



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jieng.org>

Oleik asit/nişasta/grafit temelli kompozit faz değıştiren malzemelerin hazırlanması ve ısıl özelliklerinin incelenmesi

Mehmet Selçuk Mert*^a, Hatice Hande Mert^b, Sude Yıldız^a, Fikret Yüksel^a

^aYalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye

^bYalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye.

MAKELE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 5 Mayıs 2023

Düzeltilme 14 Eylül 2023

Kabul 21 Eylül 2023

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Faz değıştiren malzeme,
Mikrokapsülasyon,
Enerji depolama,
Kompozit malzeme.

ÖZET

Faz Değıştiren Malzemeler (FDM'ler), faz değışimi esnasında görülen donma ve erime süreçleri boyunca ısıl enerjinin gizli ısı formunda depolanmasına ve salınmasına izin veren akıllı malzemelerdir. Bu çalışmada, ısıl enerji depolama uygulamalarında kullanılmak üzere oleik asit/nişasta temelli kompozit faz değıştiren malzemeler (OA/St) dondurarak kurutma tekniği ile üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Ek olarak, ısı transfer hızını iyileştirmek amacıyla yüksek ısıl iletkenliğe sahip genleştirilmiş grafit varlığında benzer örnekler (OA/St/% IGF) hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit FDM'lerin; Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile gerçekleştirilen morfolojik, kimyasal ve ısıl karakterizasyon teknikleriyle özellikleri incelenmiştir. Elde edilen OA/St kompozit FDM'nin ısıl enerji depolama kapasitesi 18,23 kJ/kg, erime ve kristalizasyon pik sıcaklıkları sırasıyla, 5,83 °C ve -8,10 °C olarak bulunmuştur. OA/St/% IGF Kompozit FDM'nin ise bu özellikleri sırasıyla; 18,54 kJ/kg, 5,66 °C ve -8,15 °C olarak belirlenmiştir. Buna ilaveten, elde edilen kompozitlerin ısıl davranışları Sıcaklık-Kayıt (T-Kayıt) yöntemiyle araştırılmış ve bir ısıl özellikler analiz cihazı kullanılarak ısıl iletkenlikleri ölçülmüştür. Sonuç olarak, elde edilen bulgular temelinde, hazırlanan kompozit FDM'lerin başta tarımsal seralarda don olaylarının önlenmesi, gıda ve medikal soğuk depolama uygulamaları gibi çok çeşitli pratik uygulama alanlarında ortam sıcaklık gereksinimlerinin karşılanmasında uygun birer aday olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Preparation of oleic acid/starch/graphite based composite phase change materials and investigation of their thermal properties

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 May 2023

Received in revised form 14 Sep 2023

Accepted 21 Sep 2023

Available online

Keywords:

Phase change material,
Microencapsulation,
Energy storage,
Composite material

ABSTRACT

Phase change materials (PCMs) are smart materials that allow thermal energy to be stored and released in the form of latent heat during the freezing and melting processes seen during phase change. In this study, oleic acid/starch based composite phase change materials (OA/St) were produced by freeze drying technique and characterized with the aim of using in thermal energy storage applications. In addition, similar samples (OA/St/1%GF) were prepared in the presence of expanded graphite with high thermal conductivity in order to improve the heat transfer rate. The properties of obtained composite PCMs were investigated by morphological, chemical, and thermal characterization techniques performed with Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The thermal energy storage capacity of the obtained OA/St composite PCM was found to be 18.23 kJ/kg and the melting and crystallization peak temperatures were found to be 5.83 °C and -8.10 °C, respectively. These thermal characteristics of OA/St/IGF composite PCM are respectively; It was determined as 18.54 kJ/kg, 5.66 °C and -8.15 °C. Additionally, the thermal behaviors of the obtained composites were investigated by the Temperature-History (T-History) method and their thermal conductivities were measured by using a thermal properties analyzer. As a consequence, based on the findings obtained, it has been evaluated that the prepared composite PCMs can be used as suitable candidates to meet the ambient temperature requirements in a wide variety of practical application areas, such as preventing frost in agricultural greenhouses, food and medical cold storage applications.

I. GİRİŐ

Enerji depolama, geleneksel ve yenilenebilir enerji sistemlerinin verimli bir Şekilde kullanılmasında son yıllarda önemli bir araç olarak görölmektedir. GeniŐ bir yelpazede farklı amaçlara yönelik uygulama alanlarına sahip olan enerji depolama teknolojileri, kaynakların daha etkin kullanılmasını sağlamakla birlikte, çeşitli sistemler için enerjinin verimli kullanılmasında da fırsatlar sunar. Bu teknolojiler içinde yer alan ısı enerji depolama da son yıllarda araŐtırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir. Isı enerjisi, termokimyasal, duyulur ve gizli ısı formlarında depo edilebilir ve depolanan enerji farklı bir zamanda kullanılabilir. Gizli ısı depolama, Faz DeęiŐtiren Malzemeler (FDM'ler) olarak isimlendirilen yeni nesil enerji malzemeleri ile gerçekteştirilmektedir. Bu tip depolamada, kullanılan malzemenin faz deęiŐimini sırasında bir miktar ısı salınmakta veya absorbe edilmektedir. Ancak, bir maddenin etkin bir gizli ısı depolama malzemesi olarak kullanılabilmesi için nano-mikro veya makro ölçekte kapsüllenmesi veyahut da başka tipteki bir malzemeyle kompozit bir yapı haline getirilerek kararlı bir yapıya kavuŐturulması gerekmektedir [1, 2].

FDM'ler organik, inorganik ve ötektik olarak üç grupta sınıflandırılmaktadır [3, 4]. Bunlardan organik esaslı FDM'ler, yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılıkları, ısı dayanıklılıkları, yüksek erime gizli ısısına sahip olmaları, geniŐ bir sıcaklık aralığında kullanılabilmeleri, ekonomik olmaları, korozif ve zehirleyici olmamaları gibi avantajlarıyla birçok ısı enerji depolama uygulamalarında tercih edilmektedir [3]. Diğer yandan ısı iletkenliklerinin düşük olması ve katı-sıvı faz dönüŐümü esnasında görölen sızdırma sorunu nedeniyle uygulamada birtakım kısıtlamalar görölmektedir. Isı iletkenlik, ısı iletim hızının bir göstergesidir. Isı iletkenliğin düşük olması, ısı transfer hızının azalmasına yol açarak, organik FDM'lerin Şarj/deşarj sürelerinin artmasına neden olur. Diğer yandan katı-sıvı faz geçiŐi esnasında FDM'nin sınırlayıcı bir yapıda korunmaması nedeniyle uygulanan alanda ya da cihazda problemler ortaya çıkmaktadır. Şekilce kararlı kompozit FDM'lerin geliŐtirilmesiyle sızdırmanın azaltılması ya da önlenmesi ve ısı iletkenliğin artırılması mümkün olmakta ve bu dezavantajlar giderilmektedir. Gözenekli malzemeler, nanomalzemeler gibi çeşitli destek malzemelerinin kullanılması veya mikro/nanokapsülasyon yoluyla Şekilce kararlılık sağlanabilmekte ve FDM'nin termo-fiziksel özellikleri iyileŐtirilebilmektedir [4].

