



## Synthesis of n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub> and n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub>@Ag microcapsules for thermal energy storage applications with green chemistry

Sedat Emir\*<sup>ID</sup>, Halime Paksoy<sup>ID</sup>

Çukurova University, Chemistry Department, Adana, 01330, Turkey

### Highlights:

- New multilayered microcapsules have been synthesized for thermal energy storage applications.
- The thermal conductivity of the synthesized microcapsules is increased with a second layer.
- The study was carried out in accordance with the principles of green chemistry.

### Keywords:

- Thermal Energy Storage
- Energy
- Green Chemistry
- Microencapsulation

### Article Info:

Research Article  
Received: 08.02.2021  
Accepted: 12.09.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.876626

### Acknowledgement:

- Çukurova University BAP Project no: FDK-2019-12047
- YÖK 100-2000 PH.D. Scholarship Programme

### Correspondence:

Author: Sedat Emir  
e-mail:  
sedatemir27@gmail.com  
phone: +90 538 055 4127

### Graphical/Tabular Abstract

Nowadays, research and development of phase change materials (PCMs) become popular parallel with the increased importance of thermal energy storage (TES). In this study, n-heptadecane was encapsulated via natural mineral shell magnesium carbonate (MgCO<sub>3</sub>) and these capsules were coated with silver to enhance the thermal conductivities of capsules. Microcapsules were synthesized by self-assembly method (Figure A). The thermal, physical and chemical properties of MgCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub>@Ag capsules were compared. The morphologies of capsules are seen as bar-shaped. The latent heat capacities of capsules are compatible with the literature while remaining the phase change temperature range. The thermal conductivities of MgCO<sub>3</sub>@Ag capsules were found higher than MgCO<sub>3</sub> capsules at four times. The results show that these new capsules candidates can be used for TES building applications.

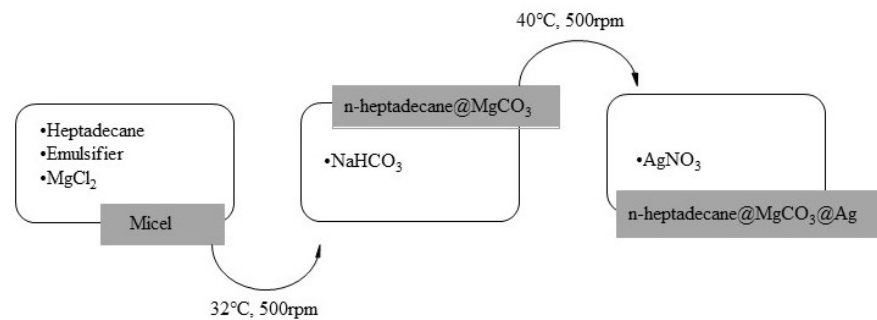


Figure A. Reaction Flowchart

**Purpose:** In this study, attention was paid to the selection of materials used at every stage in the production of microencapsulated FDM by paying attention to green chemistry principles, to give priority to recycling materials, and to carry out microencapsulation processes at lower temperatures and in a short time. The properties of the developed new microencapsulated PCMs have been determined so that they can be used in various heating and cooling applications.

### Theory and Methods:

Microcapsules were synthesized by self-assembly method (Figure A).

### Results:

Material synthesis was carried out in an efficient and environmentally friendly manner. All thermal tests and characterizations of the obtained microcapsules were performed.

### Conclusion:

In this research, encapsulation of n-heptadecane, one of the organic phase change materials, with minerals found in nature that can be used in different thermal energy storage applications, cheap, in a short time and with less energy consumption, was carried out by considering the principles of green chemistry. Material synthesis was carried out in an efficient and environmentally friendly manner. All thermal tests and characterizations of the obtained microcapsules were performed.



