamış ve supercoolinge uğramıştır. Şekil 10-a'da, saf SAT'a göre en düşük supercooling etkisi SAT/025 GO/075 hBN'de görülmüştür. Şekil 10-b'deki yavaş soğutma eğrisinde, bütün numunelerin supercooling etkisi gösterdiği anlaşılmaktadır. En erken supercoolinge uğrayan ve en düşük etkiyi gösteren SAT/025 GO/025 hBN numunesi olmuştur.



Şekil 9. SAT, GO ve hBN kompozitlerinin ısıtma eğrileri



Şekil 10. SAT, GO ve hBN kompozitlerinin hızlı soğutma (a) ve yavaş soğutma (b) eğrileri

Isınma ve soğuma grafikleri verilen kompozit FDM'lerin, erime sıcaklık aralıkları Tablo 2'de verilmiştir. Nanoparçacığın türü ve oranına göre erime sıcaklık aralığının değiştiği görülmektedir. %0.1 ve %0.25 gibi düşük GO katkısı saf SAT'ın erime sıcaklık aralığını çok fazla değiştirmezken, yüksek GO katkısı SAT'ın kristalleşmesini etkileyerek erime sıcaklığını 55-56 °C'lere kadar düşürmüştür. SAT/025GO/025hBN ve SAT/025GO/075hBN numunelerinde görüldüğü gibi GO ve hBN kombinasyonu ile saf SAT'ın erimeye başladığı sıcaklık, 57.1 °C'de sabit tutulmuştur. Ayrıca GO ve hBN kombinasyonu ile erime sıcaklık aralığı daraltılmış ve termal stabilite sağlanmıştır. Fakat, yalnız ve %0.5 gibi yüksek oranlı hBN katkısı ile erime sıcaklığında çok fazla düşüş meydana gelmiştir. Bu da SAT'ın kimyasal yapısının bozulduğunu ve erimenin çok erken başladığını göstermektedir. GO ve GNP kombinasyonu ile en yüksek erime sıcaklığı elde edildiği görülmektedir. %0.5 GNP katkısının bulunduğu SAT/05GNP numunesinin erime sıcaklık aralığı saf SAT'a benzerdir. Bu durum, düşük oranlı GO ile GNP kombinasyonunun erime sıcaklığını daha kararlı bir aralıkta tutabildiğini göstermektedir.

Tablo 2. Saf SAT ve kompozitlerinin erime sıcaklık aralıkları

Numune No	Numune İsmi	Erime Sıcaklık Aralığı
SN1	Saf SAT	57.1 – 58.2 °C
SN2	SAT/01GO	57.6 – 58.7 °C
SN3	SAT/025GO	57.4 – 58.6 °C
SN4	SAT/05GO	56.6 – 57.8 °C
SN5	SAT/1GO	55.1 – 58.2 °C
SN6	SAT/025GO/025hBN	57.1 – 57.3 °C
SN7	SAT/025GO/075hBN	57.1 – 57.7 °C
SN8	SAT/05hBN	42.2 – 43.2 °C
SN9	SAT/025GO/025GNP	58.3 – 58.6 °C
SN10	SAT/025GO/075GNP	58.2 – 58.7 °C
SN11	SAT/05GNP	57.1 – 58.4 °C

FDM'lerin farklı koşullardaki soğuma deneylerinden elde edilen supercooling derecelerinin karşılaştırılması Tablo 3'te verilmiştir. Soğuma koşullarının farklılaşmasıyla supercooling derecelerinin değiştiği açıktır. Saf SAT'ın supercooling derecesi hızlı soğutma koşulunda 34.4 °C iken, yavaş soğutmada 35.7 °C olarak elde edilmiştir. Hızlı soğutma koşulunda, GO katkı oranının artmasıyla FDM'de kristalleşme başlamamış, aşırı soğumaya uğramış ve katılaşma görülmemiştir. Her iki soğutma koşulunda da en düşük supercooling derecesi %0.25 katkı oranıyla SAT/025GO'da elde edilmiştir. %0.5 hBN katkı oranına sahip SAT/05hBN'de katılaşma oluşmamıştır. Fakat GO ve hBN kombinasyonu ile her iki koşulda da saf SAT'a göre

daha düşük supercooling dereceleri elde edilmiştir. En düşük supercooling derecesi, hızlı soğutma koşulunda 2.3 °C ile SAT/025GO/075GNP numunesine, yavaş soğutma koşulunda ise 4.6 °C ile SAT/05GNP numune aittir. En

yüksek supercooling derecesi, hızlı soğutma koşulunda 37.1 °C ile SAT/05GNP, yavaş soğutma koşulunda 34.9 °C ile SAT/025GO/075hBN numunesine aittir.

