



N-HEKZADEKAN/MONTMORİLLONİT KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MADDELERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Hatice Hande MERT^{1*}, Mehmet Selçuk MERT², Emine Hilal MERT³

¹ Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

² Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

³ Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*Enerji,
Isıl Enerji Depolama,
Faz Değiştiren Maddeler,
Mikrokapsülasyon,
Termal Analiz.*

Öz

Faz değiştiren maddeler (FDMler), ısı enerjisinin faz değişimi esnasında sabit sıcaklıkta gizli ısı olarak depolanmasına ve gerektiğinde ortama salınmasına izin veren önemli fonksiyonel malzemelerdir. Kimyasal bileşimine göre organik, inorganik ve ötektik olmak üzere sınıflandırılan faz değiştiren maddelerden organik faz değiştiren maddeler sınıfında yer alan parafinler, yüksek gizli ısı depolama kapasiteleri, iyi faz değişim performansları, ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla ısı enerji depolama uygulamalarında kullanım amacıyla oldukça dikkat çeken malzemelerdir. Ancak, bu malzemelerin faz değişimi esnasında gösterdikleri büyük hacim değişimi ve muhtemel sızdırma probleminden ötürü mikro ya da makro boyutta kapsülasyon işlemine gerek duyulmaktadır. Bunun yanı sıra, çeşitli yapıda nano dolgularla bu malzemelerin yapısal, kimyasal ve ısı olarak kararlılıklarının artırılması da mümkündür. Bu çalışmada, n-hekzadekan/modifiye montmorillonit kompozit faz değiştiren maddeler faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu amaçla, faz değiştiren madde olarak n-hekzadekan, farklı katkı oranlarında emülsiyon sistemine ilave edilen, yüzey modifiye montmorillonit (MMT) kili varlığında poli(stiren-ko-divinilbenzen) kopolimer kabuk içerisinde mikro boyutta kapsüllenmiştir. Hazırlanan mikrokapsüllerin ısı, morfolojik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Analiz sonuçları, elde edilen kompozit malzemelerin sahip oldukları ısı enerji depolama kapasiteleri ve uygun faz değişim sıcaklıkları yanında yüksek ısı kararlılıklarıyla düşük sıcaklıktaki (18-30°C) ısıtma ve soğutma sistemlerinde enerji depolanması amacıyla kullanılabilir potansiyel birer aday olduğunu göstermiştir.

PREPARATION OF N-HEXADECANE/MONTMORILLONITE COMPOSITE PHASE CHANGE MATERIALS AND DETERMINATION OF ITS PROPERTIES

Keywords

*Energy,
Thermal Energy Storage,
Phase Change Material,
Microencapsulation,
Thermal Analysis.*

Abstract

Phase change materials (PCMs) are important functional materials that allow heat to be stored as a latent heat at a constant temperature during phase change and to be released into the environment as when needed. Within phase change materials classified as organic, inorganic and eutectic according to the chemical composition, paraffins in the class of organic phase change materials are highly remarkable materials for use in thermal energy storage applications due to their high latent heat storage capacities, good phase change performance, and with possessed thermal and chemical stability. On the other hand, micro- or macro-sized encapsulation is required due to the large volume changes and possible leakage problems of these materials during phase change period. Furthermore, it is possible to increase the structural, chemical and thermal stability of these materials with nano fillers of various structures. In this study, n-hexadecane / modified montmorillonite composite phase change materials were prepared by phase inversion emulsification method. For this purpose, n-hexadecane as the phase change material was encapsulated in micro-size in the poly(styrene-co-divinylbenzene) copolymer shell

* İlgili yazar / Corresponding author: hndmert@yalova.edu.tr,+90-226-815-5397

in the presence of surface modified montmorillonite (MMT) clay, which was added to the emulsion system at different loading amounts. Thermal, morphological and structural properties of microcapsules were investigated. The results of the analysis showed that the obtained composite materials are the potential candidates for the storage of energy in heating and cooling systems operated at low temperature (18-30°C) on account of their thermal energy storage capacities and suitable phase change temperatures as well as their high thermal stability.

Alıntı / Cite

Mert, H.H., Mert, M.S., Mert, E.H., (2020). N-Hekzadekan/Montmorillonit Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8(1), 229-239.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

H. H. Mert, 0000-0003-0743-1981
M. S. Mert, 0000-0002-8646-0133
E. H. Mert, 0000-0003-4267-7469

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	01.02.2019
Revizyon Tarihi / Revision Date	29.05.2019
Kabul Tarihi / Accepted Date	04.10.2019
Yayın Tarihi / Published Date	20.03.2020

1. Giriş (Introduction)

Enerjinin korunumu, sürdürülebilirliği ve alternatif enerji kaynaklarının bulunması, son yıllarda sanayileşme ve nüfus artışıyla paralel olarak artan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için önem arz etmektedir. Bu konuda sürdürülen çalışmalar içerisinde yer alan yeni enerji depolama malzemelerinin tasarlanması ve özelliklerinin iyileştirilmesi son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Enerji depolama malzemelerinden olan faz değiştiren maddeler (FDMler), ısı enerjinin gizli ısı olarak depolanmasına ve gerektiğinde ortama salınmasına izin veren malzemelerdir (Mert vd., 2018; Mert vd., 2019a, Mert vd., 2019b). Bu malzemeler erime periyodu esnasında ısı enerjisini depolarken, kristallenme periyodu esnasında tuttukları ısının ortama salınmasını sağlarlar. FDMler sahip oldukları enerji depolama kapasitesi ve faz geçiş sıcaklıklarına göre oldukça geniş uygulama alanı bulmaktadır (binalarda ısı konforun sağlanması, ısı düzenlemeli tekstil ürünleri, güneş enerjili sistemler, klima sistemleri, yalıtım malzemeleri vb.) (Alkan vd., 2011; Sarı vd., 2014a).

Faz değişim özelliği gösteren birçok malzeme bulunmaktadır. Bu malzemeler organik, inorganik ve ötektik olmak üzere genel olarak üç gruba ayrılmaktadır (Mert vd., 2018). Parafinler, organik FDM grubunda yer alan yüksek ısı depolama kapasitesi, kimyasal ve ısı kararlılığına sahip malzemelerdir. Bu malzemeler enerji depolama sistemlerinde uygun faz geçiş sıcaklıklarına sahip olmaları, düşük maliyetleri ve zararlı olmamaları sebebiyle sıklıkla tercih edilmelerine rağmen (Sarı vd., 2014b; Konuklu vd., 2015), ısı iletkenliklerinin düşük olması, kolay tutuşabilirlikleri ve faz geçişi esnasında görülen büyük hacim değişimleri gibi dezavantajlara da sahiptir (Zhao ve Wu, 2011; Zhou ve Zhao, 2011; Zhao ve Zhang, 2011). Son yıllarda yapılan çalışmalar, faz değişim periyodu süresince görülebilen sızdırma sorunu, hacim değişikliği ve düşük ısı iletkenlik gibi dezavantajların giderilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu malzemelerin makro, mikro ya da nano boyutta kapsüle edilmesiyle sızdırmanın önlenmesi, mevcut hacminin korunması, dış çevreyle olan etkileşiminin önlenmesi ve ısı aktarım yüzeyinin artırılması mümkün olmaktadır (Alkan vd., 2011; Zhao ve Zhang, 2011; Alkan vd., 2009; Özönur vd. 2006; Peng vd., 2017; Sami ve Etasami; 2017).