## Isıl enerji depolama uygulamaları için n-heptedekan@MgCO<sub>3</sub> ve n- heptedekan@MgCO<sub>3</sub>@Ag mikrokapsüllerinin yeşil kimya ile sentezi

Sedat Emir\*<sup>ID</sup>, Halime Paksoy<sup>ID</sup>

Çukurova Üniversitesi, Kimya Bölümü, Adana, 01330, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Isıl enerji depolama uygulamaları için yeni çok katmanlı mikrokapsüller sentezlenmiştir
- Sentezlenen mikrokapsüllerin ısı iletkenlikleri, ikinci bir katman ile artırılmıştır
- Çalışma, yeşil kimya prensiplerine uyularak gerçekleştirilmiştir

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 08.02.2021

Kabul: 12.09.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.876626

### Anahtar Kelimeler:

Termal enerji depolama,  
enerji,  
yeşil kimya,  
mikrokapsülleme

### ÖZ

Günümüzde ısı enerji depolamanın öneminin artmasıyla birlikte, faz değıştiren maddelerin (FDM'lerin) iyileştirme çalışmaları da önem kazanmıştır. Bu çalışmada, n-heptedekan doğada bolca bulunan magnezyum karbonat (MgCO<sub>3</sub>) minerali ile kapsüllenmiştir ve bu kapsüllerin iletkenliğini artırmak için gümüş ile kaplanmıştır. Bu amaçla MgCO<sub>3</sub> ve MgCO<sub>3</sub>@Ag kabuk materyali içeren kapsüllerin ısı, fiziksel ve kimyasal farklılıkları kıyaslanmıştır. Sentezlenen mikrokapsüllerin, MgCO<sub>3</sub>'e özgü çubuk yapısında kümelenecek tanımlanmış bir çekirdek@kabuk mikro yapısı ile iyi bir morfoloji sunmuştur. Kapsüllerin ısı karakterizasyonu analizi sonucunda ise, gizli ısı depolama kapasitesi kabul edilebilir değerde ve erime-donma sıcaklığı çekirdek madde ile uyumlu olduğu bulunmuştur. FDM'nin (n-heptedekan) ısı iletkenliğinin MgCO<sub>3</sub> ve MgCO<sub>3</sub>@Ag kabuklarıyla, sırası ile yaklaşık 3 kat ve 4 kat arttırıldığı görülmüştür. Bu sonuçlar gösteriyor ki; bina iklimlendirme uygulamalarında kullanılacak çevreye zararsız, ucuz ve iyi ısı özellikte kapsüller sentezlenmiştir.

## Synthesis of n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub> and n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub>@Ag microcapsules for thermal energy storage applications with green chemistry

### H I G H L I G H T S

- New multi-layered microcapsules have been synthesized for thermal energy storage applications
- The thermal conductivity of the synthesized microcapsules is increased with a second layer
- The study was carried out in accordance with the principles of green chemistry

### Article Info

Research Article

Received: 08.02.2021

Accepted: 12.09.2021

### DOI:

10.17341/gazimmfd.876626

### Keywords:

Thermal energy storage,  
energy,  
green chemistry,  
microencapsulation

### ABSTRACT

Nowadays, research and development of phase change materials (PCMs) become popular parallel with the increased importance of thermal energy storage (TES). In this study, n-heptadecane was encapsulated via natural mineral shell magnesium carbonate (MgCO<sub>3</sub>) and these capsules were coated with silver to enhance the thermal conductivities of capsules. The thermal, physical and chemical properties of MgCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub>@Ag capsules were compared. The morphologies of capsules are seen as bar-shaped. The latent heat capacities of capsules are compatible with the literature while remaining the phase change temperature range. The thermal conductivities of MgCO<sub>3</sub>@Ag capsules were found higher than MgCO<sub>3</sub> capsules at four times. The results show that these new capsules candidates can be used for TES building applications.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son zamanlarda Dünya'nın artan enerji ihtiyacına paralel olarak artan fosil yakıt kullanımı, atmosferde kirliliğe ve küresel ısınmaya yol açmaktadır. Şekil 1'de günümüzde kullanılan enerji kaynakları ve oranları verilmiştir [1]. Dünyanın enerji sorununu gidermek için bilim insanları alternatif enerji kaynakları, yenilenebilir enerji ve enerjinin depolama teknikleri araştırma ve geliştirme çalışmalarını artırmıştır [1].