Tablo 3. Saf SAT ve kompozitlerinin hızlı ve yavaş soğutma tekniği ile elde edilen aşırı soğuma dereceleri

Numune No	Numune İsmi	Supercooling Derecesi (hızlı soğutma)	Supercooling Derecesi (yavaş soğutma)
SN1	Saf SAT	34.4 °C	35.7 °C
SN2	SAT/01GO	33.7 °C	28.9 °C
SN3	SAT/025GO	2.6 °C	14.3 °C
SN4	SAT/05GO	Katılma gözlemlenmedi	15.7 °C
SN5	SAT/1GO	Katılma gözlemlenmedi	35.1 °C
SN6	SAT/025GO/025hBN	32.5 °C	28.9 °C
SN7	SAT/025GO/075hBN	15.9 °C	34.9 °C
SN8	SAT/05hBN	Katılma gözlemlenmedi	33.8 °C
SN9	SAT/025GO/025GNP	34.9 °C	30.3 °C
SN10	SAT/025GO/075GNP	2.3 °C	32.5 °C
SN11	SAT/05GNP	37.1 °C	4.6 °C

Sonuç

FDM'lerin enerji depolama uygulamalarında kullanılabilmesi için termal özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. DSC ve T-history yöntemi, termal özelliklerin belirlenmesinde en çok tercih edilen yöntemlerdir. DSC ölçümlerinde 1-20 mg gibi çok az miktarlarda numuneler kullanıldığı için elde edilen bilgiler pratik uygulamalarda kullanımı sınırlamaktadır. T-history yönteminde ise DSC ile aynı termofiziksel özellikler belirlenmekte olup gram seviyelerinde çok daha büyük numuneler kullanılmaktadır. Bu nedenle, pratik uygulamalar için T-history yöntemi daha doğru ve güvenilir sonuçlar vermektedir. Ayrıca bu yöntemde, DSC'deki gibi maliyetin yüksek olması, kullanılan malzeme miktarının sonuçları etkilemesi gibi kısıtlamalar da bulunmamaktadır. T-history yönteminde daha basit ve pratik laboratuvar cihazları kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, saf SAT ve farklı nanoparçacıklar ile geliştirilmiş SAT'ın pratik uygulamalarda kullanımı sırasında gerçek erime sıcaklık aralıkları ve supercooling dereceleri belirlenmiştir. Bu değerler *T-history metodu* kullanılarak elde edilmiştir. Numunelere hızlı ve yavaş olmak üzere iki farklı soğutma yöntemi uygulanmıştır. FDM'lerin soğutma koşullarının supercooling derecelerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen aşağıda sıralanmıştır.

- GO'nun düşük miktarda kullanılması malzemenin termal stabilitesini korurken, yüksek miktarları erime davranışında düzensizliklere ve erimenin daha erken başlamasına neden olmuştur. Bu durum, enerji depolama uygulamalarında malzemenin termal kararlılığının sağlanması ve daha homojen bir faz geçişinin oluşabilmesi için GO miktarının düşük oranlarda kullanılması gerektiğini göstermektedir.

- GO ve GNP kombinasyonu SAT'ın faz değişim sıcaklık aralığını daha dar tutarak termal kararlılık sağlamıştır. Fakat, yalnız GNP ilavesiyle bu aralık genişlemiş ve kararsızlık oluşmuştur.
- Supercooling derecesi ve termal stabilite üzerinde GNP tek başına çok fazla etkili olmazken, GO ve GNP nanoparçacıklarının birlikte kombine edilmesi SAT üzerinde çok olumlu etkiler oluşturmuştur.
- Yalnız yüksek oranda hBN ilavesi erime sıcaklığını, saf SAT'a göre çok fazla azaltmıştır. Fakat GO ve hBN kombinasyonu ile faz değişim sıcaklık aralığı daha dar tutulmuş ve saf SAT'a daha yakın erime sıcaklığı elde edilmiştir.
- Soğutma koşuluna göre supercooling dereceleri farklılaşmıştır.
- GO katkı oranının artmasıyla FDM'lerin kristal yapısı bozularak supercooling dereceleri olumsuz yönde etkilenmiştir.
- GO katkı oranları arasında, supercooling derecelerinde en fazla düşüş %0.25 katkı oranıyla SAT/025GO numunesinde elde edilmiştir.
- Yalnız %0.5 hBN katkısıyla supercooling derecesi olumsuz yönde etkilenmiştir. Hızlı soğutma koşulunda malzemenin katılmasını önlerken, yavaş soğutma koşulunda 33.8 °C ile yüksek supercooling derecesine neden olmuştur.
- En yüksek supercooling derecesi, hızlı soğutma koşulunda 37.1 °C ile SAT/05GNP, yavaş soğutma koşulunda 34.9 °C ile SAT/025GO/075hBN numunesine aittir.
- En düşük supercooling derecesi, hızlı soğutma koşulunda 2.3 °C ile SAT/025GO/075GNP numunesine, yavaş soğutma koşulunda ise 4.6 °C ile SAT/05GNP numune aittir.