Polimerler FDMlerin kapsülasyon işlemi sıklıkla kullanılan maddelerdir. Bugüne kadar FDM olarak seçilen parafinlerin mikro ya da nano boyutta kapsüllenmelerinde üre-formaldehit (Lee vd., 2007), melamin-formaldehit (Alic vd., 2012), stiren-divinilbenzen (Hawlder vd., 2003), poli(metil metakrilat) (Alkan vd., 2011; Alkan vd., 2009; Ma vd., 2010; Sarı vd., 2009; Sarı vd., 2010) poli(butil metakrilat) (Yang vd., 2003), stiren-metil metakrilat kopolimeri (Sanchez-Silva vd., 2010), polistiren (Sarı vd., 2014a; Yang vd., 2003; Park vd., 2005; Sanchez vd., 2007; Sanchez vd., 2011; Borreguero vd., 2010; Konuklu ve Paksoy, 2017) tercih edilmiştir. Enkapsülasyonda tercih edilen polimerlerden biri olan polistiren düşük maliyetli, kolay işlenebilen ve ısı yalıtım özelliğine sahip bir termoplastik malzeme olarak ön plana çıkmaktadır (Sarı vd., 2014a).

N-hekzadekan (HD), faz değişim özelliği gösteren, C₁₆H₃₄ formülüne sahip, uzun zincirli, düşük sıcaklıkta çalışan enerji depolama sistemleri için uygun bir parafindir. Literatürde HD'nin FDM olarak kullanıldığı farklı çalışmalar mevcuttur. Alay vd. (2009), ısı enerjisi depolama amacıyla poli(etil akrilat) kabukla üç farklı çapraz bağlayıcı varlığında (alil metakrilat, etilen glikol dimetakrilat, glisidil metakrilat) kapsüle edilmiş hekzadekan içeren mikrokapsüller hazırlamışlar ve üretilen mikrokapsülleri FT-IR, SEM ve DSC yöntemi ile karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, etilen glikol dimetakrilat ve glisidil metakrilat çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edilen mikrokapsüllerin daha yüksek ısı depolama kapasitesine sahip olduklarını ve tekstil ürünleri için uygun olabileceğini belirlemişlerdir. Bir başka çalışmada, Lashgari vd. (2017), kabuk esnekliğinin kapsülasyon veriminde ve mikrokapsüllerin ısı performansında yapacağı değişimi görmek amacıyla süspanسیون polimerizasyonu yöntemiyle poli(metil metakrilat) ve poli(butil akrilat-ko-metil metakrilat) kabuk ile kapsüllenmiş hekzadekan

içeren mikrokapsüller hazırlamışlardır. Uygun kapsülasyon verimi, iyi termal özellikler ve esnek kabuk özelliği poli(butil akrilat-ko-metil metakrilat) kabuktaki butil akrilat içeriği ağırlıkça %25'in altında olduğunda elde edilmiştir. Fang vd. (2010), ısı enerji depolama malzemesi olarak alev geciktirici özelliği olan ve ısı olarak kararlı n-hekzadekan/silikon dioksit kompozitleri sol-jel yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırladıkları kompozitlere genişmiş grafit ekleyerek kompozitlerin termal kararlılıklarını arttırmışlardır. Kim vd. (2014) FDM olarak hekzadekanı grafitte emdirmek suretiyle enerji depolama malzemeleri hazırlamışlar ve bunları bina yapı ürünlerindeki performanslarını değerlendirmek amacıyla sıva malzemesine entegre etmişlerdir. Ardından, elde edilen bina yapı malzemesinin ısı performansını sayısal olarak ölçmüş ve bu malzemeyle kaplı duvarlardaki sıcaklık değişimlerinde azalma ve iç konfor sıcaklığında ise düzelme olduğunu saptamışlardır. Bir başka çalışmada araştırmacılar hekzadekanı kapsüllemek için biyoyakıt üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkan ve yüksek derecede karbon içeren pirinç çeltiği kalıntısını kullanmışlar ve biyokütle temelli malzemelerin ısı enerjisinin geri kazanımı ve depolanması uygulamalarında kullanabilme potansiyelini ortaya koymuşlardır (Gondora vd., 2016). Konuklu vd. (2015) çeşitli alkanları (tetradekan, pentadekan, hekzadekan ve heptadekan) içeren poli(stiren-ko-etil akrilat) kabuklu nanokapsüller hazırlamışlar ve çekirdek/kabuk kütle oranının nanokapsüllerin faz değişim özelliklerinde yapacağı etkiyi araştırmışlardır. Buna göre en iyi çekirdek/kabuk oranı 3:1 olarak belirlenmiştir. Gao vd. (2010), hekzadekan mikrokapsülleri hazırlamada poliüre-melamin formaldehit reçineyi kabuk olarak kullanmışlardır. Hazırlanan mikrokapsüller sadece poliüre kabukla hazırlananlara kıyasla daha iyi ısı kararlılık ve performans göstermiştir. Sarier ve Önder. (2007), FDM özelliği olan n-hekzadekan ve n-oktadekanı poliüretan köpüklerin yapısına katmış ve tasarlanan bu poliüretan köpüklerin sıcaklık dalgalanmalarına karşı termal yalıtım malzemesi olarak görev yapabileceğini rapor etmişlerdir.

Parafin esaslı FDMlerin, düşük ısı iletkenlik ve faz geçişi esnasında sızdırma gibi bazı dezavantajları söz konusu olmakla birlikte enkapsülasyonla ve çeşitli nanokatıkların yapıya dahil edilmesiyle yapısal, kimyasal ve ısı olarak kararlılıklarının iyileştirilmesi mümkün olmaktadır. Literatürde iyi ısı iletkenliğe sahip metal parçacıklar, metal oksitler, karbon nanotüpler, karbon fiber, grafit, grafen gibi nano boyuttaki katı parçacıkların ilavesi ile faz değişim maddelerinin ısı özelliklerinin iyileştirildiği çalışmalar bulunmaktadır (Liu vd., 2016). Bu nano parçacıkların dışında kil mineralleri de sahip oldukları makul ısı iletkenlik ve yüksek adsorplama özellikleriyle FDMlerin ısı özelliklerinin geliştirilmesinde tercih edilmektedir. Kaolin, diatomit, sepiolit, montmorillonit, perlit, SiO₂, attapulgit, vermikulit ve uçucu kül gibi kil mineralleri, sahip oldukları yüksek spesifik yüzey alanı ve mükemmel gözenekli yapılarıyla kullanıldıkları yapılarda FDMlerin akma ve sızıntı problemini çözmektedir (Lv vd., 2017).

Montmorillonit (MMT), düzenli istiflenmiş yapıda, tetrahedral iki katman arasında bir oktahedral tabakadan meydana gelen ve bir tabakasının kalınlığı ortalama 1 nm olan simektik grubuna ait bir kildir (Alexandre ve Dubois, 2000). Hidrofilik özelliğe sahip birbirine çok yakın olan kil tabakaları, hidrofilik ve organofilik gruplara sahip ajanlarla modifiye edilerek kompozit malzeme hazırlamada kullanılmaktadır. İyon değiştirme işlemiyle gerçekleşen modifikasyon sonucu kil tabakaları arasındaki mesafe genişleyerek kilin organik matrisle uyumlaştırılması sağlanmaktadır. Literatürde MMT kili temelli kompozit faz değişim maddelerinin hazırlanması konusunda farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerde, MMT kili taşıyıcı olarak kullanılmakta ve modifikasyon sonrası tabakalar arası mesafenin artmasıyla faz değişim maddesinin daha fazla miktarda adsorplanması sağlanarak termal özellikleri iyileştirilmektedir (Lv. vd., 2017). Wang vd., MMT kilini taşıyıcı olarak kullanmış ve faz değişim maddesi eriterek emdirme yöntemi ve çözerek emdirme yöntemi ile kile entegre etmiştir (Wang vd., 2012). Bunun dışında literatürde, eritme ile harmanlama (Wang vd., 2012), vakumda emdirme (Chen vd., 2010; Sarı vd., 2014c; Chen vd., 2014). çözelti ile harmanlama gibi yöntemler de mevcuttur (Jeong vd., 2015).

