



Isıl Enerji Depolama Uygulamaları için Selüloz Nanofibril Temelli Parafin İçeren Kompozit Faz Değişiren Maddelerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Zehra Kanlı¹, Mehmet Selçuk Mert², Hatice Hande Mert^{3*}

¹ Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yalova, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-3731-7883), zkanli3@gmail.com

² Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-8646-0133) msmert@yalova.edu.tr

³ Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye, (ORCID:0000-0003-0743-1981), hndmert@yalova.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi Aralık 2020 ve Kabul Tarihi Ocak 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.848210)

ATIF/REFERENCE: Kanlı, Z., Mert, M.S. & Mert, H.H. (2021). Isıl Enerji Depolama Uygulamaları İçin Selüloz Nanofibril Temelli Parafin İçeren Kompozit Faz Değişiren Maddelerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (22), 273-281.

Öz

Faz değişiren maddeler (FDMler) sabit sıcaklıkta faz değişimine uğrayarak bulunduğu ortamdan ısı almak veya ortama ısı vermek yoluyla ısı konforun sürekliliğini sağlayan akıllı malzemelerdir. Bu malzemelerin sıcaklığı enerji depolama süresince hemen hemen sabit kaldığından sabit sıcaklıktaki ısı depolama ve geri kazanma uygulamaları için tercih edilmektedirler. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir nanomalzeme olan selüloz nanofibril (SNF) ise birçok uygulamada özellikle kompozit malzemelerin geliştirilme aşamalarında dolgu maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, ısı enerji depolama sistemlerinde kullanıma yönelik selüloz nanofibril iskelete sahip parafin esaslı kompozit faz değişiren maddeler üretilmiş ve karakterize edilmiştir. FDM olarak organik faz değişiren madde sınıfında yer alan bir parafin olan n-hekzadekan (n-HD), kompozit matrisi olarak ise katyonik bir ajan olan setil trimetil amonyum bromür (STAB) varlığında dondurarak şablonlama yöntemiyle elde edilen selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) kullanılmıştır. Tek adımda emprenye prosesi yoluyla üretilen kompozit FDMlerin morfolojik, kimyasal ve ısı karakterizasyonları sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FDM kompozitlerin FDM içeriği Polarize Optik Mikroskop (POM) ile görüntülenmiştir. Yapılan emprenye işlemi sonucunda en yüksek FDM içeriğine %50 STAB-SNF köpük-%50 n-HD oranlarına sahip FDM kompozitinin sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan DSC analizleri sonucunda bu kompozit malzemenin erime ve kristallenme pik sıcaklıkları sırasıyla 20,54 °C ve 13,55 °C bulunurken, erime entalpisi 54,7 J/g, kristallenme entalpisi ise -52,9 J/g olarak tespit edilmiştir. Kompozite ait n-hekzadekan içeriği ise %26,05 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre üretilen kompozit malzeme sahip olduğu faz geçiş sıcaklığı ve gizli ısı depolama kapasitesi sayesinde enerji etkin, çevre dostu yeşil binaların iç mekân uygulamalarında kullanım potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Faz Değişiren Maddeler, Isıl Enerji Depolama, Selüloz Nanofibril (SNF), Kompozit Malzeme.

Production and Characterization of Cellulose Nanofibril-Based Composite Phase Change Materials Containing Paraffin for Thermal Energy Storage Applications

Abstract

Phase change materials (PCMs) are smart materials that ensure the continuity of thermal comfort by undergoing phase change at a constant temperature via receiving heat from the environment or giving heat to the environment. Since the temperature of these materials remains almost constant during energy storage, they are preferred for constant temperature heat storage and recovery applications. Cellulose nanofibril (CNF), which is a nanomaterial obtained from renewable sources, is frequently used as a filler in many applications, especially in the development of composite materials. In this study, paraffin-based composite phase change materials with cellulose nanofibril skeleton were produced and characterized for use in thermal energy storage systems. N-hexadecane

* Sorumlu Yazar: hndmert@yalova.edu.tr

(n-HD), a paraffin in the organic phase change materials class as PCM, and as a composite matrix, cellulose nanofibril foam (CTAB-CNF) obtained by freeze-templating method in the presence of cationic agent cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), were used. Morphological, chemical and thermal characterizations of composite PCMs produced via one-step impregnation process were performed by Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. The PCM content of the obtained PCM composites were visualized with a polarized optical microscope (POM). As a result of the impregnation process, it was found that the PCM composite with 50% CTAB-CNF foam-50% n-HD ratio has the highest PCM content. Based on the DSC analysis, the melting and crystallization peak temperatures of the composite material were found to be 20.54 °C and 13.55 °C, respectively, while the melting enthalpy was 54.7 J/g, and the crystallization enthalpy was -52.9 J/g. The n-hexadecane content of the composite was calculated as 26.05%. According to the analysis results obtained, the composite material produced has the potential to be used in indoor applications of energy efficient, environmentally friendly green buildings thanks to its phase transition temperature and latent heat storage capacity.

Keywords: Phase Change Materials, Thermal Energy Storage, Cellulose Nanofibril (CNF), Composite Material.

1. Giriş

Tüm dünyada hızlı nüfus artışı, kentleşme, teknolojik ilerlemeler ve sanayileşmenin bir sonucu olarak enerji talebi gün geçtikçe artmaktadır. Buna bağlı olarak, enerji arz ve talebi arasındaki dengeyi sağlamak adına özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin verimli bir şekilde depolanması, uygun proseslerle dönüştürülmesi ve mevcut enerji kaynaklarının korunması gerekmektedir. Bunun yanı sıra, fosil kaynaklı yakıtların kullanımı ve buna paralel olarak küresel ısınmaya neden olan sera gazı seviyelerindeki artışlar nedeniyle de, tüm dünyada her geçen gün artan enerji ihtiyacının karşılanması için alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması ve enerjinin verimli kullanılması oldukça önemli hale gelmiştir. Bu amaçla, son yıllarda yapılan araştırmalar yeni nesil enerji depolama malzemelerinin bulunması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu malzemelerden biri olan *faz değiştiren maddeler (FDM)*, belirli sıcaklık aralığında faz değiştirerek ortamdaki ısı enerjisini gizli ısı enerjisi olarak depolayan malzemelerdir (Mert ve ark., 2018). Bu malzemeler, erimeleri esnasında büyük miktarda ısıyı depolarken, katılaşıma süreci esnasında ise bu ısının salınmasına izin verirler. Faz değiştiren maddeler yoluyla ısı enerjinin depolanması ve bu maddelerin tekstil malzemelerinde, gıdaların taşınmasında, medikal ve elektronik cihazlarda, binalarda ısı kontrolünün sağlanması amacıyla kullanım potansiyelinin bulunması bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır. Dolayısıyla son yıllarda gerçekleştirilen enerji depolama ile ilgili bilimsel araştırmalar, bu maddelerin kapsülasyonu, ısı kararlılıklarının sağlanması, sızdırma probleminin engellenmesi, ısı iletkenliğinin artırılması ve uygulandığı alanda verimin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Jamekhorshid ve ark., 2014; Mert ve ark., 2019a; Badenhorst 2019)