Kapsülasyon işlemi, söz konusu malzemenin bir kap içinde ya da kaplama içinde kapalı tutulması prensibine dayanmaktadır. FDM'lerin kapsülasyonu ile yüzey alanının artırılmasının yanı sıra, sıvı fazda FDM kaybının ve çevre Őartlarından etkilenmesinin önlenmesi de mümkün olmaktadır [5]. Ayrıca, bu yöntemle ısı iletkenliğin artırılması ve faz geçiŐi nedeniyle yapıdaki deęiŐiklięin önlenerek malzemenin formunun korunması mümkündür [6]. FDM'lerin kapsülasyonu için kabuk malzeme olarak çeşitli organik polimerler [7-9], inorganik malzemeler [10-12], metaller [13-15] ya da hibrit yapılar [16-18] kullanılabilir.

Nişasta yüksek bir oranda tüketilen petrokimyasal kaynaklı polimerlere kıyasla, düşük maliyeti, benzersiz özellikleri ve performansı nedeniyle ilgi çeken doğal polimerlerden biridir. Polisakkaritler grubuna dahil olan nişasta biyopolimerlerin ve biyomakromoleküllerin önemli bir üyesidir ve özellikle plastik endüstrisinde çevre dostu ve düşük maliyetli plastik malzemelerin, karıŐımların veya kompozitlerin üretiminde dolgu olarak kullanılmaktadır [19]. Son yıllarda, sentetik petrol bazlı plastik filmlerin yaygın kullanıldığı sera ve tarımsal uygulamalarda artan çevresel kaygılar nedeniyle, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, çevre dostu hammaddeler alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Bu noktada, nişasta, selüloz, aljinat gibi doğal polimerler tarımsal uygulamalarda çevre dostu ve sürdürülebilir kaynaklar olarak tercih edilmektedir [20].

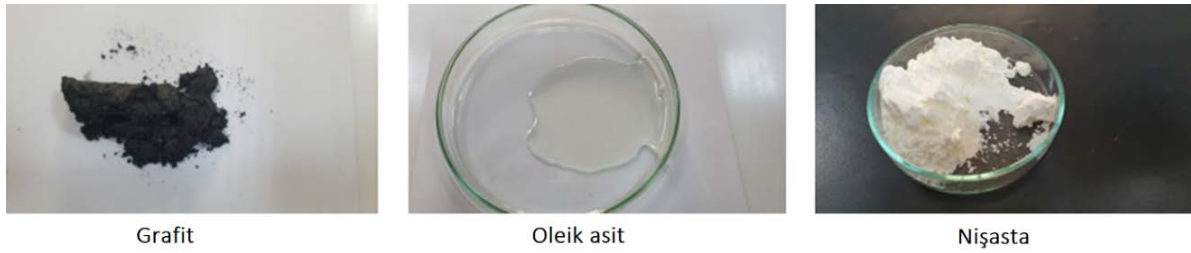
Yüksek faz geçiş sıcaklıklarına sahip enerji depolama malzemeleri pek çok araştırmacı tarafından geniş çapta çalışılmakta iken, soğuk depolama uygulamalarına yönelik faz değiştiren malzemelerin seçimindeki sınırlamalardan ötürü bu alanda daha az çalışılmaktadır. Soğuk depolama uygulamalarına yönelik FDM'lerin düşük faz değişim sıcaklıklarına (~5 °C civarında) sahip olması gerekir. Ancak güvenlik, yakıcılık, yanıcılık ve maliyet gibi unsurlar dikkate alındığında bu sıcaklık aralığında doğrudan çok az malzeme seçilebilir [21]. Organik esaslı FDM'ler ya da bunların ötektik karışımları ile bu amaca yönelik FDM seçimi yapılabilmesine rağmen, gerçek uygulamalarda bu malzemelerin nispeten düşük olan termal iletkenliklerinin de ısı transferini arttırmaya yönelik birtakım katkılarla iyileştirilmesi oldukça önemlidir. Oleik Asit (C₁₈H₃₄O₂) organik FDM sınıfından açık sarı renkte, 5-7 °C civarında erime noktasına sahip olan ve düşük sıcaklık soğuk depolama uygulamalarında kullanılabilen bir yağ asididir [22]. Oleik asit 18 karbon atomlu asil zincirinin merkezinde bir cis-çift baęa sahiptir. Asil zinciri bu çift baę ile iki parçaya; yani çift baę ile terminal metil grubu arasındaki zincir segmenti (ω -zincir) ve çift baę ile karboksil grup arasındaki zincir segmenti (Δ -zincir) olmak üzere iki parçaya bölünür. Bu iki zincir bölümünün farklı fiziksel özellikler sergilemesi beklenmektedir. Bundan başka oleik asitin polimorfik yapıları olan γ -formu ve α -formu, ω -zincirinin konformasyonel yapısının farkından ileri gelir [23, 24]. Hayvansal ve bitkisel kaynaklarda doğal olarak bulunan oleik asitin, ısıl enerji depolama karakteristiklerinde temin edilen kaynağının ve saflığının önemli bir etkisi olmakla birlikte, sahip olduğu γ - ve α -formuna ait dönüşümlerden kaynaklı olarak faz geçiş sıcaklığı ve entalpisi ile ilgili değerlerde literatürde farklılıklar gözlenmektedir [25-27]. Cedeño ve ark. [28] yaptıkları bir çalışmada oleik asitin erimeden önce tersinir katı-katı faz geçişinin 225 K de (-48,15 °C ve $\Delta H=3.6$ J/g) gerçekleştiğini, erimenin ise 278 K (4,85 °C ve $\Delta H=75,5$ J/g) de görüldüğünü rapor etmişlerdir. Diğer yandan bu yağ asidinin kristallenme sürecinde sıvı-sıvı faz dönüşümünün 272 K de (-1,15 °C ve $\Delta H= -10.5$ J/g), sıvı-katı faz dönüşümünün ise 260 K de (-13,15 °C ve $\Delta H= -61.0$ J/g) olduğunu tespit etmişlerdir.

Bu çalışmada, oleik asit/nişasta temelli kompozit faz değiştiren malzemeler dondurarak kurutma tekniği ile üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Ek olarak, ısı transfer hızını iyileştirmek amacıyla yüksek ısıl iletkenliğe sahip geniştirilmiş grafit varlığında benzer örnekler de hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit FDM'nin; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile gerçekleştirilen morfolojik, kimyasal ve ısıl karakterizasyon teknikleriyle özellikleri incelenmiştir.

II. DENEYSEL YÖNTEM

2.1 Malzemeler

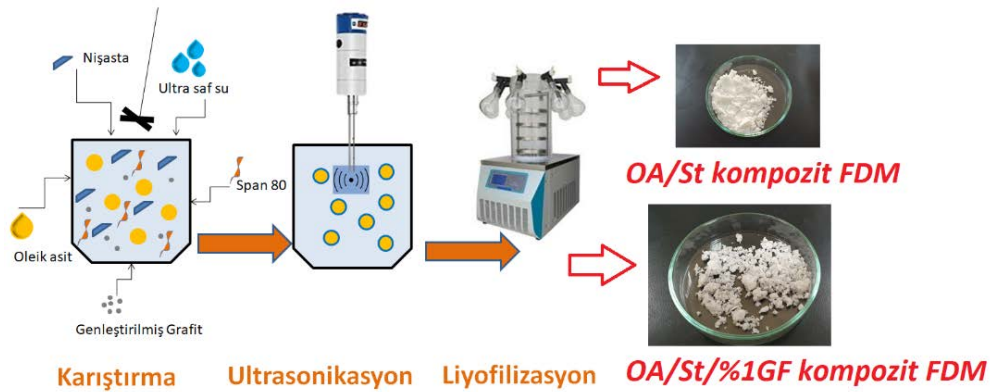
Oleik asit (OA, Carlo Erba Reagents, Fransa), gıdai mısır nişastası (St, perakende), geniştirilmiş grafit (GF, Nanografi, saflık >%96, Türkiye), Span 80® (Aldrich Chemistry, Almanya) temin edildiği şekilde kullanılmıştır. Ultra saf su ile deneyler gerçekleştirilmiştir. şekil 1'de faz değiştiren malzeme olarak seçilen oleik asit, kabuk malzeme olarak kullanılan nişasta ve ısıl özellikleri geliştirmek için kullanılan yüksek ısıl iletken özellikteki geniştirilmiş grafit görülmektedir.