Bu çalışmada, literatürden farklı olarak, n-hekzadekan (HD) yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit (m-MMT) kili varlığında faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle kapsüllenmiştir. Bu amaçla, emülsiyon sistemine farklı katkı oranlarında ilave edilen m-MMT kili varlığında, HD'nin poli(stiren-ko-divinilbenzen) kopolimer kabuk ile kapsüle edilmesi ile kompozit FDMler hazırlanmıştır. Elde edilen mikrokapsüllerin ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile morfolojik özellikleri ve yapısı ise, sırasıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize edilmiştir. Mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddeye (MKFDM'ye) farklı miktarlarda m-MMT nanodolgu ilavesinin elde edilen kompozit malzemenin ısı enerji depolama kapasitesinde, faz geçiş sıcaklıklarında, morfolojisinde ve termal dayanımında meydana getirdiği değişim araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Materyal (Material)

Stiren (St) (monomer, Merck, Darmstadt, Almanya), divinilbenzen (DVB) (çapraz bağlayıcı, %80, Aldrich Chemistry, Steinheim, Almanya), setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (katyonik surfaktan, %98 Sigma), yüzey modifiye montmorillonit (m-MMT) (ağırlıkça %25-30 metil dihidroksietil hidrojen amonyum içeren nanokil,

Sigma-Aldrich, Almanya) ve n-hekzadekan (HD) (parafin, Merck, Darmstadt, Almanya) herhangi bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden alındığı gibi kullanıldı. 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) (başlatıcı, %98, Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya) etanolden tekrar kristallendirme işlemi yapıldıktan sonra deneylerde kullanıldı. Yürütülen tüm seri deneylerde ultra saf deiyonize su kullanıldı.

2.2. Deneysel Yöntem (Experimental Method)

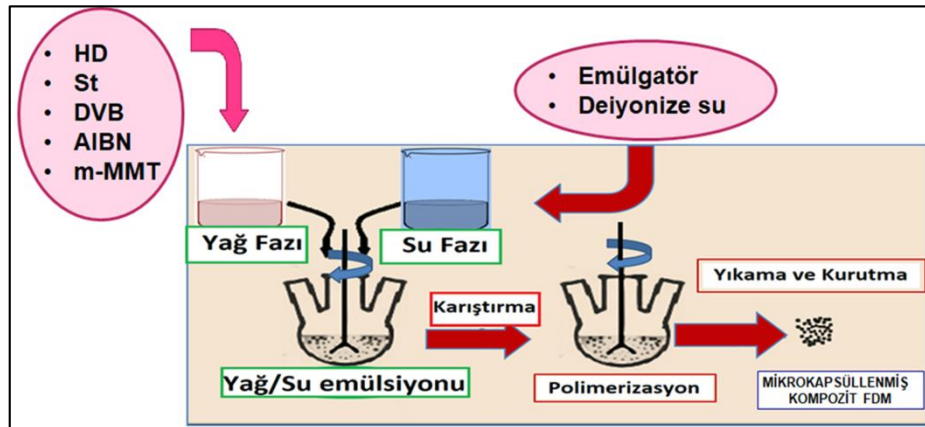
2.2.1. Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerin (MKFDMlerin) Hazırlanması (Preparation of Microencapsulated Phase Change Materials)

N-hekzadekan/ modifiye montmorillonit kompozit FDMler faz inversiyon emülsifikasyonu (Şekil 1) metoduyla hazırlanmıştır. Enkapsülasyonu yapılan FDMlere ait bileşim Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen FDMlerin çekirdek:kabuk oranı hacimce 1:1 olacak şekilde enkapsülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yağ fazı geri soğutucu ve dijital mekanik karıştırıcı bağlı üç boyunlu bir balon içerisinde St ve DVB, faz değiştiren madde HD, yağ bazlı başlatıcı AIBN (kabuk malzemenin hacimce %1'i oranında) ve m-MMTnin (çekirdek malzemenin ağırlıkça %0.5-3.0'ü arasında değişen oranlarda) oda sıcaklığında 350 rpm'de karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Ardından CTAB içeren su fazı hazırlanmıştır. Bu amaçla, 30 mmol CTAB 120 mL deiyonize suda dağıtılarak 10 dakika süre ile oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve sonrasında 500 rpm de çalışan homojenizatörde iyice çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan su fazı oda sıcaklığında ve sabit karıştırma eşliğinde bir damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş yağ fazına eklenerek emülsifikasyon gerçekleştirilmiştir. Ardından polimerleşmenin gerçekleşmesi için sıcaklık 70 °C'ye yükseltilerek hazırlanan emülsiyon sabit hızla 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Süre sonunda elde edilen viskoz ürün oda sıcaklığına soğutularak damla damla etanolde çöktürülmüştür. Ardışık gerçekleştirilen süzme ve deiyonize suyla yıkama işlemleri sonrasında elde edilen kompozit malzemeler 40°C sıcaklıktaki sirkülasyonlu bir vakum etüvünde 24 sa süreyle kurumaya bırakılmıştır. Seri halde gerçekleştirilen denemelerde elde edilen farklı X oranlarında m-MMT katkılı Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddeler "MKFDM-%X m-MMT" olarak adlandırılmış, yukarıdaki prosedüre göre sentezlenen ancak hiç dolgu içermeyen mikrokapsüllenmiş FDM ise "MKFDM" kısaltmasıyla gösterilmiştir.

Tablo 1. Kompozit FDMlerin kimyasal bileşimi (Chemical composition of composite PCMs)

Kompozit FDM	Kimyasal	Miktar
Çekirdek Malzeme	HD	10 mL
Kabuk Malzeme	St	9 mL
	DVB	1 mL
Nanodolgu	Modifiye MMT	%0.5-3



Şekil 1. m-MMT katkılı Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerin (MKFDMlerin) hazırlanması (Preparation of m-MMT doped Microencapsulated Phase Change Materials)

2.2.2. Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerin (MKFDMlerin) Karakterizasyonu (Characterization of Microencapsulated Phase-Change Materials)

Faz değiştiren madde olarak kullanılan HD'nin, dolgu içermeyen mikrokapsüllenmiş FDMnin (MKFDMnin) ve değişik katkı oranlarında nanodolgu içeren kompozit FDMlerin (MKFDM-%X m-MMT) gizli ısı depolama kapasiteleri (erime entalpisi, ΔH_e ve kristallenme entalpisi, ΔH_k) ve faz geçiş sıcaklıkları (erime sıcaklığı, T_e ve kristallenme sıcaklığı, T_k) azot (N_2) atmosferi altında çalışan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı (DSC

7020 HITACHI) ile -20 ila 80°C sıcaklık aralığında ve 10°C.dk-1 ısıtma/soğutma hızında ölçülmüştür. Boş poli(St-ko-DVB) kabuk malzemenin, HD, MKFDM ve en yüksek dolgu oranına sahip kompozit malzeme olan MKFDM-%3.0 m-MMT'nin ısıl dayanımları Seiko TG / DTA 6300, Seiko Instruments, Tokyo, Japan termal analiz cihazı yardımıyla azot (N₂) atmosferi altında 0-600°C sıcaklık aralığında ve 10°C.dk⁻¹ ısıtma hızında belirlenmiştir. HD ve MKFDM-%3.0 m-MMT kompozit malzemesinin kimyasal yapıları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak oda sıcaklığında 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında kaydedilen FT-IR spektrumları ile karşılaştırmalı olarak ortaya koyulmuştur. Boş kabuk malzeme poli(St-ko-DVB) kopolimerinin, MKFDM ve en yüksek dolgu oranına sahip kompozit malzeme olan MKFDM-%3.0 m-MMT'nin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (FEI Inc. Inspect S50 SEM-EDAX) ile belirlenmiştir. SEM görüntüleri kullanılarak CoralDRAWX8 programı ile elde edilen partikül boyut ölçüm verilerinden oluşturulan histogramlardan mikrokapsüllerin sahip oldukları partikül boyut dağılımları hesaplanmıştır.

3. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

3.1. Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerin (MKFDMlerin) Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi (Determination of Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Materials)

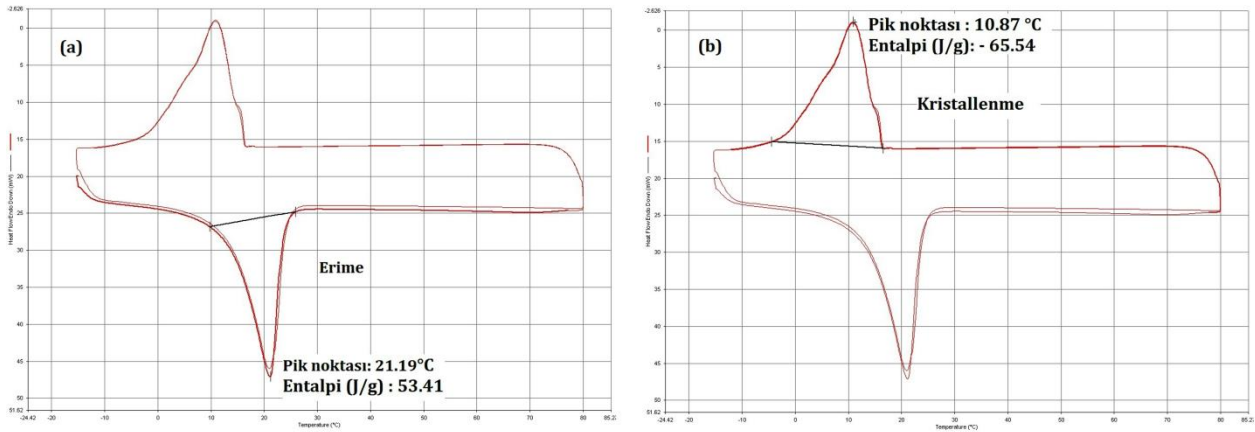
HD'nin ve mikrokapsüllenmiş kompozit FDMlerin DSC grafiklerinden elde edilen ısıl verileri Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'den görüldüğü üzere HD için erime ve kristallenme pik sıcaklıkları sırasıyla 25.51 °C ve 12.86°C olarak bulunurken, mikrokapsüllenmiş FDMler için bu değerlerin kapsüllenmeyle birlikte az da olsa değişim gösterdiği görülmüştür. Diğer yandan kompozit FDMlerin, dolgu içermeyen mikrokapsüllenmiş FDM'ye (MKFDM'ye) kıyasla pik erime ve kristallenme sıcaklıklarının, dolgu miktarıyla giderek arttığı, %3 dolgulamada ise saf HD'nin sahip olduğu pik erime ve kristallenme sıcaklığından bile daha düşük faz geçiş sıcaklıkları gösterdiği görülmüştür. Tasarlanan kompozit malzemeler içinde MKFDM-%3.0 m-MMT kompozitinin gösterdiği bu davranış, elde edilen ürünün düşük sıcaklıklardaki (18-30°C) ısıtma ve soğutma sistemlerinde enerji depolanması amacıyla kullanılabilme potansiyeli göz önüne alındığında istenen bir özelliktir. Dolayısıyla malzemenin kapsüllenmesiyle hem muhtemel sızdırma probleminin önüne geçilmiş hem de katılanan m-MMT sayesinde erime ve kristallenme pik sıcaklıkları saf HD'nin sahip olduğu değerlerin altına düşürülerek söz konusu uygulama alanı için istenen bir özellik elde edilmiştir. Diğer yandan numunelerin erime entalpileri karşılaştırıldığında HD'nin erime ve kristallenme entalpileri sırasıyla 191.18 J.g⁻¹ ve -192.56 J.g⁻¹ iken, kapsüllenme ve dolgu artışıyla erime ve kristallenme entalpi değerlerinin, DSC analizi değerlerinden hesaplanan hegzadekan içeriğinin ve çekirdek/kabuk oranının (ağır./ağır.) gittikçe azaldığı görülmüştür (Tablo 2). Elde edilen bu sonuç literatür ile uyumlu olmakla birlikte, poli(St-ko-DVB) kabuğun ve sisteme katılan dolgunun varlığından ileri gelmektedir. Özellikle, dolgu ilavesiyle daha belirgin gerçekleşen bu düşüş, faz değişim prosesinin etkilenmesinden kaynaklanmaktadır (Li vd., 2013). Yüksek yüzey alanına sahip dolgunun ilavesiyle yüksek derecede adsorpsiyon gerçekleşmekte ve FDM ile dolgu maddesi arasında artan kapiler etki ve yüzey gerilim kuvvetleri erime ve donma prosesleri esnasında FDM'nin moleküler hareketine engel olmaktadır (Khadiran vd., 2015; Li vd., 2017). Safsızlık gibi davranış gösteren dolgu malzeme üzerinde gerçekleşen FDM adsorpsiyonu sonucu, faz geçiş periyodu esnasında FDM kolaylıkla kristallenememekte, bu durum artan dolgu miktarıyla entalpi de düşüşe neden olmaktadır (Feng vd.,2011). Benzer sonuçlar, Fan vd. (2013) çalışmalarında rapor edilmiş ve nanodolguların varlığının saf FDM'e kıyasla faz değişim entalpilerinde neredeyse lineer bir düşüşe neden olduğu, faz değişim sıcaklıklarında çok büyük bir değişime neden olmadığını belirtmiştir.

Seri halde üretilen bu numuneler içinden MKFDM-%3.0 m-MMT'nin, sahip olduğu faz değişim sıcaklık değerleri ve makul ısıl depolama kapasitesiyle düşük sıcaklıklı ısıl enerji depolama uygulamaları için gerekli olan optimum şartları sağladığı belirlenmiştir. Söz konusu kompozit malzemenin DSC ısıtma ve soğutma eğrileri Şekil 2'de sunulmuştur.

Poli(St-ko-DVB) kopolimer kabuk malzemenin, HD'nin, mikrokapsüllenmiş FDM'nin (MKFDM) ve mikrokapsüllenmiş kompozit FDM'ler içinden seçilen MKFDM-%3.0 m-MMT'nin TGA ile elde edilen ısıl bozunmalarına ait sonuçlar Tablo 3'de, saf HD ile MKFDM-%3.0 m-MMT'nin ısıl bozunma eğrileri ise Şekil 3'de verilmiştir. Tablo 3'den görüldüğü gibi poli(St-ko-DVB) kabuk malzeme tek basamakta ısıl bozunmaya uğrayarak 382,5-450,8 °C sıcaklık aralığında ağırlığının %96,2'sini kaybetmektedir.