Ülkemiz hem güneş kuşağı içerisinde yer almakta hem de jeo ısıl enerji yönünden zengindir [2]. Enerji depolama yöntemlerinden sıklıkla tercih edilen yöntemlerden biri ise ısıl enerji depolamadır (TED). Bu depolama metodunda üç farklı teknik kullanılmaktadır. Bu teknikler, duyulur ısı depolama, termokimyasal ısı depolama ve gizli ısı depolamadır [3]. Gizli ısı depolama tekniğinde faz değiştiren maddeleri (FDM) hal değişimi sırasında aldığı/verdiği ısıdan yararlanır [4]. Faz değiştiren maddeler yüksek ısı depolama kapasiteleri ve izo ısıl davranışıyla son yıllarda birçok uygulamada tercih edilmektedir [5].

FDM'lerin ısıl, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi için çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Bu iyileştirme tekniklerinde Yeşil Kimya temelli araştırma ve geliştirme çalışmaları gerçekleştirmek sürdürülebilir bir gelecek için son yıllarda yaşanan çevresel felaketlerin sonucunda daha da önem kazanmaktadır. Daha az atık, daha az enerji kullanımı, doğada bulunan ve geri dönüşümü mümkün olan maddelerin kullanımı yeşil kimyanın temel prensipleridir [6]. Kimyasal yapılarına bağlı olarak ve TED uygulama şekillerine göre FDM'ler avantaj ve dezavantaj sergilerler. Organik FDM'ler yüksek depolama kapasiteleri, korozif olmamaları ve daha düzenli erime donma davranışı göstermeleri nedeniyle çok tercih edilirler. Ancak, organik FDM'lerin düşük ısıl iletkenlikte olması [5] birçok uygulamada kısıtlamalara neden olmaktadır.

Faz değiştiren maddeler, TED uygulamaları sırasında sızma, bulunduğu ortamla tepkimeye girme ve korozyon gibi sorunlara yol açtığı için bir kabuk malzeme ile kapsülendirilerek kullanılabilir. Böylece FDM'nin yapısındaki fiziksel ve kimyasal değişikliklerin önüne geçilmektedir. Mikrokapsülleme işlemi FDM çekirdek malzemesinin

genellikle polimer olan Polimetilmetakrilat [7], chitosan [8], SiO<sub>2</sub> [9], polistiren [10] kabuk materyaller ile sarılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Mikrokapsülendirilmiş FDM sentezinin yeşil kimya prensiplerine uygun şekilde yapılmasında aşağıdaki konular öne çıkmaktadır [11]:

- Daha kısa süreli sentez
- Daha az kimyasal kullanımı
- Daha düşük sıcaklıkta (daha az enerji) sentez
- Daha az çevreye zararlı kimyasal kullanımı
- Daha az atık oluşturma

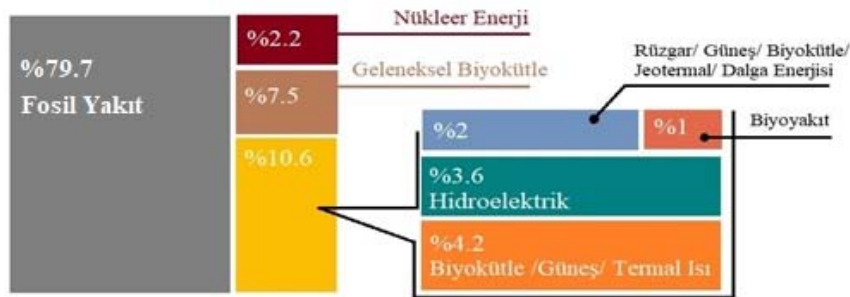
n-heptadekan ısıl enerjinin depolanması veya geri kazanılması için ısıl özelliklerinden dolayı uygun bir FDM'dir [12]. Doğal kabuk malzemeleri (CaCO<sub>3</sub>, Nişasta) ile mikrokapsülendirilmesi ise son dönemlerde araştırmacıların ilgi alanı olmuştur [13, 14].