şekil 1. Kompozit FDM eldesinde kullanılan malzemelerin oda sıcaklığındaki dijital kamera görüntüleri

2.2 Oleik asit/nişasta/grafit esaslı kompozit faz değiştiren malzemelerin hazırlanması

Oleik asitin, genleştirilmiş grafit dolguları varlığında nişasta ile mikrokapsülasyonu, sulu ortamda karıştırma, ultrasonikasyon ve liyofilizasyon işlemlerinden oluşan bir dizi prosedüre göre gerçekleştirilmiştir (şekil 2). Ultra saf su, nişasta ve Span 80® 60 dakika boyunca mekaniksel olarak karıştırılmıştır. Ayrı bir yerde genleştirilmiş grafit (ağırlıkça %1), Span 80® içeren sulu ortamda dağıtılmıştır. Nişasta solüsyonu üzerine, grafit solüsyonu ve oleik asit ilave edilerek bir süre daha mekaniksel karıştırma sürdürülmüştür. Karışım, buz banyosuna oturtularak ultrasonik homojenizatör (Bandelin SONOPULS HD 2200, 20 kHz) ile 20 dakika boyunca homojenize edilmiştir. Karışım polietilen tüplere aktarılmış ve -37 °C de 48 saat süresince dondurulmuştur. Donmuş örnekler liyofilizatörde -54 °C de, 0,024 mbar basınçta 120 saat süreyle kurutulmuştur. Aynı prosedür genleştirilmiş grafit dolguları olmadan tekrar edilmiştir. Elde edilen oleik asit/nişasta ve oleik asit/nişasta /grafit temelli kompozit FDM örnekleri sırasıyla “OA/St” ve “OA/St/%1GF” olarak isimlendirilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin toplam miktarları Tablo 1’de sunulmuştur.



şekil 2. Oleik asit/nişasta/grafit esaslı kompozit faz değiştiren malzemelerin hazırlanma aşamaları

Tablo 1. Kompozit FDM’lerin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin miktarları

Kompozit FDM	Ultra saf su (mL)	Oleik asit (g)	Nişasta (g)	Span 80® (g)	Grafit (g)
OA/St	230	10	40	3,1	0
OA/St/%1GF	180	10	40	3,1	0,1

2.3. Elde edilen malzemelerin karakterizasyonu

Elde edilen mikrokapsülennmiş kompozit FDM'lerin kimyasal, ısıl ve morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Oleik asit, nişasta ve üretilen kompozit FDM'lerin kimyasal yapıları FT-IR spektrofotometresi (Perkin Elmer, Spectrum 100) ile 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilen analizler ile aydınlatılmıştır. Kompozit FDM'lerin morfolojik analizi SEM-Taramalı Elektron Mikroskobu (FEI, Ouanta FEG 250 model, Thermo Scientific) ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin gizli ısı depolama özellikleri azot atmosferi altında -30 ila 80 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Perkin-Elmer DSC-6) ile belirlenmiştir. Elde edilen kompozit FDM'lerin termal enerji depolama performansları aşağıdaki denklemlere göre katılma oranı (R), katılma verimliliği (E) ve termal depolama kapasitesi (η) hesaplanarak değerlendirilmiştir [29].

$$R = \frac{\Delta H_{m,Kompozit\ FDM}}{\Delta H_{m,OA}} \times 100\% \quad (1)$$

$$E = \frac{\Delta H_{m,Kompozit\ FDM} + \Delta H_{c,Kompozit\ FDM}}{\Delta H_{m,OA} + \Delta H_{c,OA}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\eta = \frac{E}{R} \times 100\% \quad (3)$$

Burada ΔH_m ve ΔH_c üretilen kompozit FDM'ler ve oleik asit için sırasıyla erime ve kristallenme entalpilerini (kJ/kg) ifade etmektedir.

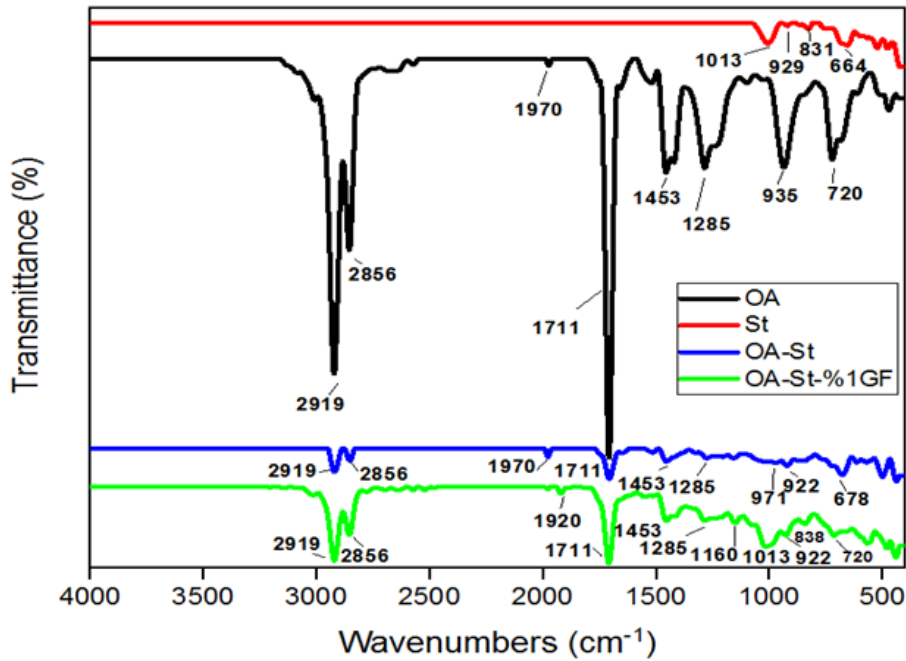
Elde edilen kompozit FDM'lerin soğutma işlemi esnasındaki ısıl davranışları Sıcaklık-Kayıt (T-Kayıt) yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla, sirkülatörlü su banyosu, K tipi ısıl çiftler (termokupl) ve veri kayıt cihazı kullanılarak hazırlanan deneysel sistemde, kompozitlerin soğuma davranışları ve ısı iletim özellikleri malzemelerin faz geçiş sıcaklıkları üzerindeki bir aralıkta araştırılmıştır. Gerçekleştirilen testte, eşdeğer miktardaki örnekler deney tüpleri içerisine konularak ısıl çiftler vasıtasıyla anlık olarak sıcaklıkları ölçülmüş ve bu ölçümler veri kayıt cihazı ile toplanarak bilgisayara kaydedilmiştir. Buna ilaveten, örneklerin ısı iletim katsayıları (k) Tempos marka ısıl özellikler analiz cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bunun için, sabit sıcaklıklı bir ortam hazırlanarak her bir numune için 5 kez ölçüm tekrar edilmiş ve böylece ortalama ısıl iletkenlik ölçüm değerleri bulunmuştur.