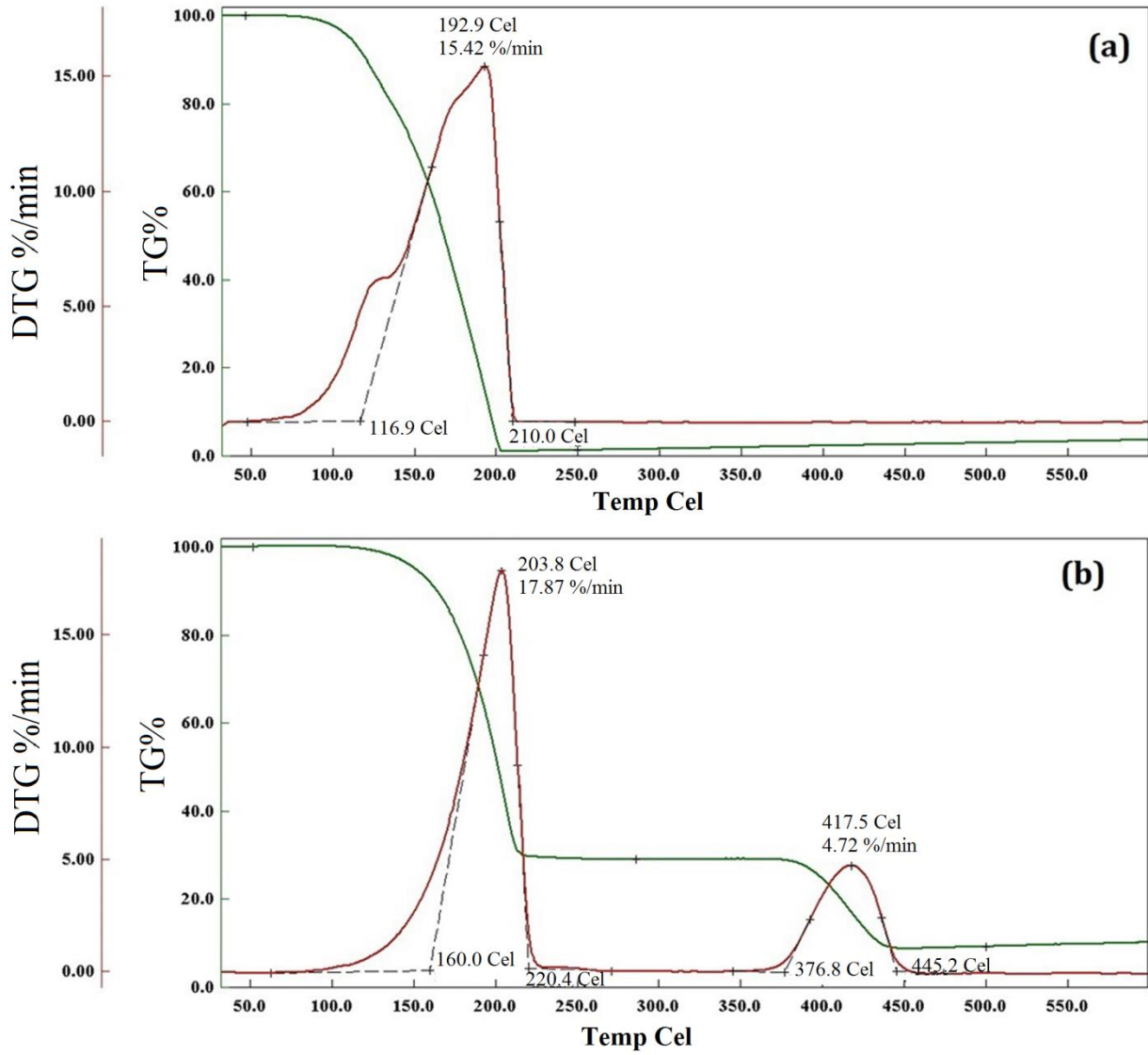
Tablo 2. HD'nin ve MKFDMlerinin DSC eğrilerinden alınan ısıl özellikleri (Thermal properties of HD and MKFDMs obtained from DSC curves)

Numune adı	Dolgu (%)	^a T _e (°C)	^b ΔH _e (J/g)	^c T _k (°C)	^d ΔH _k (J/g)	Hesaplanan Hekzadekan İçeriği (% ağır.)	Hesaplanan Çekirdek/Kabuk Oranı (ağır./ağır.)
HD	-	25.51	191.18	12.86	-192.56	-	-
MKFDM	0	23.54	131.07	14.61	-129.68	68.55	2.17
MKFDM-%0.5 m-MMT	0.5	23.91	72.10	16.05	-75.89	37.71	0.60
MKFDM-%1.0 m-MMT	1.0	24.70	66.50	16.52	-82.27	34.78	0.53
MKFDM-%3.0 m-MMT	3.0	21.19	53.41	10.87	-65.54	27.93	0.39

^aDSC ısıtma eğrisinde pik erime sıcaklığı^bDSC ısıtma eğrisinde erime entalpisi^cDSC soğutma eğrisinde pik kristallenme sıcaklığı^dDSC soğutma eğrisinde kristallenme entalpisi**Şekil 2.** MKFDM-%3.0 m-MMT kompozit faz değiştiren maddenin DSC (a) ısıtma ve (b) soğutma eğrileri (DSC(a) heating and (b) cooling curves of MKFDM- 3.0% m-MMT composite phase change material)**Tablo 3.** Poli(St-ko-DVB) kabuk malzeme, HD, MKFDM ve MKFDM-%3.0 m-MMT'nin TGA/DTG sonuçları (TGA / DTG results of poly (St-co-DVB) shell material, HD, MKFDM and MKFDM- 3.0% m-MMT)

Numune Adı	TGA bozunma aralığı 1. adım (°C)	DTG piki 1.adım (°C)	Yüzde ağırlık kaybı (%)	Maks. Ağırlık kaybı hızı (%.dk ⁻¹)	TGA bozunma aralığı 2. adım (°C)	DTG piki 2.adım (°C)	Yüzde ağırlık kaybı (%)	Maks. Ağırlık kaybı hızı (%.dk ⁻¹)
Poli(St-ko-DVB) Kabuk	-	-	-	-	382.5-450.8	418.9	96.2	21.28
HD	116.9-210.0	192.9	98.8	15.42	-	-	-	-
MKFDM	122.2-232.2	191.4	81.2	11.84	384.7-450.6	418.7	18.5	4.72
MKFDM-%3,0 m-MMT	160.0-220.4	203.8	71.0	17.87	376.8-445.2	417.5	19.8	4.72

Faz değiştiren madde olarak kullanılan saf HD de 116,9-210,0°C sıcaklık aralığında tek basamakta bozunmakta ve ağırlığının %98,8'ini kaybetmektedir (Şekil 3). Bununla birlikte mikrokapsüllenmiş FDM (MKFDM) ve %3 modifiye MMT içeren MKFDM-%3,0 m-MMT kompozitlerinin ısıl bozunmaları ise iki basamakta gerçekleşmektedir. MKFDM numunesinin çekirdek kısmında yer alan HD'nin bozunmasına karşılık gelen ilk ısıl bozunma basamağı 122,2-232,2°C sıcaklık aralığında gerçekleşirken, ağırlık kaybı %81,2 olmuştur. Buna karşın mikrokapsüllenmiş kompozit faz değiştiren madde MKFDM-%3,0 m-MMT'nin ilk ısıl bozunması 160,0-220,4 °C de gerçekleşmekte ve %71,0'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere ağırlıkça %3,0'lük m-MMT katkısı, dolgu içermeyen MKFDM'ye kıyasla mikrokapsüllerin ısıl bozunma başlangıç sıcaklığında yaklaşık 38°C'lik bir artış sağlayarak mikrokapsüllerin ısıl kararlılığında iyileşme sağlamıştır. Bundan başka MKFDM ve MKFDM-%3,0 m-MMT'nin sırasıyla 384,7-450,6°C ve 376,8-445,2 °C sıcaklık aralıklarında gerçekleşen ikinci ısıl bozunma adımlarının ise boş kabuk malzemeyle neredeyse aynı olduğu gözlenmiştir ve poli(St-ko-DVB) kabuk malzemenin bozunmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.