Alkanlar, yağ asitleri, tuz hidratlar gibi birçok madde FDM olarak enerji depolama amacıyla ısıtma-soğutma uygulamalarında kullanılmaktadır. Organik faz değiştiren maddeler sınıfında yer alan parafinler, yüksek gizli ısı depolama kapasiteleri, üstün faz değişim performansları, ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla ilgi çekmektedir. Bu malzemeler, faz değişimi esnasında katı halden sıvı hale geçiş yaparlar. Ancak, bu malzemelerin faz değişimi esnasında gösterdikleri büyük hacim değişimi ve olası sızdırma probleminden ötürü, ısı enerjisi depolama sistemlerinde doğrudan kullanılmaları sakıncalıdır. Bu sorunların üstesinden gelmek için bu malzemeler nano/mikro ya da makro boyutta kapsülasyon işlemine tabi tutulmakta ya da uygun gözenekli bir yapıya hapsedilmek suretiyle kompozit FDMler üretilmektedir. Kompozit malzeme, katı FDM ve bunu yapı içinde sabit tutabilen gözenekli matris kullanılması prensibine dayanmaktadır (Wu ve ark., 2015; Mert, 2020).

Gözenekli yapı, FDM'nin erime sıcaklığının üstünde bile sıvı sızıntısı olmadan yapıda tutulmasını sağlamaktadır. Erime veya katılaşıma işlemleri sırasında faz değişim özelliği olan madde gizli ısıyı depolar veya serbest bırakır, destek malzemesi ise erimiş fazın sızmasını önleyerek tüm sistemin katı halde kalmasını sağlar (Wang ve ark., 2012). FDM'lerin şekilce kararlılığı için birçok destek malzemesi kullanılmaktadır. Bu amaçla, metal köpükler, genleştirilmiş grafit, karbon nanotüpler, kil mineralleri gibi çok çeşitli gözenekli malzemeler kullanılabilmektedir (Chen ve ark., 2019; Umair ve ark., 2019).

Bina ısıtma/soğutma uygulamalarında ihtiyaç duyulan ısı konfor sıcaklığının karşılanabilmesi amacıyla kullanılacak faz değişim maddelerinin faz değişim sıcaklık aralığının genellikle (18-30 °C) arasında olması tercih edilmektedir. N-hekzadekan 25 °C civarında erime sıcaklığına sahip olmakla birlikte bina uygulamalarında tercih edilebilecek bir parafindir (Mert ve Mert, 2019). Fang ve ark. (2010), bina uygulamaları için FDM olarak n-hekzadekan içeren şekilce kararlı kompozit bir malzemeyi sol jel yöntemi ile hazırlamışlardır. Destek malzemesi olarak alev geciktirici özelliğinden dolayı inorganik bir malzeme olan SiO₂ kullanılmıştır. Ayrıca, kompozitlerin alev geciktirme özelliğini arttırmak için gözenekli ve mikro yapıda genişletilmiş grafit eklenmiştir. Elde edilen kompozitlerdeki n-hekzadekan kütle yüzdesi % 73,3 iken erime gizli ısı ve erime sıcaklığı 147,58 kJ/kg ve 17,97 °C olarak bulunmuştur. Mert ve ark. (2019b) yaptıkları çalışmada, n-hekzadekan içeren bir yağ asidi karışımının mikrokapsülasyonunu gerçekleştirmiştir. Çekirdek olarak oleik asit-kaprik asit/n-hekzadekan ve kabuk malzemesi olarak polistirenden oluşan mikrokapsüllerin sentezinde emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılmıştır. Elde edilen mikroFDM'nin, uygun faz değişim sıcaklık aralığına (14.1–24.0°C) ve ısı depolama kapasitesine (127.3 J/g) sahip olması nedeniyle düşük sıcaklık uygulamaları için uygun olduğu bildirilmiştir.

Ahşap gibi lignoselülozik kaynaklardan elde edilen nanoselüloz (selüloz nanokristaller veya selüloz nanofibriller) yüksek mukavemetli, düşük yoğunluklu ve ayarlanabilir yüzey kimyasına ve mükemmel bariyer özelliğine sahip biyoyumlu bir nanomateryaldir (Li ve ark., 2017; Lavoine ve Bergström 2017). Bu malzemeler inşaat, ulaşım, enerji ve biyomedikal gibi birçok mühendislik dalında önemli uygulama potansiyeline sahiptir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bu nanomalzemeler, birçok uygulamada kompozit malzemelerin geliştirilmesi aşamasında takviye ajanı/dolgu maddesi olarak kullanılabilmektedir. Bu malzemeler çevre dostu olmasının yanı sıra, alev geciktirme, süper adsorplama, üstün mekanik dayanım özelliklerine de sahiptir (Gupta ve ark., 2018; Zaman ve ark., 2020). Bu selülozik nanomateryaller nanokompozitler, şeffaf nanoselüloz filmler, arojeller, köpükler gibi biyotemelli

mühendislik malzemelerinin üretiminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Gözenekli köpük formunda da elde edilebilen bu malzemelerin düşük yoğunluk, yüksek spesifik yüzey alanı, mükemmel şekil değiştirebilme, şokları absorplama ve iyi ses yalıtım özellikleri gibi eşsiz özellikleri de mevcuttur (Gupta ve ark., 2018). Bu özellikleriyle özellikle enerji etkin binalarda kullanım için uygun malzemelerdir. Ayrıca binalarda enerjinin korunumuna yönelik uygulamalarda kullanılacak malzemelerin tutuşabilirlik özelliklerinin dikkate alınması da gereklidir.

Hidrofilik karakterdeki nanoselülozik malzemenin hidrofobik polimerlerle karışmasındaki zorluklardan ötürü uygun yöntemlerle modifikasyonları gereklidir (Kaboarani ve Riedl, 2015). Uzun alkil, fenil, glisidil ve dialil grupları taşıyan kuaterner amonyum kationları, nanoselüloz yüzeyini hidrofobik hale getirmek suretiyle modifiye etmek için kullanılabilirler. Bu sayede, bu malzemelerin hidrofobik karakterdeki polimer matrisle daha uyumlu hale gelmesi ve matris içinde dağılımları kolaylaşır (Salajkova ve ark., 2012).