III. BULGULAR VE TARTIşMA

3.1 Kimyasal Yapının İncelenmesi

Oleik asit, nişasta ve üretilen kompozit FDM'lerin kimyasal yapıları FT-IR analiziyle belirlenmiştir. Oleik asit (OA), nişasta (St) ve kompozit FDMlere (OA/St ve OA/St/%1GF) ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak şekil 3'de sunulmuştur. Nişastaya ait spektrum incelendiğinde, 1013 cm^{-1} ve 929 cm^{-1} de görülen pikler C-O, C-C ve C-OH gerilmelerine aitken, 831 cm^{-1} civarında yer alan pikler C-O-C simetrik gerilmeleri ve C-H deformasyonundan ileri gelmektedir [30, 31]. Diğer yandan OA'ya ait spektrum incelendiğinde alifatik C-H gruplarının CH_2 ve terminal CH_3 'teki asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri nedeniyle olan pikler sırasıyla 2919

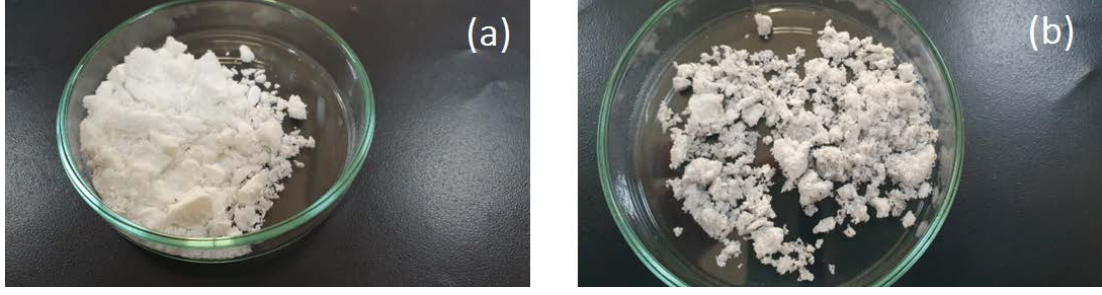
cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} 'de görülmektedir [32]. 1711 cm^{-1} 'de gözlemlenen keskin bant, asimetrik -C=O gerilmesine atfedilebilir [33]. 1453 cm^{-1} 'de gözlenen pik düzlem içi OH bandına karşılık gelirken ise, 1400 cm^{-1} civarındaki küçük pik alifatik CH_3 gruplarının eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1285 cm^{-1} 'de görülen pik C-O gerilmesine atfedilebilir [34]. 937 cm^{-1} 'de görülen pik düzlem dışı O-H gerilmesine karşılık gelirken, 720 cm^{-1} de görülen absorpsiyon piki CH_2 salınma titreşimini göstermektedir [35]. OA/St ve OA/St/%1GF kompozit FDM'lerin spektrumlarını incelediğimizde oleik asite ait karakteristik piklerin görülməsi yapıda OA varlığını ve kapsülasyonun başarısını doğrulamaktadır.



Şekil 3. Oleik asit, nişta ve kompozit FDM'lere ait FT-IR spektrumları

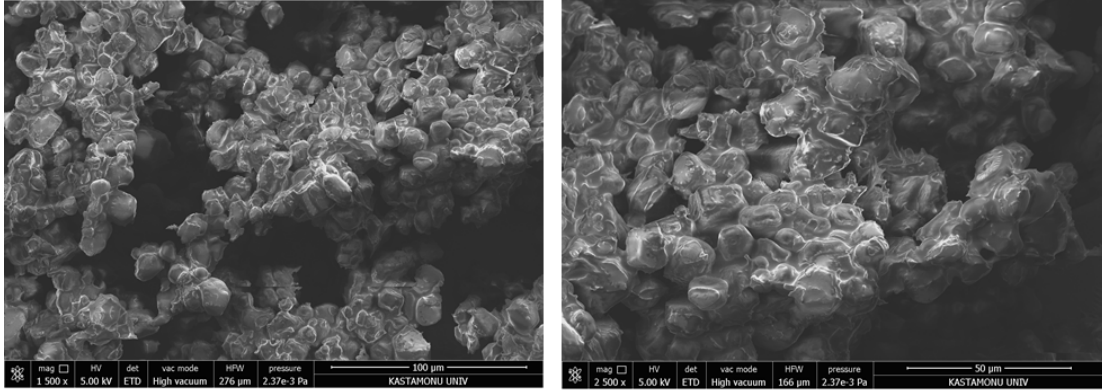
3.2 Morfolojik Yapının İncelenmesi

Elde edilen toz formundaki OA/St ve OA/St/%1GF Kompozit FDM'lerin oda sıcaklığında çekilmiş dijital kamera görüntüleri Şekil 4'de verilmiş, bu malzemelerin morfolojik karakterizasyonu için gerçekleştirilen Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ise Şekil 5 ve 6'da sunulmuştur. Şekil 4'de yer aldığı üzere kompozit malzemeler oleik asitin erime sıcaklığı (erime pik sıcaklığı $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$) üzerinde oda sıcaklığında şekilce kararlılıklarını korumuşlar ve herhangi bir sızdırma davranışı göstermemişlerdir.

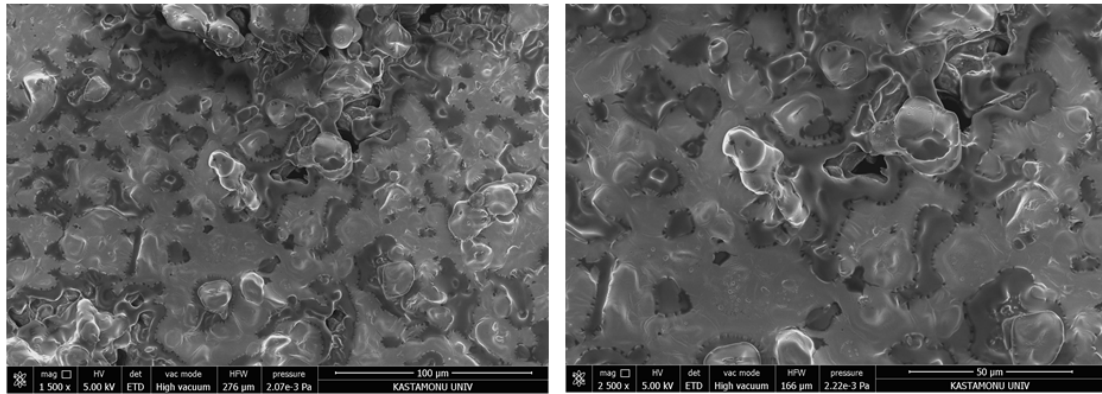


Şekil 4. Kompozitlere ait dijital kamera görüntüleri (a) OA/St Kompozit FDM (b) OA/St/%1GF Kompozit FDM

SEM görüntülerinden görüldüğü üzere OA/St Kompozit FDM küresel yapıda bir morfoloji sergilemiştir (Şekil 5). Diğer yandan OA/St/%1GF kompozit FDM'ye ait SEM görüntüleri (Şekil 6) incelendiğinde grafit katkısının morfolojide kısmen değişime sebep olduğu ve heterojen yüzeyli küresel kapsüllerden oluşan aglomere olmuş bir yapının oluştuğu görülmüştür.