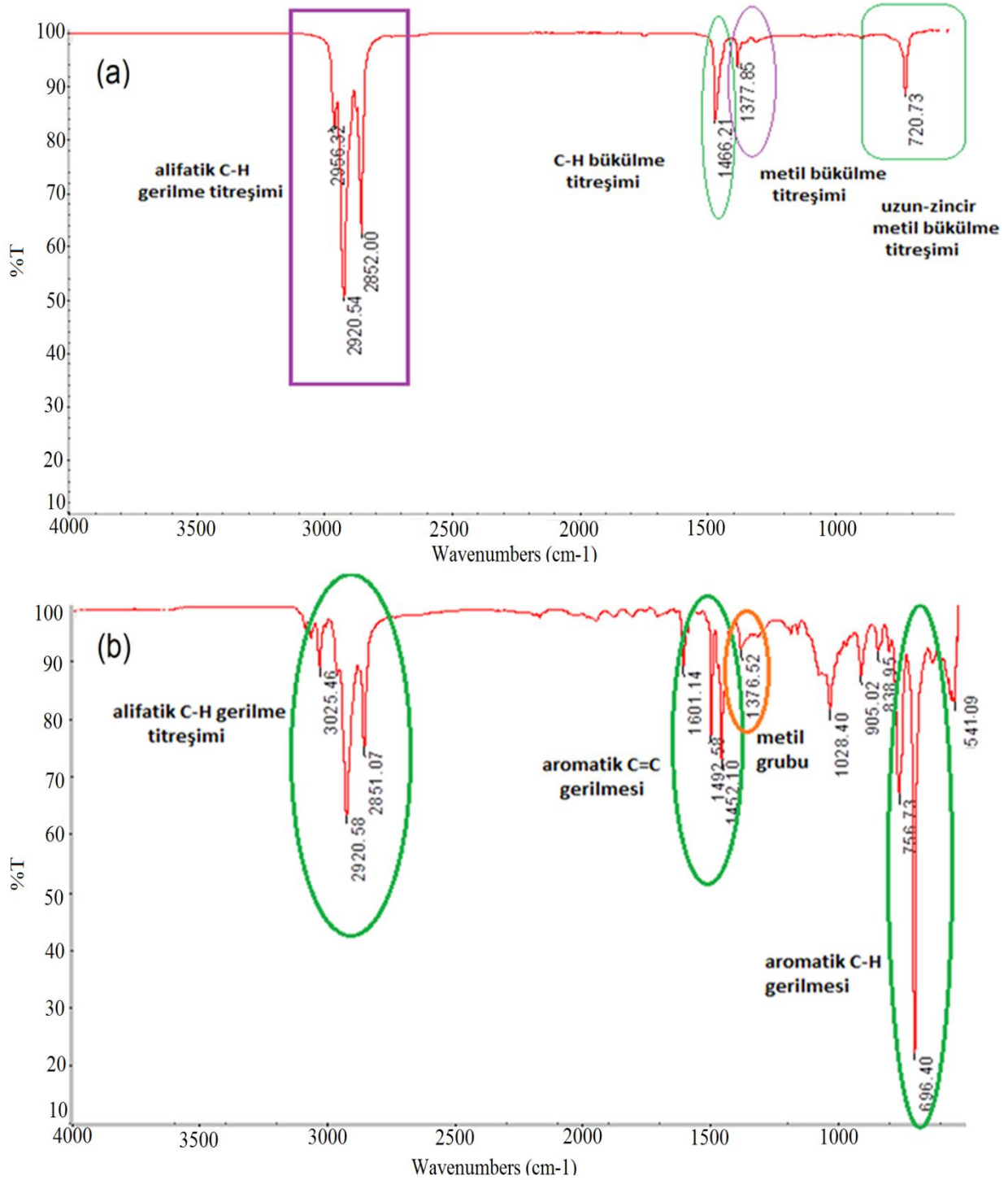
Şekil 3. HD(a) ve MKFDM-%3.0 m-MMT kompozit malzemenin (b) termogravimetrik analiz (TGA) ile elde edilen ısıl bozunma eğrileri (Thermal degradation curves obtained by thermogravimetric analysis (TGA) of (a) HD and (b) MKFDM-3.0% m-MMT composite material)

3.2 Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerin (MKFDMlerin) Kimyasal Karakterizasyonu (Chemical Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials)

Mikrokapsüllenmiş kompozit FDM (MKFDM-%3.0 m-MMT) ve HD'ye ait FT-IR spektrumları Şekil 4'de sunulmuştur. HD'ye ait spektrumda (Şekil 4a) 2956, 2920 ve 2852 cm^{-1} de ortaya çıkan pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1466 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} deki pikler ise sırasıyla C-H bükülme titreşimi, metil bükülme titreşimi ve uzun-zincir metil bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Buna karşın MKFDM-%3.0 m-MMT kompozitine ait spektrumda (Şekil 4b) 3025 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} de görülen pikler çekirdekte yer alan HD'ye ait alifatik C-H gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1601-1452 cm^{-1} ve 756-696 cm^{-1} bandında görülen pikler ise kompozit malzemenin poli(St-ko-DVB) yapısındaki kabuğuna ait karakteristik pikler olup sırasıyla aromatik C=C ve aromatik C-H gerilmelerinden ileri gelmektedir. 1376 cm^{-1} de görülen metil grubuna ait pik ise yine kompozit malzemede yer alan HD varlığını doğrulamaktadır. Tüm bu elde edilen sonuçlar MKFDM-%3.0 m-MMT kompozitinin başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır.

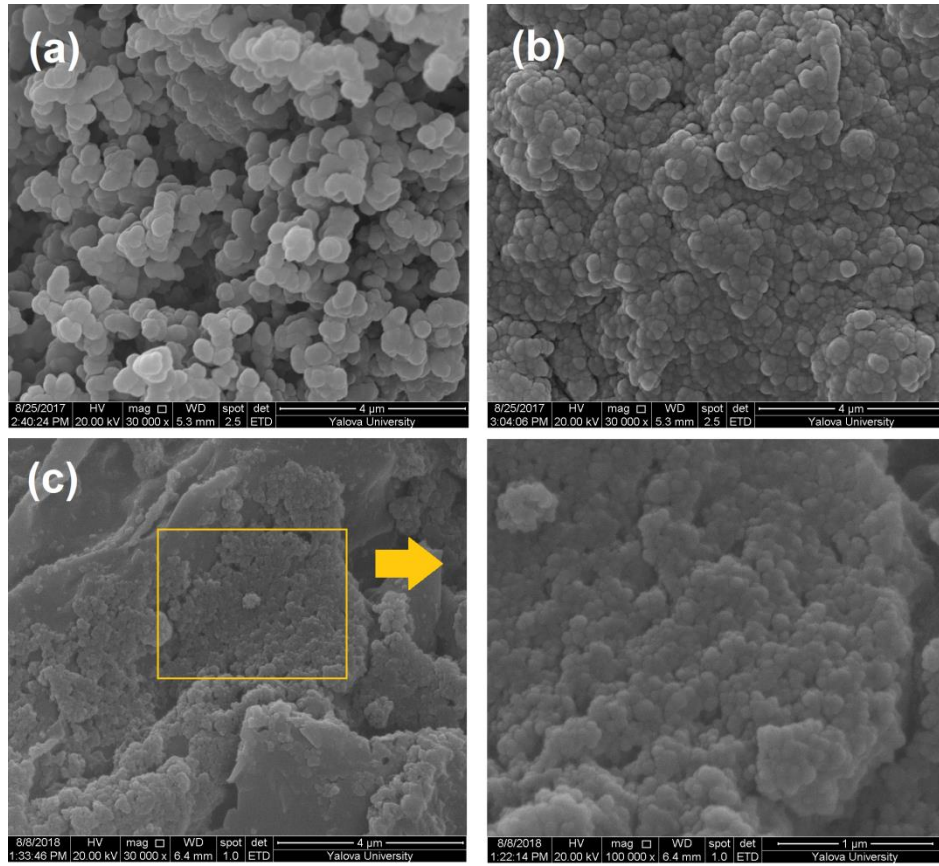
3.3 Mikrokapsüllenmiş Faz Değiştiren Maddelerin (MKFDMlerin) Morfolojisi ve Tanecik Boyut Dağılımı (Morphology and Particle Size Distribution of Microencapsulated Phase Change Materials)

Beyaz toz görünümünde elde edilen MKFDM-%3.0 m-MMT kompozit malzemesinin, MKFDM'nin ve boş poli(St-ko-DVB) kabuk malzemenin tanecik büyüklüğünün ve boyut dağılım aralığının tespit edilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri elde edilmiş ve bu görüntüler Şekil 5'te sunulmuştur.