Daha önceki TED materyalleri geliştirme çalışmalarının çok azında yeşil kimya prensipleri göz önünde bulundurulmuştur. Yeşil kimya prensiplerini göz önüne alan çalışmaların bazılarında sol-gel metodu uygulanmış [15], bazılarında CaCO<sub>3</sub> kabuk materyali ile kaplama gerçekleştirilmiş [16], gümüş nanoparçacık eklenmiş [17] ve diğer TED materyal geliştirme araştırmaları yapılmıştır [18, 19]. Bu çalışmada, yeşil kimya prensiplerine dikkat edilerek yapılan mikrokapsülendirilmiş FDM üretiminde her aşamada kullanılan malzemelerin büyük ölçüde doğada bulunanlardan seçilmesi, geri dönüşüm malzemelerine öncelik verilmesi ve mikrokapsülleme işlemlerinin daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede yapılmasına özen gösterilmiştir. Geliştirilen yeni mikrokapsülendirilmiş FDM'lerin çeşitli ısıtma ve soğutma uygulamalarında kullanılabilmesi için özellikleri belirlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL AND METHOD)

### 2.1. Materyal (Material)

Mikrokapsülleme sentezi sırasında emülfiyer olarak Tween 80 ve X-Triton 100 (Merck), FDM olarak n-heptadekan (Sigma Aldrich), kabuk malzemesi olarak MgCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> ve AgNO<sub>3</sub> (Merck), indirgenme reaksiyonu için susuz Glukoz (Dcesder), yıkama için saf su ve etanol (Merck) kullanılmıştır.



Şekil 1. Dünyada Nihai Enerji Tüketim (Final Energy Consumption in the World)

## 2.2. Metot (Method)

### 2.2.1. n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O Sentezi (Synthesis of n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O)

Bir beherde, 10 g MgCl<sub>2</sub> 100 mL deiyonize su içinde çözülmüştür. Daha sonra, yüzey aktif maddeler olarak kullanılan Tween 80 (1 g) ve Triton X-100 (0.5 g), 32°C'de 10 dakika boyunca kuvvetli şekilde çalkalanarak reaktörde n-heptadekan (15 g) ile karıştırılmıştır. Hazırlanan MgCl<sub>2</sub> sulu çözeltisi, n-heptadekan ve sürfaktanların karışımına damla damla ilave edilmiş ve daha sonra kararlı bir emülsiyon oluşturmak üzere sürekli olarak 3 saat 1000 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından, NaHCO<sub>3</sub> sulu çözeltisi (15 g, 100 mL) n-heptadekan emülsiyonuna, mümkün olduğunca yavaş bir şekilde sabit bir çalkalama ile damla damla ilave edilmiştir [16]. Son olarak, MgCO<sub>3</sub> kapuklu mikrokapsüllenmiş n-heptadekan, filtrasyon ile beyaz renkte toz olarak elde edilmiştir (Şekil 3).

### 2.2.2. n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag Sentezi (Synthesis of n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag)

Hazırlanan mikrokapsüllerden (n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O) 1,5 g manyetik karıştırma ile 30 ml deiyonize su içinde dağıtılmıştır. 0,25 g AgNO<sub>3</sub> 20 ml etanol içerisinde çözülerek ve daha sonra MgCO<sub>3</sub>-mFDM/Su çözeltisine yavaşça ilave edilmiştir. Yüzey kaplama işlemi, manyetik karıştırıcı ile 60 dakika 40°C 'de gerçekleştirilmiştir. Ardından 0,25 g susuz glukoz, indirgeme yapmak için karıştırılmış çözeltiye susuz eklenerek 30 dakika karıştırılmıştır. Oluşan ürün (n-

heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag) saf su ile yıkanarak 40°C'de kurutulmuştur [17]. Koyu kahverengi katı toz halinde ürün elde edilmiştir (Şekil 3).