Şekil 5. OA/St Kompozit FDM SEM görüntüleri

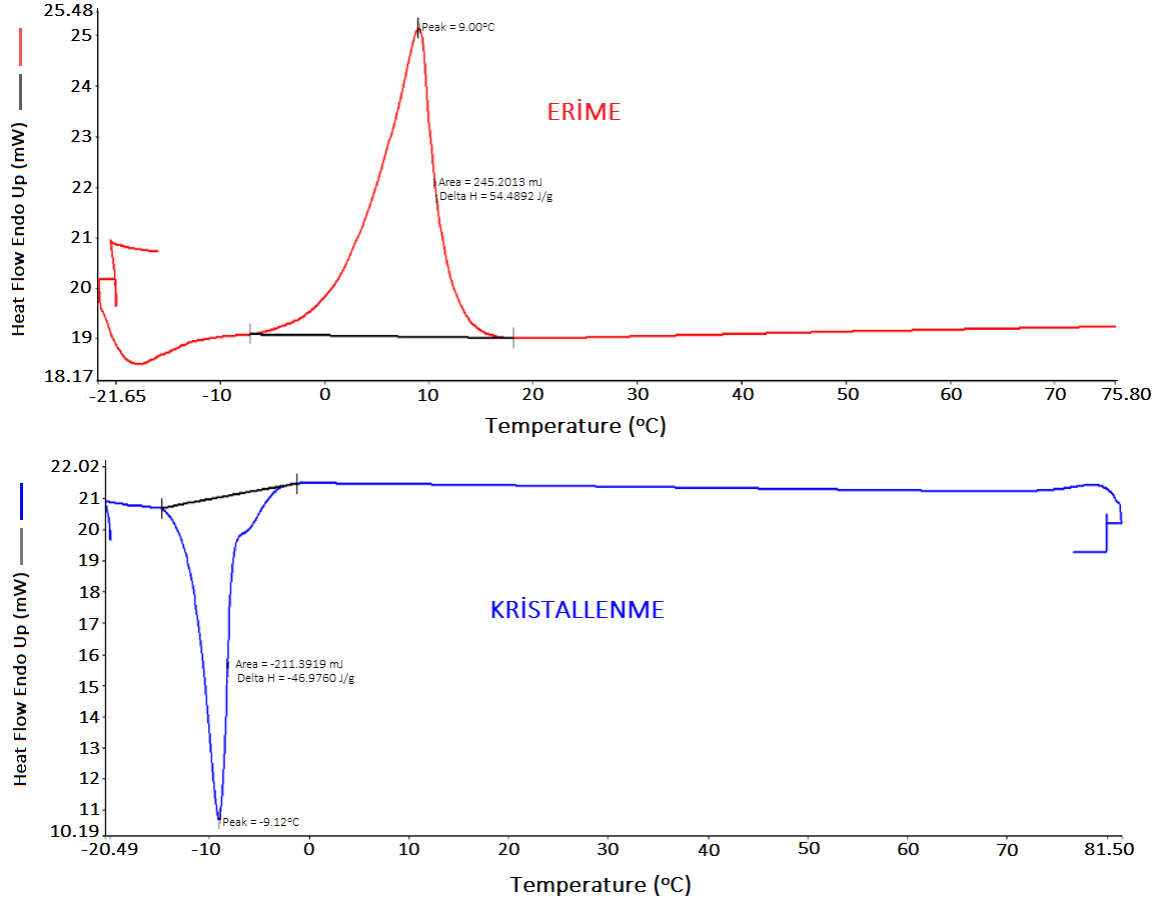


Şekil 6. OA/St/%1GF Kompozit FDM SEM görüntüleri

3.3 Isıl Özelliklerin İncelenmesi

Isıl özelliklerin karakterizasyonu için OA ve OA içeren kompozit FDM'lerin DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7 ve Şekil 8'de sunulan DSC grafiklerine göre ısının absorlandığına ve salındığına işaret eden katı-sıvı erime

ve sıvı-katı donma pikleri hem OA hem de kompozit FDM'lerin termogramlarında yer almaktadır. Buna göre, benzer piklerin varlığı FDM ve kabuk malzeme arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon olmadığını ve kompozit FDM'lerin gizli ısı depolaması yaptığını göstermektedir [36].



Şekil 7. Oleik asite ait DSC termogramları

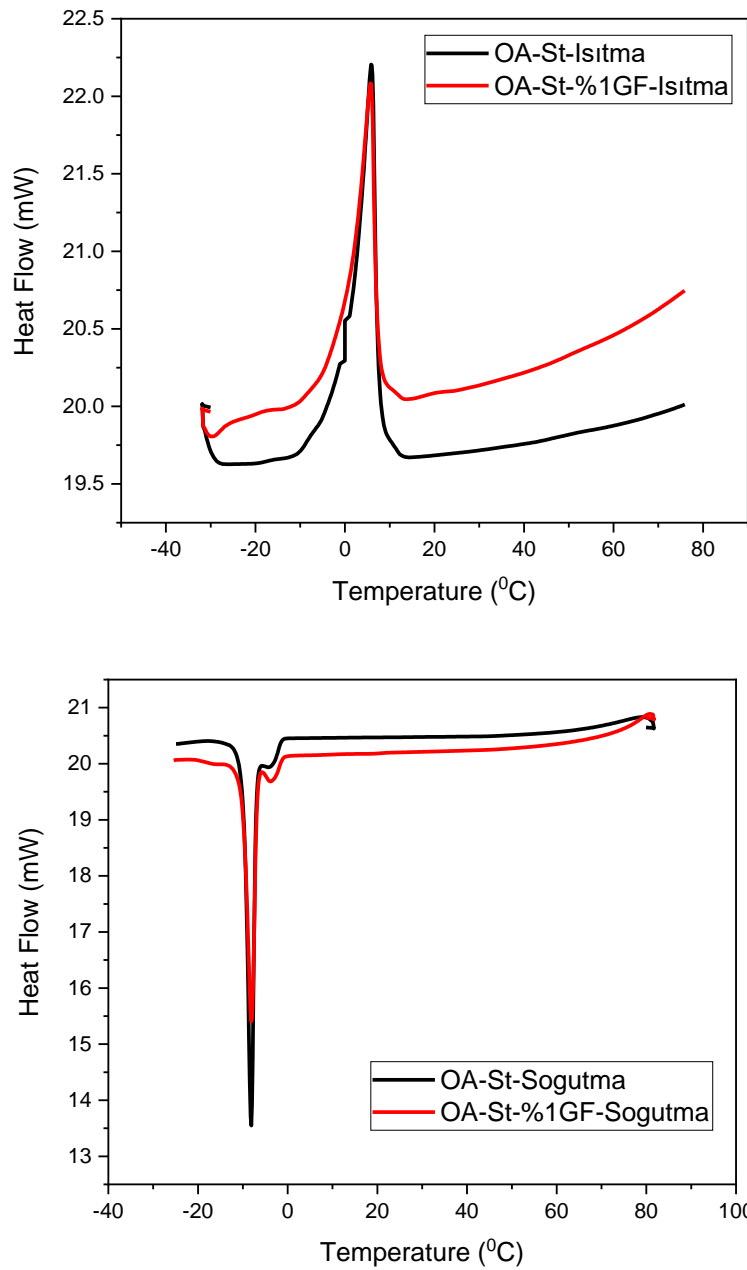
OA'nın DSC grafiğinden elde edilen verileri incelendiğinde, yağ asidinin erime ve kristallenme pik sıcaklıkları sırasıyla 9,00 °C ve -9,12 °C; erime ve kristallenme entalpileri ise sırasıyla 54,49 kJ/kg ve -46,98 kJ/kg olarak ölçülmüştür. Diğer yandan, nişasta ile kapsüllenmiş kompozit FDM'lere ait DSC analizinden elde edilen ısı depolamaya ait ısı karakteristikler Tablo 2'de, gizli ısı depolama (LHS) verileri kullanılarak hesaplanan kompozit FDM'lerin kapsülasyon oranı (R), kapsülasyon verimliliği (E) ve termal depolama kapasitesi (η) sonuçları ise Tablo 3'de verilmiştir. Kompozit FDM'lerin ısı karakteristiklerine göre (Tablo 2), ısı transfer hızının iyileştirilmesi amacıyla katılanan genişletilmiş grafit dolgusu malzemelerin faz geçiş sıcaklıkları ve gizli ısı depolama kapasitelerinde belirgin bir değişime ya da düşüşe neden olmamıştır. Ayrıca, hazırlanan kompozit FDM'ler oldukça yakın kapsülasyon oranı (%33,45 ve %34,02) ve verimliliğine (%35,37 ve %35,03) sahiptir. Elde edilen kompozit FDM'lerin %100 termal depolama kapasitesi gösterdikleri bulunmuştur. Bu özellikleriyle, üretilen kompozit malzemeler ısı depolama uygulamalarında kullanım potansiyeline sahiptirler.