Bu çalışmada, literatürden farklı olarak, doğal bir madde olan selüloz nanofibril iskelete sahip n-hekzadekan temelli kompozit faz değiştirilen maddeler hazırlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle selüloz nanofibriller katyonik bir yüzey modifikasyon ajanı olan setiltrimetil amonyum bromür (STAB) ile dondurarak şablonlama yöntemiyle modifiye edilmiştir. Dondurarak şablonlama yöntemiyle köpük formunda elde edilen gözenekli yapıdaki matris tek adımda emprenye yöntemiyle kompozit FDM eldesinde kullanılmıştır. Kuaterner amonyum tipinde bir sürfaktan olan STAB kimyasalının modifikasyon ajanı olarak kullanılmasıyla selüloz nanofibrillerin hidrofilikliğin azaltılarak FDM seçimliliğinin ve gözeneklere nüfuzunun kolaylaştırılması ve FDMlerin gözenekli köpük matrisde tutulumunu sağlayarak sızdırmazlık kontrolünün sağlanması hedeflenmiştir. Bu yolla üretilen kompozit FDMlerin ısı depolama özellikleri ve FDM içerikleri belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

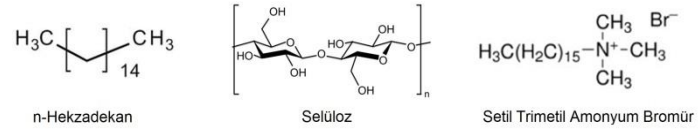
2.1. Malzemeler

Setil trimetil amonyum bromür (STAB) (katyonik sürfaktan, %98 Sigma), selüloz nanofibril (SNF) (10-20 nm, Nanografi), n-hekzadekan (n-HD) (parafin, Merck, Darmstadt, Almanya) alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden kullanılmıştır. Yapılan tüm deneylerde ultra saf su kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Yöntem

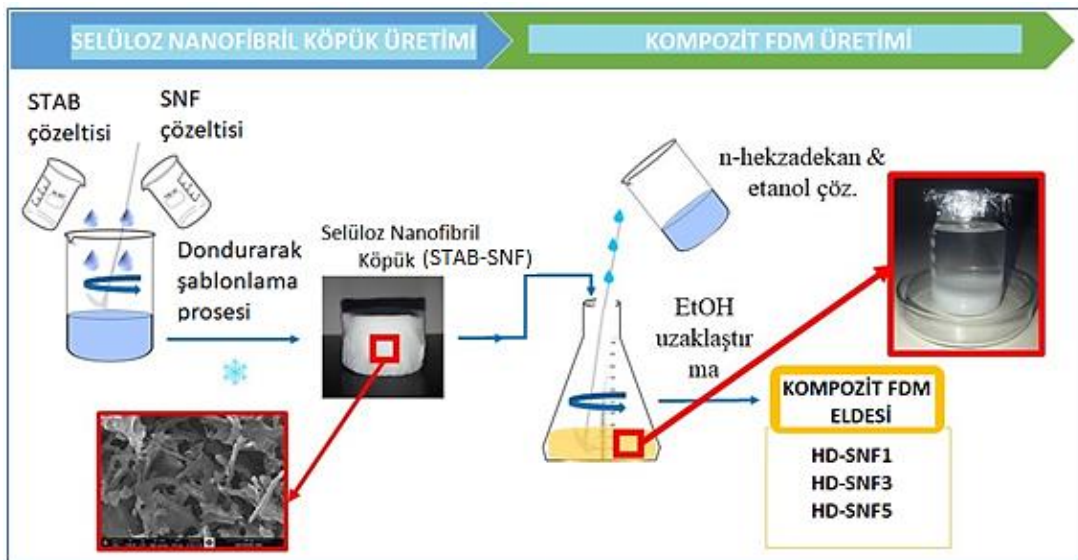
2.2.1. Katyonik Sürfaktan Varlığında Selüloz Nanofibril Köpük Destek Malzemesinin Hazırlanması ve Parafin Esaslı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Üretilmesi

Selüloz nanofibril temelli parafin esaslı kompozit faz değiştirilen maddelerin üretimi aşağıda verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları ve kompozit FDM üretim aşamaları Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları

Kompozit faz değiştirilen malzemelerin üretiminde destek malzemesi olarak kullanılacak gözenekli yapıdaki selüloz nanofibril köpük, setil trimetil amonyum bromür (STAB) katyonik yüzey aktif madde varlığında dondurarak şablonlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Kullanılan katyonik ajan sayesinde hidrofilik yapıdaki selüloz nanofibrillerin hidrofilikliğin azaltılarak n-hekzadekan emprenye işlemini kolaylaştıracak hidrofobik yüzey eldesi hedeflenmiştir.

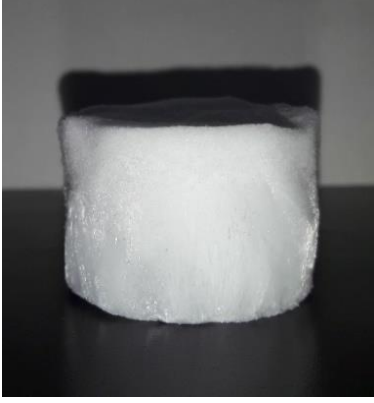


Şekil 2. Selüloz nanofibril temelli parafin esaslı kompozit faz değiştirilen maddelerin üretim aşamaları

2 g SNF 100 ml ultra saf su içinde 55°C'de 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti buz banyosuna oturtularak ultrasonik homojenizatör yardımıyla (50 Watt -1 sn on 1 sn off modunda) 10 dk süreyle homojenize edilmiştir. Daha sonra 1 g

STAB 50 ml ultra saf su içinde çözülmüştür. Elde edilen STAB çözeltisi, SNF çözeltisine yavaş yavaş ilave edilmiştir. Çözelti 55°C'de 2 saat daha karıştırılmış, ardından ultrasonik su banyosunda 55 °C'de 5 dk homojenize edilmiştir. Süre sonunda

çözelti -40°C'deki derin dondurucuda 48 saat süreyle dondurulmuştur. Dondurulmuş çözelti 120 saat süreyle -54 °C'de ve 0,024 mbar basınçtaki liyofilizatörde kurutulmuştur. Elde edilen selüloz nanofibril köpük "STAB-SNF" olarak adlandırılmıştır ve Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. STAB ajanı varlığında dondurarak şablonlama yöntemiyle üretilen modifiye edilmiş selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF)

Parafin esaslı kompozit FDMlerin üretiminde elde edilen selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) kompozit matrisi olarak, n-hekzadekan ise FDM olarak kullanılmıştır. Kompozit FDMlerin üretimi tek adımda emprenye edilmesi yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit FDMlerin bileşimi Tablo 1'de yer almaktadır. Belirli miktarda n-hekzadekan 35 °C'ye ısıtılmış ve üzerine etanol eklenerek 300 rpm'de 30 dk süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Belirlenen miktarda selüloz nanofibril köpük üzerine hazırlanan çözelti boşaltılmış ve ultrasonik banyoda 35°C'de 30 dk boyunca tutulmuştur. Elde edilen çözelti 35°C'de 350 rpm'de 24 saat boyunca mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda elde edilen kompozit malzemeler 55°C'deki vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur.