## 3. KARAKTERİZASYON (CHARACTERIZATION)

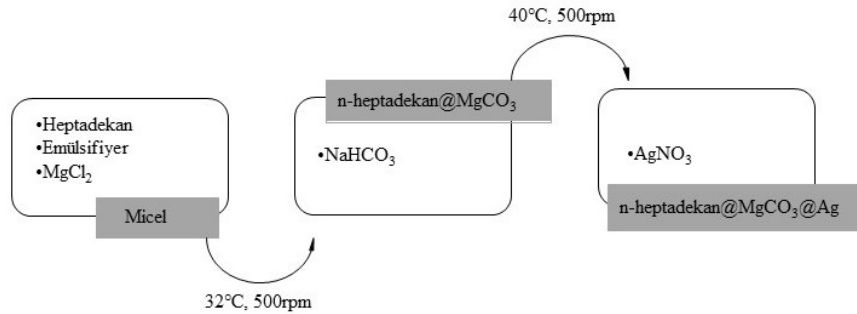
### 3.1. Yüzey Morfolojisi (Surface Morphology)

Yüzey morfolojisi ve yüzey elemental analiz için taramalı elektron mikroskopu ile X-ray spektroskopisi (SEM, FEI Quanta 650 Field Emission SEM-EDX) kullanılmıştır.

### 3.2. Isıl Özellikler (Thermal Characterization)

Sentezlenen kapsüllerin ısıl özellikleri (gizli ısı ve faz değişim sıcaklığı) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, Mettler Toledo) ile belirlenmiştir. DSC'nin kalorimetrik doğruluğu ±% 0,1'dir. Analiz, sabit azot (40 mL / dakika) altında 10°C/dakika ısıtma hızı ile 10°C ila 100°C arasında gerçekleştirilmiştir. Kapsüllerin erime-dondurma davranışları, programlanabilir termostatlı bir su banyosunda 15°C ile 50°C arasında ısıtma ve soğutma eğrileri elde edilerek belirlenmiştir. Numunelerdeki sıcaklık değişimi ± 0.1°C hassasiyete sahip T-tipi ısıl çift ile ölçülmüş ve veri kaydedici ile kaydedilmiştir (Agilent34972A LXI Veri Toplama / Anahtarlama Ünitesi).

Örneklerin ısıl iletkenliği Hot Disc Thermal Constant Analyzer TPS 2500 S ısıl iletkenlik cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler 25°C'de 5 saniyede 15 mW güç uygulanarak ve 102003 F1 kapton sensörü kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2. Reaksiyon Akış Şeması (Reaction Flowchart)



Şekil 3. Sentezlenen Mikrokapsüllerin Görüntüsü (Image of Synthesized Microcapsules)

Isıl (IR) görüntüler, faz geçiş hızını görsel olarak gözlemlemek için soğutma sırasında ısıl kızılötesi kamera (Testo 875-1i) ile 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 7.5 dakikalarda 0.30 m mesafeden alınmıştır. Sentezlenen mikrokapsüller filtre kağıdı üzerine yerleştirildi ve iklimlendirme cihazında (Binder) 30°C , 40°C ve 50°C 'ye ısıtılarak sızıntı testlerine tabi tutulmuştur.

### 3.3. Kimyasal Yapı (Chemical Characterization)

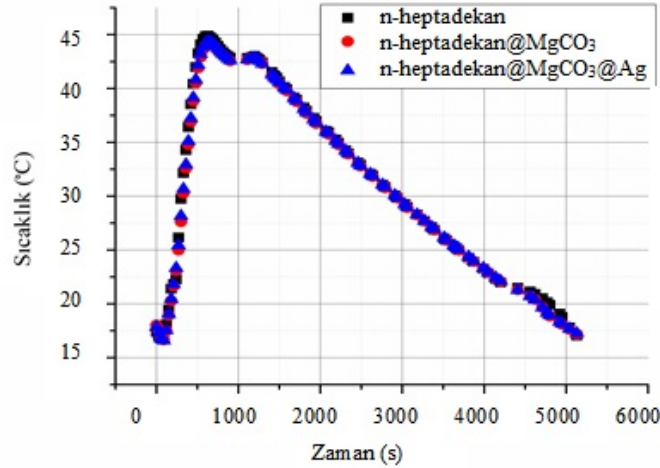
Çekirdek, kabuk ve FDM'lerin kimyasal bileşeni Fourier dönüşüm kızılötesi (Thermo Scientific Nicolet IS10FT-IR) ile doğrulanmıştır. Analiz 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 16 kez taranarak aydınlatılmıştır.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSION)