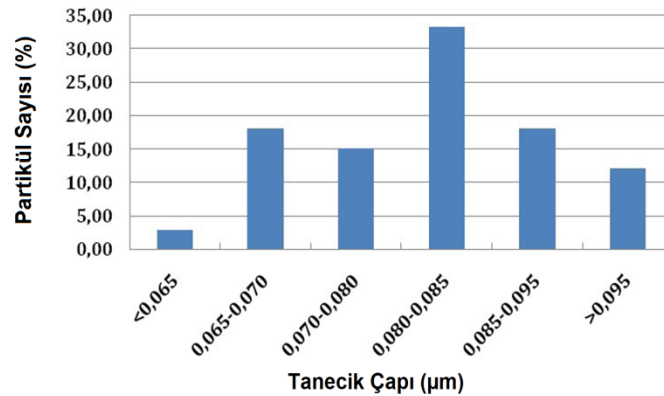


Şekil 4. HD(a) ve MKFDM-%3.0 m-MMT kompozit malzemenin (b) FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of (a) HD and (b) MKFDM- 3.0% m-MMT composite material)

Şekil 5'den görüldüğü gibi mikrokapsüller neredeyse pürüzsüz ve küresel formda elde edilmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen verilerden yapılan hesaplama sonucunda mikrokapsüllere ait ortalama tanecik çap değerleri Tablo 4'de verilmiştir. Yapılan hesaplama sonucunda poli(St-ko-DVB) kabuk malzemenin ortalama tanecik çapı $0,427 \pm 0,055 \mu\text{m}$ bulunurken, HD içeren MKFDM ve MKFDM-%3.0 m-MMT kompozit malzemesinin ortalama tanecik çapları sırasıyla $0,229 \pm 0,036 \mu\text{m}$ ve $0,082 \pm 0,012 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere $1 \mu\text{m}$ 'nin altında elde edilen tanecik boyutları malzemelerin aynı zamanda nano boyutta olduğunu da göstermektedir. Bundan başka, MKFDM-%3.0 m-MMT kompozitinin $0,065 \mu\text{m}$ ile $0,095 \mu\text{m}$ arasında değişen düzgün ve dar bir tanecik boyut dağılımına sahip olduğu da görülmektedir (Şekil 6).



Şekil 5. (a) Poli(St-co-DVB) boş kabuk malzemenin, (b) Mikrokapsülenmiş FDM'nin (MKFDM), (c) MKFDM-%3.0 m-MMT kompozitinin SEM görüntüleri (SEM images of (a) Poly (St-co-DVB) hollow shell material, (b) Microencapsulated FDM (MKFDM), (c) MKFDM-3.0% m-MMT composite)



Şekil 6. MKFDM-%3.0 m-MMT kompozitinin tanecik boyut dağılımı grafiği (Particle size distribution chart of MKFDM- 3.0% m-MMT composite)

4. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışmada organik esaslı faz değiştiren maddeler sınıfında yer alan n-hekzadekan (HD) yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit (m-MMT) kili varlığında faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle poli(St-ko-DVB) kopolimer kabuk içerisinde mikro boyutta kapsülenmiştir. %0,5 ila %3 arasında değişen oranlarda m-MMT dolgusu içeren kompozitlerin faz değişim sıcaklıkları ve ısıl enerji depolama kapasiteleri DSC analiziyle ortaya koyulmuştur. Yapılan analizler sonucunda poli(St-ko-DVB) kabuğun varlığı dolayısıyla ve dolgu miktarı arttıkça sentezlenen mikrokapsüllerin ΔH_{erime} ve $\Delta H_{kristallenme}$ değerlerinin azaldığı saptanmıştır. Elde edilen kompozit malzemeler içinde MKFDM-%3.0 m-MMT'nin sahip olduğu faz değişim sıcaklıkları (10,87-21,19°C) ve ısıl enerji depolama kapasitesiyle ($\Delta H_e=53,41$ J/g) düşük sıcaklıklı ısıl enerji depolama uygulamaları için uygun bir aday olduğu belirlenmiştir. Bu kompozitin ısıl kararlılığını saptamak için gerçekleştirilen TGA analizi sonucunda kompozit malzemenin dolgu içermeyen MKFDM'ye kıyasla ısıl bozunma başlangıç sıcaklığında yaklaşık 38°C'lik bir artış olduğu gözlenmiş ve buna bağlı olarak da ısıl kararlılığında iyileşme sağlanmıştır. Bununla birlikte, MKFDM-%3.0

m-MMT kompozitinin taneciklerinin küresel biçimde olduğu ve homojen bir boyut dağılımı sergilediği bulunmuştur. Ayrıca elde edilen kompozit kürelerinin ortalama tanecik çapının $0,082 \pm 0,012 \mu\text{m}$ olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, m-MMT içeren MKFDM'nin tanecik boyutunun dolgu içermeyen kapsüllerinkinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Elde edilen kapsülün boyutunun $1 \mu\text{m}$ 'nin altında olması bu malzemenin nano boyuttaki malzemeler sınıfında değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak elde edilen kompozit malzemenin, sahip olduğu ısıl enerji depolama kapasitesi, faz geçiş sıcaklıkları, yüksek ısıl kararlılığı ve uygun tanecik boyutları ile düşük sıcaklıktaki ($18-30^\circ\text{C}$) ısıtma ve soğutma sistemlerinde enerji depolanması amacıyla kullanılabilirliği düşünülmektedir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Alay, S., Göde, F., Alkan, C., 2009. Isıl Enerji Depolama için Poli(etil akrilat)/Hekzadekan Mikrokapüllerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3 (3), 33-46.
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties And Uses Of New Class of Materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63.
- Alic, B., Sebenik, U., Krajnc, M., 2012. Microencapsulation of Butyl Stearate with Melamine-Formaldehyde Resin: Effect of Decreasing the pH Value on the Composition and Thermal Stability of Microcapsules. *Express Polymer Letters*, 6, 826-836.
- Alkan, C., Sarı, A., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Preparation, Characterization, and Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Material For Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 143-147.
- Alkan, C., Sarı, A., Karaipekli, A., 2011. Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Microencapsulated N-Eicosane as Novel Phase Change Material For Thermal Energy Storage. *Energy Conversion and Management*, 52, 687-692.
- Borreguero, A.M., Carmona, M., Luz, M., Sanchez, L., Valverde, J.L., Rodriguez, J.F., 2010. Improvement of the Thermal Behaviour of Gypsum Blocks By the Incorporation of Microcapsules Containing PCMs Obtained By Suspension Polymerization with an Optimal Core/Coating Mass Ratio. *Applied Thermal Engineering*, 30, 1164-1169.
- Chen C., Liu X., Liu W., Ma M., 2014. A Comparative Study of Myristic Acid/Bentonite and Myristic Acid/Eudragit L100 Form Stable Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 127,14-20.
- Chen M., Zheng S., Wu S., Xu G., 2010. Melting Intercalation Method to Prepare Lauric Acid/Organophilic Montmorillonite Shape-Stabilized Phase Change Material. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science and Edition*, 25, 674-677.
- Gao G. B., Qian C. X., Gao M. J., 2010. Preparation and Characterization of Hexadecane Microcapsule with Polyurea-Melamine Formaldehyde Resin Shell Materials. *Chinese Chemical Letters*, 21, 533-537.
- Gondora W., Doudin K., Nowakowski D. J., Xiao B., Ding Y., Bridgwater T., Yuan Q., 2016. Encapsulation of Phase Change Materials Using Rice-Husk-Char. *Applied Energy*, 182, 274-281.
- Fan, L.W., Fang, X., Wang, X., Zeng, Y., Xiao, Y.Q., Yu, Z.T., Xu, X., Hu, Y.C., 2013. Effects of Various Carbon Nanofillers on the Thermal Conductivity and Energy Storage Properties of Paraffin-Based Nanocomposite Phase Change Materials. *Applied Energy*, 110, 163-172.
- Fang, G., Li, H., Chen, Z., Liu, X., 2010. Preparation and Characterization of Flame Retardant N-Hexadecane/Silicon Dioxide Composites as Thermal Energy Storage Materials. *Journal of Hazardous Materials* 181, 1004-1009.
- Feng, L., Zheng, J., Yang, H., Guo, Y., Li, W., Li, X., 2011. Preparation and Characterization of Polyethylene Glycol/Active Carbon Composites as Shape-Stabilized Phase Change Materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 644-650.
- Hawladar, M.N.A., Uddin, M.S., Khin, M.M., 2003. Microencapsulated PCM Thermal Energy Storage System. *Applied Energy*, 74, 195-202.
- Jeong S-G, Jin Chang S., We S., Kim S., 2015. Energy Efficient Thermal Storage Montmorillonite with Phase Change Material Containing Exfoliated Graphite Nanoplatelets. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 139, 65-70.
- Khadiran, T., Hussein, M.Z., Zainal, Z., Rusli, R., 2015. Shape-stabilised N-Octadecane/Activated Carbon Nanocomposite Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 189-197.
- Kim, S., Chang, S.J., Chung, O., Jeong, S. G., Kim, S., 2014. Thermal Characteristics of Mortar Containing Hexadecane/XGNP SSPCM and Energy Storage Behaviors of Envelopes Integrated with Enhanced Heat Storage Composites for Energy Efficient Buildings. *Energy and Buildings*, 70, 472-479.
- Konuklu, Y., Paksoy, H.O., Ünal, M., 2015. Nanoencapsulation of N-Alkanes with Poly (Styrene-Co-Ethylacrylate) Shells for Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, 150, 335-340.
- Konuklu, Y., Paksoy, H.Ö., 2017. Polystyrene Based Caprylic Acid Microencapsulation for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 159, 235-242.
- Lashgari S., Arabi H., Mahdavian A. R., Ambrogi V., 2017. Thermal and Morphological Studies on Novel PCM Microcapsules Containing N-Hexadecane as the Core in a Flexible Shell. *Applied Energy*, 190, 612-622.
- Lee, S.H., Yoon, S.J., Kim, Y.G., Choi, Y.C., Kim, J.H., Lee, J.G., 2007. Development of Building Materials by Using Micro-Encapsulated Phase Change Material. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 332-335.
- Li, M., Wu, Z., 2013. Thermal Properties of the Graphite/N-Docosane Composite PCM. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, 77-83.