Tablo 1. Kompozit FDMlerin bileşimi

Adlandırma	Selüloz Nanofibril Köpük (STAB-SNF)		N-hekzadekan (n-HD)	
	% Miktarı	g	% Miktarı	g
HD-SNF1	%90	0,9	%10	0,1
HD-SNF3	%70	0,7	%30	0,3
HD-SNF5	%50	0,5	%50	0,5

2.2.2. Selüloz Nanofibril Köpüğün (STAB-SNF) ve Parafin Esaslı Kompozit Faz Değiştiren Maddelerin Karakterizasyonu

Selüloz nanofibrillerin ve STAB ajanı varlığında üretilen selüloz nanofibril esaslı köpüğün (STAB-SNF) morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (FEI, Quanta FEG 250 Model) kullanılarak belirlenmiştir. Aynı numunelerin kimyasal karakterizasyonu ise FT-IR spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) ile 650-4000 cm⁻¹ dalga boyunda oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Üretilen kompozit FDMlerdeki n-hekzadekan içeriği FT-IR analizi ile doğrulanmıştır. Bu kompozitlerin erime entalpisi, ΔH_e ve kristallenme entalpisi, ΔH_k ile faz değişim sıcaklıkları (erime sıcaklığı, T_e ve kristallenme sıcaklığı, T_k) ise Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Seiko, DSC 7020) ile 0 ila 80°C sıcaklık aralığında, 5 °C.dk⁻¹ ısıtma/soğutma hızında ve azot (N₂) atmosferi altında ölçülmüştür. Kompozit malzemelerdeki FDM içeriği (%) ise DSC analiziyle saptanan entalpi değerlerinden aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{FDM İçeriği (\%)} = [\Delta H_{\text{Kompozit FDM}} / \Delta H_{\text{FDM}}] \times 100 \quad (1)$$

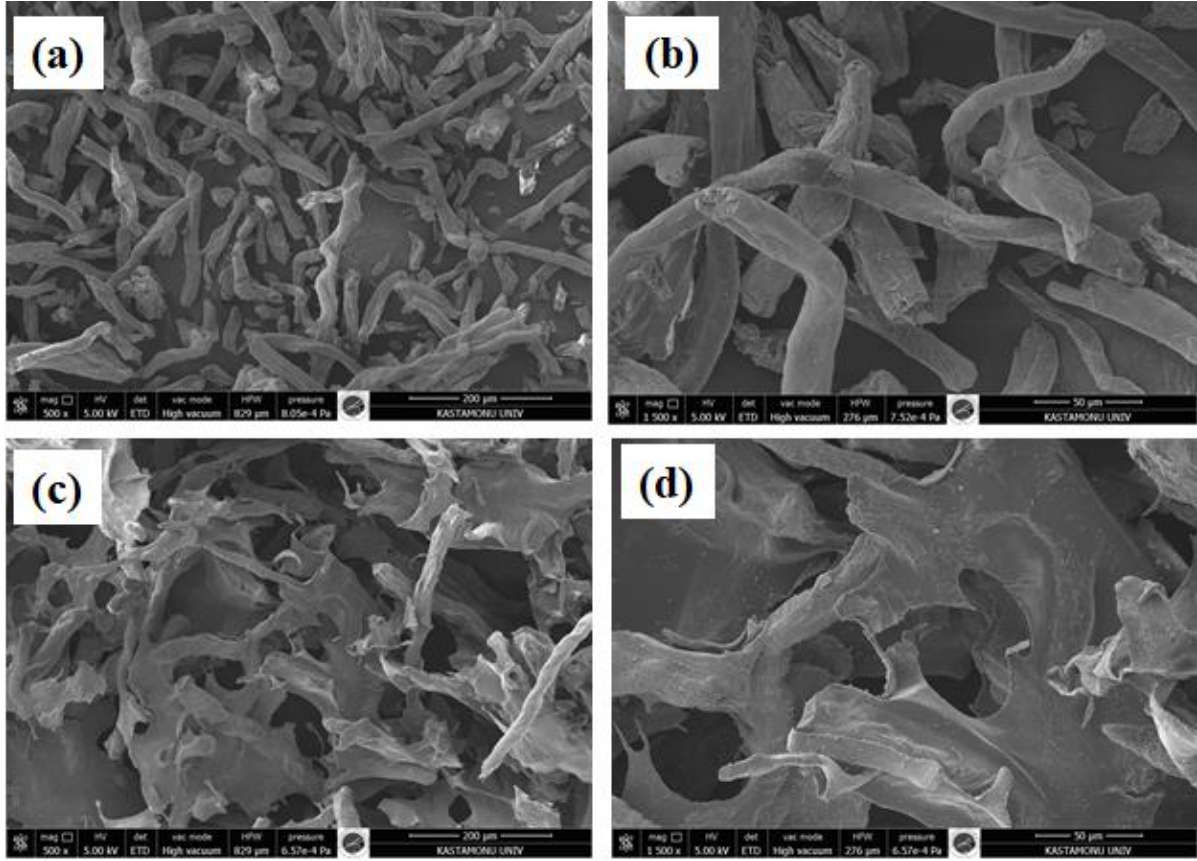
Burada ΔH_{Kompozit FDM} üretilen kompozit malzemenin erime entalpisini gösterirken, ΔH_{FDM} faz değiştiren maddenin erime entalpisini göstermektedir.