Tablo 2. Elde edilen kompozit FDM'lerin termal özellikleri

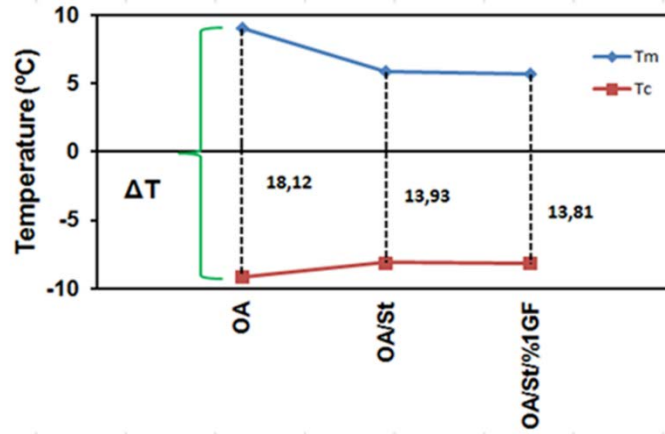
Malzeme	^a T _m (°C)	^b ΔH _m (kJ/kg)	^c T _c (°C)	^d ΔH _c (kJ/kg)
OA/St	5,83	18,23	-8,10	-17,66
OA/St/%1GF	5,66	18,54	-8,15	-17,01

^a:pik erime sıcaklığı^b:erime entalpisi^c:pik kristallenme sıcaklığı^d:kristallenme entalpisi**Tablo 3.** Elde edilen kompozit FDM'lerin kapsülasyon zellikleri

Malzeme	R(%)	E (%)	η (%)
OA/St	33,45	35,37	100
OA/St/%1GF	34,02	35,03	100

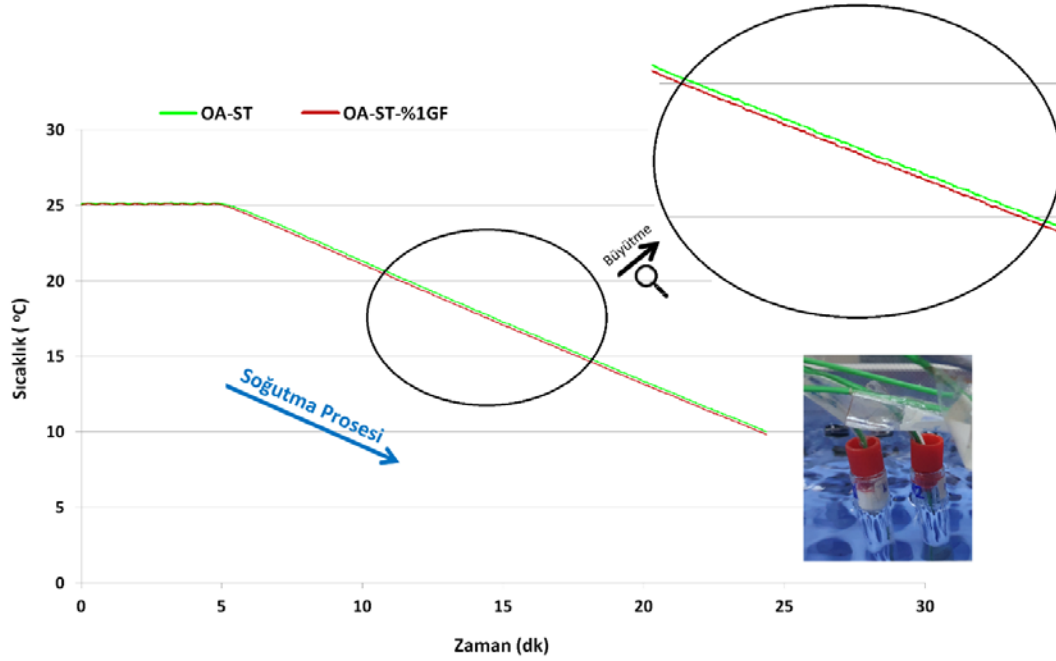
**Şekil 8.** OA/St ve OA/St/%1GF Kompozit FDM'lere ait ısıtma ve soğutma esnasında elde edilen DSC termogramları

FDM'lerin ısı depolama malzemesi olarak kullanılmasındaki karşılaşılan problemlerden biri de aşırı soğumadır [37]. Bu davranış, sıvı haldeki FDM'nin soğutulduğunda donmanın genellikle erime noktasından daha düşük bir sıcaklıkta meydana gelmesi olarak tanımlanabilir. Gizli ısı yalnızca aşırı soğutulmuş sıcaklığın altında salındığından, gizli ısının tam olarak kullanılabilmesi için şarj ve deşarj arasında büyük sıcaklık farkına ihtiyaç vardır. Ancak bu durum enerji depolama uygulamalarının enerji verimliliği açısından istenmeyen bir durumdur [38]. Üretilen kompozit malzemelerin nişasta ile sağlanan yapıca kararlılıkları, FDM'lerin uygulama alanında bir dezavantaj olarak görülen ve endotermik ve ekzotermik pikler arasındaki sıcaklık farkına işaret eden aşırı soğuma davranışında da değişime yol açmıştır. Şekil 9'da sunulan aşırı soğuma davranışı grafiklerinden ve sıcaklık farkları (ΔT) değerlerinden görüldüğü üzere oleik asitin bir kabuk ile sınırlandırılması yani kapsüllenmesi uygulama açısından bir avantaj olarak, saf FDM'ye göre kompozit malzemelerin aşırı soğuma derecesinde düşüşe neden olmuştur [39].