- Li, M., Guo, Q., Nutt, S., 2017. Carbon Nanotube/Paraffin/Montmorillonite Composite Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Solar Energy*, 146, 1-7.
- Liu, L., Su, D., Tang, Y., Fang, G., 2016. Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials For Thermal Energy Storage: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62, 305–317.
- Lv, P., Liu, C., Rao, Z., 2017. Review on Clay Mineral-Based Form-Stable Phase Change Materials: Preparation, Characterization And Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68, 707–726.
- Ma, S., Song, G., Li, W., Fan, P., Tang, G., 2010. UV Irradiation-Initiated MMA Polymerization to Prepare Microcapsules Containing Phase Change Paraffin. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1643-1647.
- Mert, M.S., Sert, M., Mert, H.H., 2018. Isıl Enerji Depolama Sistemleri İçin Organik Faz Değiştiren Maddelerin Mevcut Durumu Üzerine Bir İnceleme. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6(1), 161-174.
- Mert, M.S., Mert, H.H., Sert, M., 2019a. Microencapsulated Oleic–Capric Acid/Hexadecane Mixture As Phase Change Material For Thermal Energy Storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 136, 1551-1561.
- Mert, M.S., Mert, H.H., Sert, M., 2019b. Investigation of Thermal Energy Storage Properties of A Microencapsulated Phase Change Material Using Response Surface Experimental Design Methodology. *Applied Thermal Engineering*, 149, 401-413.
- Özonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H. Ö, Evliya, H., 2006. Microencapsulation of Coco Fatty Acid Mixture for Thermal Energy Storage with Phase Change Material. *International Journal of Energy Research*, 30(10), 741-749.
- Peng K., Fu L., Li X., Ouyanga J., Yang H., 2017. Stearic Acid Modified Montmorillonite as Emerging Microcapsules for Thermal Energy Storage. *Applied Clay Science*, 138,100–106.
- Sami S., Etesami N., 2017. Thermal Characterization of Obtained Microencapsulated Paraffin Under Optimal Conditions for Thermal Energy Storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130,1961–1971.
- Sanchez L., Rodriguez, J.F., Romero, A., Borreguero, A.M., Carmona, M., Sanche, P., 2010. Microencapsulation of PCM with a Styrene-Methyl Methacrylate Copolymer Shell By Suspension-Like Polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 157, 216-222.
- Sanchez, L., Sanchez, P., Lucas, A.D., Carmona, M., Rodriguez, J.F., 2007. Microencapsulation of PCMs with a Polystyrene Shell. *Colloid and Polymer Science*, 285 (12), 1377-1385.
- Sanchez, L., Rodriguez, J.F., Carmona, M., Romero, A., Sanchez, P., 2011. Thermal and Morphological Stability of Polystyrene Microcapsules Containing Phase-Change Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 291-297.
- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Microencapsulated N-Octacosane as Phase Change Material For Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83(10), 1757-1763.
- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A., 2010. Preparation, Characterization and Thermal Properties Of PMMA/N-Heptadecane Microcapsules as Novel Solid-Liquid Micropcm for Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, 87, 1529-1534.
- Sarı, A., Alkan, C., Altıntaş, A., 2014a. Preparation, Characterization and Latent Heat Thermal Energy Storage Properties of Micro-Nanoencapsulated Fatty Acids By Polystyrene Shell. *Applied Thermal Engineering*, 73, 1160-1168.
- Sarı, A., Alkan, C., Doğüşücü, D.K., Biçer, A., 2014b. Micro/nano-encapsulated N-Heptadecane with Polystyrene Shell for Latent Heat Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 126, 42-50.
- Sarı A., Alkan C., Biçer A., Bilgin C., 2014c. Latent Heat Energy Storage Characteristics of Building Composites Of Bentonite Clay And Pumice Sand With Different Organic PCMS. *International Journal of Energy Research*, 38, 1478–1491.
- Sarıer N., Onder E., 2007. Thermal Characteristics of Polyurethane Foams Incorporated with Phase Change Materials. *Thermochimica Acta*, 454, 90-98.
- Park, S.J., Kim, K.S., Hong, S.K., 2005. Preparation and Thermal Properties of Polystyrene Nanoparticles Containing Phase Change Materials as Thermal Storage Medium. *Polymer Korea*, 29(1),8-13.
- Wang Y., Zheng H., Feng H.X., Zhang D.Y., 2012. Effect of Preparation Methods on the Structure and Thermal Properties of Stearic Acid/Activated Montmorillonite Phase Change Materials. *Energy and Buildings*, 47,467–473.
- Yang, R., Xu, H., Zhang, Y., 2003. Preparation, Physical Property and Thermal Physical Property of Phase Change Microcapsule Slurry and Phase Change Emulsion. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 80(4),405-416.
- Zhao, C.Y., Wu, Z.G., 2011. Heat Transfer Enhancement of High Temperature Thermal Energy Storage Using Metal Foams and Expanded Graphite. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 636-643.
- Zhao, C.Y., Zhang G.H., 2011. Review on Microencapsulated Phase Change Materials (MEPCMS):Fabrication, Characterization and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3813-3832.
- Zhou, D., Zhao, C.Y., 2011. Experimental Investigations on Heat Transfer in Phase Change Materials (PCM)s Embedded İn Porous Materials. *Applied Thermal Engineering*, 31, 970-977.