Üretilen selüloz nanofibril köpük ve kompozit malzemelerin morfolojik karakterizasyonu ise Polarize Optik Mikroskop (POM) (Leica DM2700P) ile gerçekleştirilmiştir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Katyonik Sürfaktan Varlığında Üretilen Selüloz Nanofibril Köpük Destek Malzemesinin Morfolojisi ve Kimyasal Yapı Analizi

Ticari olarak satın alınan beyaz toz görünümündeki selüloz nanofibrillerin (SNF) ve STAB ajanı varlığında dondurarak şablonlama yöntemiyle yapılan modifikasyon işlemi sonrası elde edilen selüloz nanofibril köpüğün (STAB-SNF) morfolojik değişimi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Şekil 4'de selüloz nanofibrillerin saf halinin ve köpük formunun düşük ve yüksek magnifikasyondaki SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4'de görüldüğü gibi saf selüloz nanofibriller modifikasyon öncesi birbirinden bağımsız serbest iplikler şeklinde dağılmış bulunurken, STAB katyonik sürfaktan varlığında gerçekleştirilen modifikasyon işlemi sonucunda mikrofibril ağlardan oluşan homojen gözenekli bir yapıya dönüşmüştür. Oluşan bu gözenekler dondurarak kurutma tekniğinin bir sonucu olarak donmuş su moleküllerinin süblimasyonundan ileri gelmektedir. Oluşan bu gözenekli yapı sayesinde FDMlerin emprenye edilmesi için gerekli yüzey alanı ve gözenekli yapı elde edilmiştir.



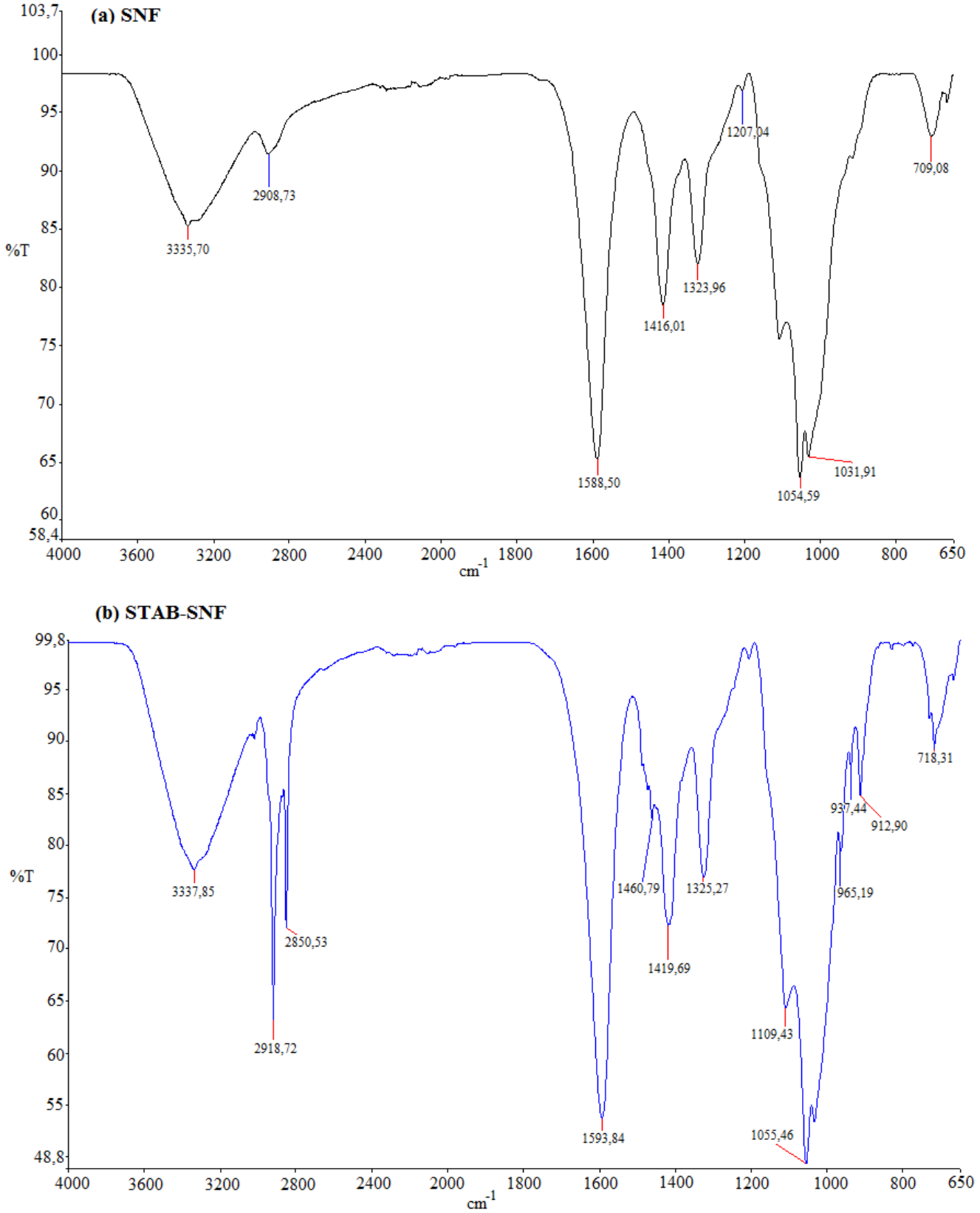
Şekil 4. Düşük ve yüksek magnifikasyondaki taramalı elektron mikroskopu görüntüleri: (a)-(b) Ticari olarak satın alınan selüloz nanofibriller (SNF), (c)-(d) STAB ajanı ile modifiye edilmiş selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF)

Ayrıca, elde edilen gözenekli matris yapıdaki STAB ajanı sayesinde FDM seçiciliğini ve tutulumunu arttırmaya olanak sağlamaktadır. Elde edilen selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) destek malzemesi olarak kompozit FDMlerin üretiminde kullanılmıştır.