Şekil 9. Oleik asit ve kompozit FDM'lerin aşırı soğuma davranışı

OA/St ve OA/St/%1GF kompozit FDM'lerin soğutma işlemi esnasında T-kayıt yöntemiyle elde edilen ısıl davranışları Şekil 10'da gösterilmiştir. Soğutma işlemine geçmeden önce, deney tüpleri içerisine konulmuş numuneler 25 °C'ye ayarlanmış banyo içine daldırılarak bu sıcaklıkta belirli bir süre ısıl dengeye gelmesi için bekletilmiştir. Isıl denge sağlandığında soğutma işlemi başlatılmış ve kompozit malzemelerin ısıl davranışı T-kayıt yöntemiyle elde edilen veri temelinde grafik olarak çizilmiştir. Şekil 10 incelendiğinde, %1 GF katkılı kompozitin katkısız kompozitten görece yüksek ısı iletim özelliğinden dolayı daha hızlı bir şekilde hedef sıcaklıklara ulaştığı gözlemlenmiştir. Elde edilen kompozit FDM'lerin duyulur ısı depolama hızları T-kayıt yöntemiyle elde edilen sıcaklık ölçüm verisine bağlı olarak hesaplanmış ve bulunan değerler Tablo 4'te verilmiştir. Buna göre, elde edilen grafiğe göre OA/St ve OA/St/%1GF kompozit FDM'lerinin soğutma işlemi esnasındaki duyulur ısıl depolama/salma hızları sırasıyla 0,0130 °C/s ve 0,0134 °C/s olarak hesaplanmıştır. Buna ilaveten, hazırlanan kompozit FDM'ler birbiri ile karşılaştırıldığında, %1 GF katkılı kompozitin katkısız kompozit FDM'ye göre %3,08 nispetinde daha hızlı bir şekilde soğutma işlemi sırasında hedef sıcaklığa ulaştığı görülmüştür (Şekil 10). Bununla birlikte, elde edilen kompozit FDM'lerin ısıl iletkenlik katsayısı (k) ölçümleri gerçekleştirilmiş ve alınan ölçümler Tablo 5'te sunulmuştur. Tablo 5'e göre, %1 GF katkısının elde edilen kompozitin ısıl iletkenliğini %6,74 oranında iyileştirdiği sonucu bulunmuştur. Sonuç olarak, T-Kayıt yöntemi ile elde edilen bulguların ısıl iletkenlik ölçümleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 10. OA/St ve OA/St/%1GF kompozit FDM'lerin soğutma işlemi esnasında T-kayıt yöntemiyle elde edilen ısıl davranışları

Tablo 4. OA/St ve OA/St/%1GF kompozit FDM'lerin soğutma işlemi sırasında ısı depolama hızları

İşlem	Gözlem	OA/St	OA/St/%1GF
Soğutma	Isıl Depolama/Salınım Hızı (°C/s)	0,0130	0,0134
	İyileştirme Oranı (%)	-	%3,08

Tablo 5. OA/St ve OA/St/%1GF kompozit FDM'lerin ölçülen ısıl iletkenlikleri

Gözlem	OA/St	OA/St/%1GF
Isıl İletkenlik (W/m K)	0,1009	0,1077
İyileştirme Oranı (%)	-	%6,74

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, nişasta temelli kimyasal yapısı ve uygun ısıl enerji depolama özellikleri açısından sera ve tarımsal uygulamalarda kullanılabilme potansiyeli bulunan kompozit malzemeler mikrokapsülasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit FDM'lerin fiziksel, kimyasal, ısıl, morfolojik ve yapısal özellikleri; Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi analizleri ile araştırılmıştır. Elde edilen OA/St Kompozit FDM'nin ısıl enerji depolama kapasitesi 18,23 kJ/kg, erime ve kristalizasyon pik sıcaklıkları sırasıyla, 5,83 °C ve -8,10 °C olarak bulunmuştur. OA/St/%1GF Kompozit FDM'nin ise bu özellikleri sırasıyla; 18,54 kJ/kg, 5,66 °C ve -8,15 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca, kompozitlerin ısıl iletkenlik katsayıları ölçülmüş ve elde edilen sonuçlara göre görece az miktarda (%1) genleştirilmiş grafit ilave edilmesinin OA/St/%1GF malzemesinin ısıl iletkenlik katsayısını %6,74 oranında iyileştirdiği görülmüştür. Bu sonuçlar temelinde, hazırlanan kompozit malzemelerin seralarda meydana

gelen don olaylarının önüne geçebilmesine yönelik uygun iklim koşullarında gerçekleştirilebilecek FDM uygulamalarında değerlendirilme potansiyeli olduğu düşünölmektedir. Bu sayede iklimlendirme yükünde iyileştirme sağlanarak enerji tasarrufu elde edilebileceği öngörülmektedir. Son olarak, faz değişim sıcaklık aralıkları ve belirlenen diğer özelliklerinden ötürü, sentezlenen kompozit FDM'lerin medikal ve gıda gibi alanların soğuk taşıma-muhafaza gibi uygulamalarında da kullanılabilir potansiyele sahip uygun nitelikte malzemeler olduğu değerlendirilmektedir.

TEŐEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde destek sağlayan (Proje No: 2020/AP/0010) Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teőekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Huang X, Zhu C, Lin Y, Fang G (2019) Thermal properties and applications of microencapsulated PCM for thermal energy storage: A review. *Applied Thermal Engineering*, 147:841-855. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.11.007>
- [2] Mert MS, Mert HH, Sert M (2019) Investigation of thermal energy storage properties of a microencapsulated phase change material using response surface experimental design methodology. *Applied Thermal Engineering*, 149:401-413. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.12.064>
- [3] Rathore PKS, Shukla SK (2021) Enhanced thermophysical properties of organic PCM through shape stabilization for thermal energy storage in buildings: A state of the art review. *Energy and Buildings*, 236:110799. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.110799>
- [4] Mert HH, Mert MS (2022) Design of n-octadecane-based form-stable composite phase change materials embedded in porous nano alumina for thermal energy storage applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 147:4925–4934. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10886-0>
- [5] Rodríguez-Cumplido F, Pabón-Gelves E, Chejne-Jana F (2019) Recent developments in the synthesis of microencapsulated and nanoencapsulated phase change materials. *Journal of Energy Storage*, 24:100821. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100821>
- [6] Chinnasamy V, Heo J, Jung S, Lee H, Cho H (2023) Shape stabilized phase change materials based on different support structures for thermal energy storage applications–A review. *Energy*, 262:125463, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125463>
- [7] Lashgari S, Arabi H, Mahdavian AR, 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, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.158>
- [8] Xing J, Zhou Y, Yang K, Chang J, Yu Y, Cai L, Shi SQ, Huang Z (2021) Microencapsulation of fatty acid eutectic with polyvinyl chloride shell used for thermal energy storage. *Journal of Energy Storage*, 34:101998. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101998>
- [9] Chen DZ, Qin SY, Tsui GCP, Tang CY, Ouyang X, Liu JH, Tang JN, Zuo JD (2019) Fabrication, morphology and thermal properties of octadecylamine-grafted graphene oxide-modified phase-change microcapsules for thermal energy storage. *Composites Part B: Engineering*, 157:239-247. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.066>
- [10] Liu H, Wang X, Wu D, Ji S (2019) Fabrication and applications of dual-responsive microencapsulated phase change material with enhanced solar energy-storage and solar photocatalytic effectiveness. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193:184-197, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.012>
- [11] Yuan H, Bai H, Zhang X, Zhang J, Zhang Z, Yang L (2018) Synthesis and characterization of stearic acid/silicon dioxide nanoencapsules for solar energy storage. *Solar Energy*, 173:42-52. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.049>