Kaynaklar

- [1] A. Sharma, V. Tyagi, C. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 2, pp. 318-345, 2009.
- [2] M. Liu, W. Saman, F. Bruno, "Development of a novel refrigeration system for refrigerated trucks incorporating phase change material," *Applied Energy*, vol. 92, pp. 336-342, 2012.
- [3] B. Stutz, N. Le Pierres, F. Kuznik, K. Johannes, E. P. Del Barrio, J.P. Bedecarrats, S. Gibout, P. Marty, L. Zalewski, J. Soto, N. Mazet, R. Olives, J.J. Beziau, D.P. Minh, "Storage of thermal solar energy," *Comptes Rendus Physique*, vol. 18, no. 7-8, pp. 401-414, 2017.
- [4] W. Hua, X. Zhang, M. J. Muthoka, X. Han, "Preparation and performance analysis of modified sodium acetate trihydrate," *Materials*, vol. 11, no. 6, pp. 1016, 2018.
- [5] D. Zhou, C. Zhao, Y. Tian, "Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications," *Applied Energy*, vol. 92, pp. 593-605, 2012.
- [6] G. Zhou, Y. Xiang, "Experimental investigations on stable supercooling performance of sodium acetate trihydrate PCM for thermal storage," *Solar Energy*, vol. 155, pp. 1261-1272, 2017.
- [7] Z. Yinping, J. Yi, "A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials," *Measurement Science and Technology*, vol. 10, no. 3, pp. 201, 1999.
- [8] J. M. Marín, B. Zalba, L. F. Cabeza, H. Mehling, "Determination of enthalpy-temperature curves of phase change materials with the temperature-history method: improvement to temperature dependent properties," *Measurement science and technology*, vol. 14, no. 2, pp. 184, 2003.
- [9] P. Rolka, R. Kwidzinski, T. Przybylinski, A. Tomaszewski, "Thermal Characterization of Medium-Temperature Phase Change Materials (PCMs) for Thermal Energy Storage Using the T-History Method," *Materials*, vol. 14, no. 23, pp. 7371, 2020.
- [10] T. Xu, S. N. Gunasekara, J. N. Chiu, B. Palm, S. Sawalha, "Thermal behavior of a sodium acetate trihydrate-based PCM: T-history and full-scale tests," *Applied Energy*, vol. 261, pp. 114432, 2020.
- [11] H. Hong, S. K. Kim, Y. Kim, "Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials," *International Journal of Refrigeration*, vol. 27, no. 4, pp. 360-366, 2004.
- [12] J. H. Peck, J. J. Kim, C. Kang, H. Hong, "A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using T-history method," *International Journal of Refrigeration*, vol. 29, no. 7, pp. 1225-1232, 2006.
- [13] P. K. V. Rao, B. Raghu Kumar, A. Saiteja, N. S. V. Srikar, V. Sreenivasulu, D. Adithya Prakash, "Experimental investigation of thermal stability of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix using TGA-DSC analysis," *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, vol. 8, no. 3, pp. 161-168, 2018.
- [14] K. Nagano, K. Ogawa, T. Mochida, K. Hayashi, H. Ogoshi, "Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat," *Applied Thermal Engineering*, vol. 24, no. 2-3, pp. 221-232, 2004.
- [15] C. Liu, P. Hu, Z. Xu, X. Ma, Z. Rao, "Experimental investigation on thermal properties of sodium acetate trihydrate based phase change materials for thermal energy storage," *Thermochimica Acta*, vol. 674, pp. 28-35, 2019.
- [16] C. Wang, S. Wang, P. Liu, X. Cheng, Z. Wang, "Improvement of the Subcooling Problem of Sodium Acetate Trihydrate by a Combination of Stirring or Internal Electric Field and Nucleating Agent," *Journal of Thermal Science*, vol. 33, no. 6, pp. 2235-2244, 2024.
- [17] S. Kılıçkap Işık, "Optimizing thermal performance of sodium acetate trihydrate phase-change-materials through synergistic effects of binary graphene nanoadditives for prolonged hot beverage maintenance," *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 62, pp. 105187, 2024.
- [18] Grafen oksit, Nanografi, Türkiye, 2024. Available: <https://nanografi.com/popular-products/graphene-oxide-2-5-layer-dia-4-5-m-sa-420-m2-gr?value=1>
- [19] Grafen nanoplatelets, Nanografi, Türkiye, 2024. Available: <https://nanografi.com/graphene/graphene-nanoplatelet-purity-99-9-size-3-nm-s-a-800-m2-g-dia-1-5-m?value=1>
- [20] L. Wu, J. Li, H. Wang, Y. Zhang, S. Feng, Y. Guo, J. Zhao, X. Wang, L. Guo, "Experimental investigation on mechanism of latent heat reduction of sodium acetate trihydrate phase change materials," *Materials*, vol. 13, no. 3, 584, 2020.
- [21] S. Kılıçkap Işık, E. El, "Experimental investigation of distilled water production performance of conventional solar stills using $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ phase change material reinforced with $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and graphene-based nanoparticles," *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 62, pp. 105184, 2024.