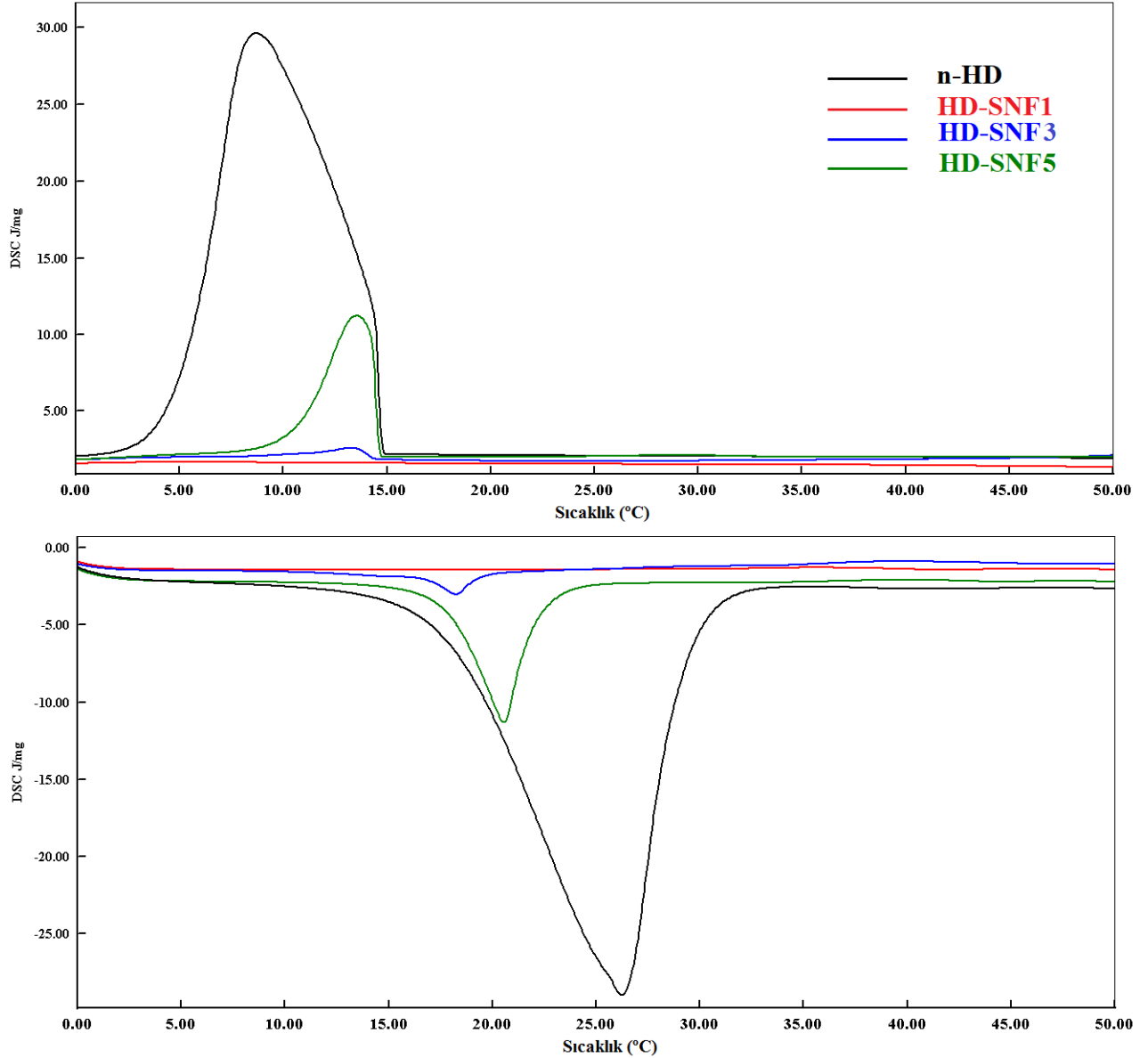
Selüloz nanofibrillerin (SNF) ve üretilen selüloz nanofibril köpüğün (STAB-SNF) kimyasal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 5'te yer almaktadır. 1323 cm^{-1} ve $1100-1030\text{ cm}^{-1}$ bandında görülen pikler ise sırasıyla selülozun O-H ve C-O gerilmelerine aittir. STAB-SNF ait spektrum incelendiğinde ise selüloza ait karakteristik piklere ek olarak 2918 ve 2850 cm^{-1} 'de STAB ajanının sahip olduğu metil ve metilen gruplarının neden olduğu C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ bandında yer alan pikler ise STAB'ın C-H bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bundan başka 3337 cm^{-1} 'deki yaygın pik SNF yüzeyindeki OH grupları ile STAB'daki (OH...N⁺) amonyum bileşeni arasındaki elektrostatik etkileşime atfedilebilir. Tüm bu analiz sonuçlarına göre selüloz nanofibrillerin STAB ajanıyla modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiği doğrulanmıştır. Yapıya STAB ajanının katılması hidrofilik yapıdaki selüloz nanofibrillerin yüzeyinin n-hekzadekan emprenye işlemine olanak sağlayacak şekilde hidrofobik hale getirilmesine olanak sağlamaktadır.

3.2. Parafin Esaslı Kompozit FDMlerin Isıl Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada n-hekzadekan parafin esaslı FDM olarak, üretilen selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) ise kompozit matrisi olarak kullanılmış ve tek adımda emprenye işlemi yöntemiyle kompozit FDMler hazırlanmıştır. N-hekzadekanın ve üretilen kompozit FDMlerin DSC soğutma ve ısıtma eğrileri Şekil 6'da, bu eğrilerden elde edilen ısıl özellikler ise Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 2'de verilen DSC sonuçları incelendiğinde n-HD'nin pik erime ve kristallenme sıcaklıkları sırasıyla $26,22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $8,67\text{ }^{\circ}\text{C}$ bulunmuş, erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 210 J.g^{-1} ve -210 J.g^{-1} olarak tespit edilmiştir. Buna karşın üretilen kompozitlerin n-HD'a kıyasla pik erime sıcaklıkları daha düşük, pik kristallenme sıcaklıkları ise göreceli olarak daha yüksek bulunmuştur. Üretilen kompozitler içinde FDM içeriği (%) denklem (1)'e göre hesaplanmış ve en yüksek n-HD içeriğine HD-SNF5 adlı kompozitin sahip olduğu görülmüştür. Teorik olarak HD-SNF5 kompozitinin bileşimi %50 n-HD içeriyorken, DSC analizi sonucunda bu kompozitin %26,05 n-HD içerdiği bulunmuştur. Bu durumun emprenye işlemi sürecinde gerçekleştirilen karıştırma ve aktarma işlemleri esnasındaki kayıplardan ileri geldiği söylenebilir. Diğer yandan bu kompozit malzemenin pik erime ve pik kristallenme sıcaklıkları sırasıyla $20,54\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $13,55\text{ }^{\circ}\text{C}$ bulunurken, erime entalpisi $54,7\text{ J/g}$, kristallenme entalpisi ise $-52,9\text{ J/g}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. (a) Ticari olarak satın alınan selüloz nanofibrillerin (SNF) ve (b) STAB ajanı ile modifiye edilmiş selüloz nanofibril köpüğün (STAB-SNF) FT-IR spektrumları



Şekil 6. n-HD ve kompozit FDMlerin DSC soğutma ve ısıtma eğrileri

Tablo 2. n-HD ve kompozit FDMlerin DSC analizi sonucu elde edilen ısıl özellikleri

Malzeme	^a T _{ie} (°C)	^b T _{pe} (°C)	^c T _{se} (°C)	^d ΔH _e (J.g ⁻¹)	^e T _{ik} (°C)	^f T _{pk} (°C)	^g T _{sk} (°C)	^h ΔH _k (J.g ⁻¹)	n-hekzadekan içeriği (%ağır.)
n-HD	18,16	26,22	29,18	210	14,71	8,67	4,58	-210	100,0
HD-SNF1*	15,18	17,04	18,21	0,25	-	-	-	-	0,11
HD-SNF3	16,39	18,23	19,50	16,0	14,28	13,30	10,27	-9,06	7,61
HD-SNF5	17,73	20,54	22,41	54,7	14,57	13,55	10,18	-52,9	26,05

*FDM içeriği düşük olduğundan soğutma eğrisinde pik gözlenmemiştir.