- [12] Yu S, Wang X, Wu D (2014) Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation. *Applied Energy*, 114:632-643. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.029>
- [13] Wei H, Li X (2017) Preparation and characterization of a lauric-myristic-stearic acid/Al₂O₃-loaded expanded vermiculite composite phase change material with enhanced thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 166:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.003>
- [14] Sheng N, Zhu C, Rao Z (2021) Solution combustion synthesized copper foams for enhancing the thermal transfer properties of phase change material. *Journal of Alloys and Compounds*, 871:159458. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159458>
- [15] Huang X, Lin Y, Alva G, Fang G (2017) Thermal properties and thermal conductivity enhancement of composite phase change materials using myristyl alcohol/metal foam for solar thermal storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 170:68-76. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.059>
- [16] Ma Z, Jiang Q, Lv W, Song Z (2021) Novel phase separation method for the microencapsulation of oxalic acid dihydrate/boric acid eutectic system in a hybrid polymer shell for thermal energy storage. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628:127369. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127369>
- [17] Jiang B, Wang X, Wu D (2017) Fabrication of microencapsulated phase change materials with TiO₂/Fe₃O₄ hybrid shell as thermoregulatory enzyme carriers: A novel design of applied energy microsystem for bioapplications. *Applied Energy*, 201:20-33. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.093>
- [18] Wang H, Zhao L, Chen L, Song G, Tang G (2017) Facile and low energy consumption synthesis of microencapsulated phase change materials with hybrid shell for thermal energy storage. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111:207-213. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.08.002>
- [19] Gamage A, Liyanapathirana A, Manamperi A, Gunathilake C, Mani S, Merah O, Madhujith T (2022) Applications of Starch Biopolymers for a Sustainable Modern Agriculture. *Sustainability* 14:6085. <https://doi.org/10.3390/su14106085>
- [20] Vox G, Teitel M, Pardossi A, Minuto A, Tinivella F, Schettini E (2010) Sustainable greenhouse systems. In *Sustainable Agriculture: Technology, Planning and Management*; Salazar, A., Rios, I (Ed). Nova Science Publishers, New York, pp 1-78.
- [21] Jiang L, Wang RZ, Roskilly AP (2019) Development and thermal characteristics of a novel composite oleic acid for cold storage. *International Journal of Refrigeration*, 100:55-62. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.01.025>
- [22] Dinesh R, Hussain SI, Roseline AA, Kalaiselvam S (2021) Experimental investigation on heat transfer behavior of the novel ternary eutectic PCM embedded with MWCNT for thermal energy storage systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 145:2935-2949. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09726-4>
- [23] Suzuki M, Ogaki T, Sato K (1985) Crystallization and transformation mechanisms of α , β and γ -polymorphs of ultra-pure oleic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 62:1600-1604. <https://doi.org/10.1007/BF02541697>
- [24] Inoue T, Hisatsugu Y, Suzuki M, Wang Z, Zheng L (2004) Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures: 3. Mixtures of oleic acid with capric acid (decanoic acid) and caprylic acid (octanoic acid). *Chemistry and Physics of Lipids*, 132(2):225-234. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2004.07.004>
- [25] Cedeño FO, Prieto MM, Huidobro JA (2000) Measurements and Estimate of Heat Capacity for Some Pure Fatty Acids and Their Binary and Ternary Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data* 45:64-69. <https://doi.org/10.1021/jc990164z>
- [26] Inoue T, Hisatsugu Y, Ishikawa R, Suzuki M (2004) Solid-liquid phase behavior of binary fatty acid mixtures: 2. Mixtures of oleic acid with lauric acid, myristic acid, and palmitic acid. *Chemistry and Physics of Lipids*, 127(2):161-173. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2003.10.013>
- [27] Harikrishnan S, Kalaiselvam S (2012) Preparation and thermal characteristics of CuO-oleic acid nanofluids as a phase change material. *Thermochimica Acta*, Volume 533:46-55. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.01.018>
- [28] Cedeño FO, Prieto MM, Espina A, García JR (2001) Measurements of temperature and melting heat of some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 369(1-2):39-50. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00752-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00752-8)

- [29] Li B, Liu T, Hu L, Wang Y, Gao L (2013) Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@ SiO₂ phase change composite for thermal energy storage. *ACS Sustain Chem Eng.* 1(3):374–80. <https://doi.org/10.1021/sc300082m>
- [30] Bartošová A, Soldán M, Sirotiak M, Blinová L, Michalíková A (2013) Application of FTIR-ATR spectroscopy for determination of glucose in hydrolysates of selected starches. *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology*, 21(Special-Issue):116-121. <https://doi.org/10.2478/rput-2013-0019>
- [31] Iizuka K, Aishima T (1999) Starch gelation process observed by FT-IR/ATR spectrometry with multivariate data analysis. *Journal of food science*, 64(4), 653-658. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1999.tb15104.x>
- [32] Yu P, Cui B, Shi Q (2008) Preparation and characterization of BaTiO₃ powders and ceramics by sol-gel process using oleic acid as surfactant. *Materials Science and Engineering: A*, 473(1–2):34-41. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.051>
- [33] Aliakbari A, Seifi M, Mirzaee S, Hekmatara H (2015) Influence of different synthesis conditions on properties of oleic acid-coated-Fe₃O₄ nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 33(1):100-106. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0027>
- [34] Ibarra J, Melendres J, Almada M, Burboa MG, Taboada P, Juárez J, Valdez MA (2015) Synthesis and characterization of magnetite/PLGA/chitosan nanoparticles. *Materials Research Express* 2(9):095010. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/2/9/095010>
- [35] Premaratne WAPJ, Priyadarshana WMGI, Gunawardena SHP, De Alwis AAP (2013) Synthesis of Nanosilica from Paddy Husk Ash and Their Surface Functionalization. *Journal of Science, University of Kelaniya* 8:33-48. <http://dx.doi.org/10.4038/josuk.v8i0.7238>
- [36] Nicholas AF, Hussein MZ, Zainal Z, Khadiran T (2018). Palm kernel shell activated carbon as an inorganic framework for shape-stabilized phase change material. *Nanomaterials*, 8(9):689. <https://doi.org/10.3390/nano8090689>
- [37] Li Y, Zhao L, Wang H, Li B (2019) Synthesis of novel shape-stabilized phase change materials with high latent heat and low supercooling degree for thermal energy storage. *Journal of Materials Research* 34(19):3263-3270. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.97>
- [38] Shuo Zhang, Jian-Yong Wu, Chi-Tat Tse, Jianlei Niu, Effective dispersion of multi-wall carbon nano-tubes in hexadecane through physiochemical modification and decrease of supercooling, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 96, 2012, Pages 124-130, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.032>.
- [39] Parameshwaran, R., Jayavel, R. & Kalaiselvam, S. Study on thermal properties of organic ester phase-change material embedded with silver nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 114, 845–858 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3064-9>.