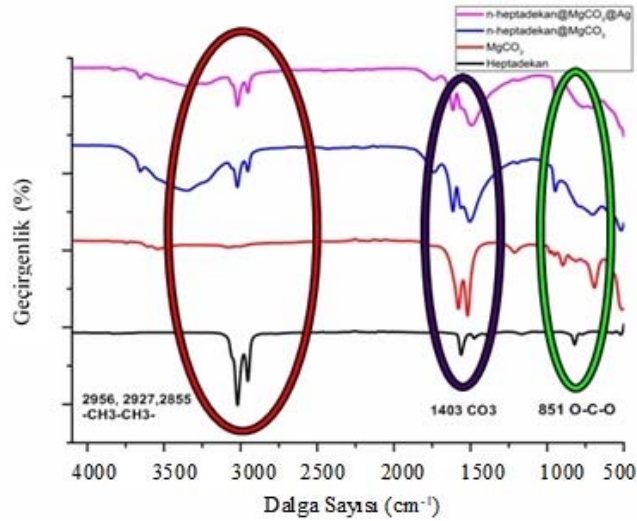
Sentezlenen mikrokapsüllerin ve saf haldeki n-heptadekanın 15°C ila 50°C arasındaki ısınma ve soğuma eğrilerinin

karşılaştırılması Şekil 4'de gösterilmektedir. n-heptadekanın 21,4°C 'de eridiği, sentezlenen mikrokapsüllerin ise erimeye başladığı ısınma eğrisinde görülen 21.7°C 'deki eğimdeki değişimle görülmektedir. Soğutma hızı ısınmadan çok daha yavaş gerçekleştiği için, tüm mikrokapsül numunelerinde donma noktaları 21.7°C olarak daha net tespit edilebilmiştir. Erime ve donma noktaları Şekil 4'de görülmektedir. Bu sonuçlar mikrokapsüller aşırı soğuma olmadan faz değiştirdiğini göstermektedir.

Sentezlenen mikrokapsüllerin, heptadekanın ve  $\text{MgCO}_3$ 'ın FT-IR spektrumları Şekil 5'de gösterilmiştir. 851  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, düzlem dışı bükülme titreşiminden kaynaklanan karbonat nedeniyle gözlenmiştir. 1403  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş bir bant,  $\text{CO}_2$  varlığının bir göstergesi olan asimmetrik karbonat iyonlarını temsil eder. Bu iki pik  $\text{MgCO}_3$  kabuğunu göstermektedir. 2956  $\text{cm}^{-1}$ , 2927  $\text{cm}^{-1}$  ve 2855  $\text{cm}^{-1}$ 'deki üç pik noktası, metil ve metilen gruplarının gerilme titreşimlerine sahip alkil CH'lerinden kaynaklanmaktadır. Bu karakteristik pikler mikrokapsüllerde parafin varlığını ortaya



Şekil 4. n-heptadekan ve Mikrokapsüllerin Isınma Soğuma Eğrileri (Heating-Cooling Curves of n-heptadecane and Microcapsules)



Şekil 5.  $\text{MgCO}_3$ , sentezlenen mikrokapsüller ve n-heptadekanın FT-IR Spektrumları  
(FT-IR Spectra of  $\text{MgCO}_3$ , synthesized microcapsules and n-heptadecane)



koymakta ve saf n-heptadekan spektrumunda görünenlerle aynıdır. Bu sonuçlar, çekirdek malzeme n-heptadekanın, kabuk malzemesi olarak  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  ile kapsülendiğini göstermektedir [17].