^aDSC ısıtma eğrisinde ilk erime sıcaklığı

^bDSC ısıtma eğrisinde pik erime sıcaklığı

^cDSC ısıtma eğrisinde son erime sıcaklığı

^dDSC ısıtma eğrisinde erime entalpisi

^eDSC soğutma eğrisinde ilk kristallenme sıcaklığı

^fDSC soğutma eğrisinde pik kristallenme sıcaklığı

^gDSC soğutma eğrisinde son kristallenme sıcaklığı

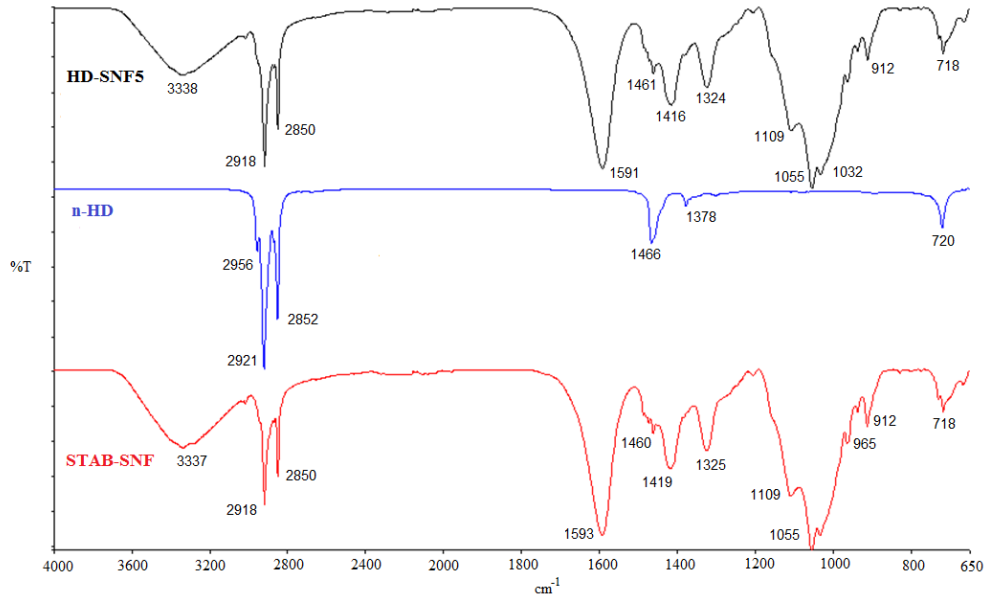
^hDSC soğutma eğrisinde kristallenme entalpisi

3.3. Parafin Esaslı Kompozit FDMlerin Kimyasal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

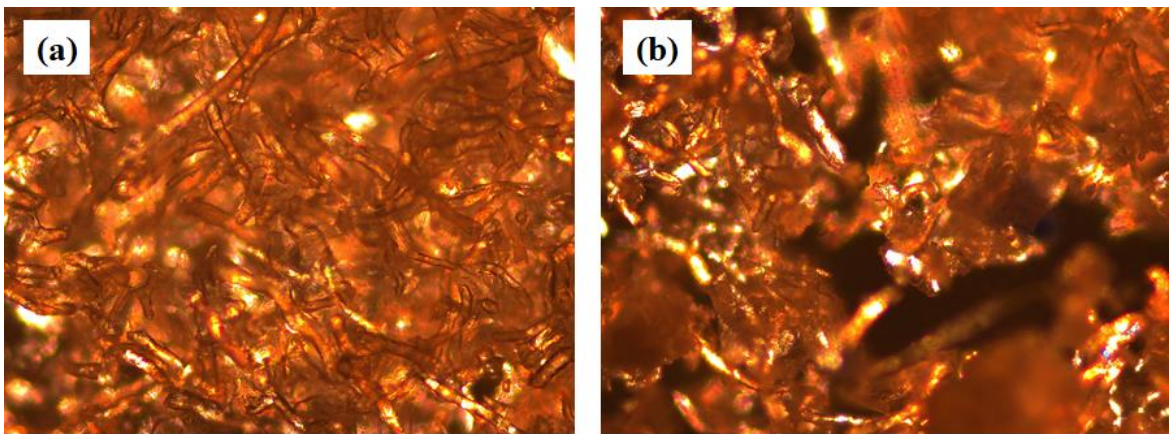
Emprenye işleminin başarısını doğrulamak için selüloz nanofibril köpüğün (STAB-SNF), n-hekzadekanın (n-HD) ve kompozit FDM'nin (HD-SNF5) FT-IR analizi ile spektrumları elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 7'de sunulmuştur. N-hekzadekana ait spektrum incelendiğinde C-H grubuna ait gerilme titreşimleri 2956, 2921 ve 2852 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1466 cm^{-1} 'deki pik C-H bükülme titreşiminden ileri gelmektedir. Bundan başka 1378 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} 'de görülen pikler ise metil bükülme titreşimi kaynaklıdır (Mert ve Mert, 2020). HD-SNF5 kompoziti incelendiğinde ise bu spektrumun hem n-HD'a, hem de selüloz

temelli kompozit matrisdeki (STAB-SNF) tüm karakteristik pikleri içerdiği görülmüştür. Bu veriler parafin esaslı kompozit malzemenin başarılı bir şekilde üretildiğini teyit etmektedir.

Elde edilen HD-SNF5 kompozitinin FDM içeriği polarize optik mikroskop (POM) ile görüntülenmiştir. Şekil 8a'da destek materyali olarak üretilen STAB-SNF matrisine ait POM görüntüsü, Şekil 8b'de ise yapıda FDM bulunduran HD-SNF5 kompozitine ait POM görüntüsü sunulmuştur. Görüntülerden de net şekilde görüldüğü üzere n-HD emprenye işlemi neticesinde boş selüloz temelli köpüğe kıyasla kompozit malzemede FDM varlığını kanıtlayan daha koyu ve opak bölgeler görüntülenmiştir.



Şekil 7. n-HD, STAB-SNF ve HD-SNF5 kompozitinin FT-IR spektrumları



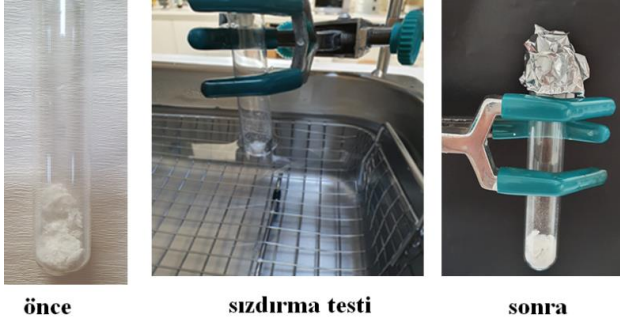
Şekil 8 (a) Selüloz nanofibril köpük (STAB-SNF) ve (b) HD-SNF5 kompozitinin POM görüntüleri

3.4. Parafin Esaslı Kompozit FDMlerin Sızdırma Testi

Üretilen STAB-SNF5 kompozitinin FDM erime sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda sızıntı yapıp yapmadığını test etmek e-ISSN: 2148-2683

amacıyla üretilen kompozit malzeme bir cam tüpe yerleştirilmiş ve 45 ± 5 °C sabit sıcaklıktaki bir su banyosunda bir saat süreyle tutulmuştur (Şekil 9). Süre sonunda cam tüp çeperinde sızıntıya atfedilebilecek herhangi bir yağ damlacığı gözlenmemiştir. Buna göre üretilen bu kompozit malzemenin söz konusu sıcaklıkta

FDM sızıntısı göstermediği ve kararlılığını sürdürdüğü söylenebilir.



Şekil 9 HD-SNF5 kompozitinin sızdırma testi öncesi ve sonrası görüntüleri

4. Sonuç

Bu çalışmada, selüloz nanofibril temelli ve parafin esaslı kompozit faz değiştirilen maddeler tek adımda emprenye işlemi yöntemiyle hazırlanmıştır. FDM olarak bir parafin olan n-hekzadekan, iskelet olarak ise selüloz nanofibrillerin bir kuaterner amonyum sürfaktan olan setil trimetil amonyum bromür (STAB) varlığında dondurarak şablonlama yöntemiyle modifikasyonu sonucu elde edilen köpük kullanılmıştır. Farklı bileşimlerde üretilen kompozit malzemelerin gerçekleştirilen ısıl analizleri sonucunda en yüksek FDM içeriği (%26,05), %50 STAB-SNF köpük-%50 n-HD bileşiminden oluşan HD-SNF5 kompozitinde elde edilmiştir. Bu kompozitin pik erime ve pik kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 20,54 °C ve 13,55 °C, erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 54,7 J/g ve -52,9 J/g olarak bulunmuştur. Gerçekleştirilen FT-IR analizi ve çekilen polarize optik mikroskop görüntüleriyle kompozit yapısındaki FDM varlığı kanıtlanmıştır. Analiz sonuçlarına göre elde edilen selüloz temelli yeşil mühendislik ürünü bu kompozit malzemenin özellikle sürdürülebilir yeşil akıllı binalarda iç konfor sıcaklığının sağlanmasına yönelik enerji depolama uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip olduğu öngörülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 2020/YL/0005).

Kaynakça

Badenhorst H (2019) A review of the application of carbon materials in solar thermal energy storage. *Solar Energy* 192:35–68.

Chen X., Gao H., Atinafu D.G., (2019). Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications. *Chemical Engineering Journal*, 356, 641-661.

Gupta, S., Martoia, F., Orgéas, L., Dumont, P.J.J., (2018). Ice-Templated Porous Nanocellulose-Based Materials: Current Progress and Opportunities for Materials Engineering. *Applied Sciences*, 8, 2463.

Jamekhorshid A., Sadrameli S.M., Farid M., (2014). A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 531-542.

Kaboorani, A. and Riedl, B. (2015). Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant. *Industrial Crops and Products*, 65, 45-55.

Lavoine N. and Lennart Bergström L., (2017). Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications. *Mater. Chem. A*, 2017, 5, 16105. *Review. Journal of Materials Chemistry A*, 5, 16105-16117.

Li, Y., Yu, S., Chen, P., Rojas, R., Hajian, A., Berglund, L., (2017). Cellulose nanofibers enable paraffin encapsulation and the formation of stable thermal regulation nanocomposites. *Nano Energy*, 34, 541-548.

Mert, M., Sert, M., Mert, 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 H.H., Mert M.S. (2019). Preparation and characterization of encapsulated phase change materials in presence of gamma alumina for thermal energy storage applications. *Thermochimica Acta*, 681, 178382.

Mert M.S., Mert H.H., Sert, M. (2019a). Investigation of Thermal Energy Storage Properties of a Microencapsulated Phase Change Material Using Response Surface Experimental Design Methodology”, *Applied Thermal Engineering*, 149, 401-413.

Mert M.S., Mert H.H., Yılmaz Gümüş C., (2019b). Preparation and characterization of paraffin microcapsules for energy-saving applications”, *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 47874.

Mert H.H., 2020. PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage. *International Journal of Energy Research*, 44 (8), 6583-6594.

Mert, H., Mert, M., (2020). Faz Değiştiren Madde Olarak n-Hekzadekan Esaslı Mikrokapsüllerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isıl Performansının T-Kayıt Yöntemiyle Belirlenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18), 148-161.

Salajkova, M., Berglund L.A., Zhou, Q., (2012). Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium Salts. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 19798-19805.

Umair M.M., Zhang Y., Iqbal K., Zhang S., Tang B., (2019). Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage – A review. *Applied Energy*, 235, 846-873.

Wang, C., Feng, L., Li, W., Zheng, J., (2012). Shape-stabilized phase change materials based on polyethylene glycol/porous carbon composite: the influence of the pore structure of the carbon materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105, 21-26.

Wu, D., Wen W., Chen, S., Zhang, H., (2015). Preparation and properties of a novel form-stable phase change material based on a gelator. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2589-2600.

Zaman, A., Huang, F., Jiang, M., Wei, W., Zhou Z., (2020). Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A review. *Energy and Built Environment*, 1(1), 60-76.