Sentezlenen n-heptadekan@ $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  ve n-heptadekan@ $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ @Ag mikrokapsülleri için DSC analizinin sonuçları Şekil 6'da gösterilmektedir. 24,70°C ve 23,69°C olarak ölçülen erime noktaları, her iki mikrokapsül için hemen hemen aynıdır. Donma noktaları 20,72°C ve 21,22°C'dir. Ölçülen erime ve donma sıcaklıklarında görülen bu fark DSC'nin mg boyutundaki küçük örneklerinden kaynaklanan 3-4°C'lik aşırı soğuma oluştuğunu göstermektedir. n-heptadekan@ $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 'ın erime ve donma entalpileri, sırasıyla 27,41 J/g ve 27,93 J/g olarak belirlenmiştir. n-heptadekan@ $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ @Ag için ölçülen entalpiler ise sırasıyla 22,13 J/g ve 22,30 J/g'dır (Tablo1). Bu entalpi değerleri kullanılarak kapsülleme oranı hesabı Eş. 1'deki gibi hesaplanabilmektedir. Kapsülleme oranı  $\eta$  ile gösterilir ve kapsül içindeki FDM'nin etkin performansını gösterir [20-22].

$$\eta = \frac{\Delta H (\text{Kapsül})}{\Delta H (\text{Faz Değiştiren Madde})} \times 100 \quad (1)$$

$\eta$ : Kapsülleme Verimliliği,

$\Delta H$  (Kapsül): Sentezlenen Mikrokapsüllerin Erime Entalpisi,  
 $\Delta H$  (Faz Değiştiren Madde): FDM'nin Erime Entalpisi

Entalpi değerleri kapsülleme oranlarının düşük olduğunu göstermektedir. Düşük kapsülleme verimliliği, heptadekan

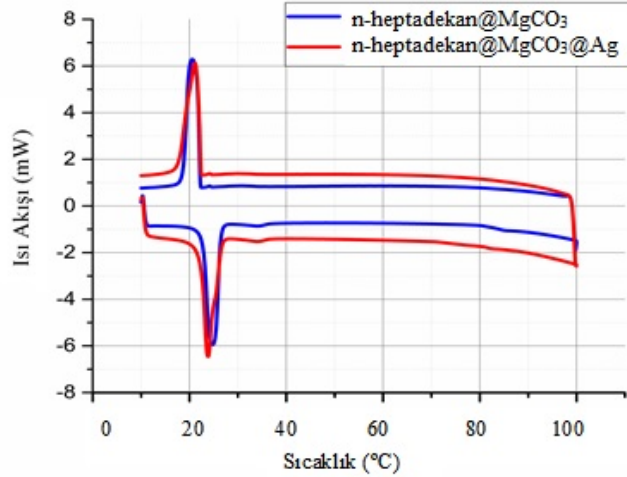
miktarını arttırarak yani çekirdek:kabuk kütle oranını değiştirilerek geliştirilebilir.

Sentezlenen mikrokapsüllerin yüzey morfolojileri SEM görüntülerine incelenerek analiz edilmiştir. Ayrıca EDS analizi ile görüntüdeki alanda elementlerin bileşimi de belirlenmiştir. Şekil 7'de çubuk şeklindeki  $MgCO_3$  kabuk malzemesinin, n-heptadekan etrafında kapsül oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca EDS analizine bakıldığında kabuk malzemesinden beklenen Mg ve O ve çekirdek materyalinden beklenen C elementlerinin varlığı görülmektedir (Tablo 2). SEM görüntüsü ve EDS sonuçları heptadekanın kapsülendiğini doğrulamaktadır.

Şekil 8'e ve Tablo 3'de ise ikinci bir katman olarak eklenen Ag metali görülmektedir. SEM görüntüsüne  $MgCO_3$  çubuk yapıların üzerinde gümüş partiküllerin adsorbe olduğu görülürken, mikrokapsülün morfolojisinde bir değişikliğe sebep olmamıştır.

Tablo 4'deki ısı iletkenlik sonuçlarına bakıldığında ise, saf haldeki heptadekanın ısı iletkenliği  $MgCO_3$  ile kaplandığında yaklaşık 3 kat, ikinci bir katman olan Ag ile kaplandığında ise yaklaşık 4 kat arttırılmıştır. Bu sonuçlar ile saf haldeki FDM'nin ısı iletkenliğinin doğada bolca bulunan  $MgCO_3$  ve Ag ile arttırılabileceği görülmektedir.

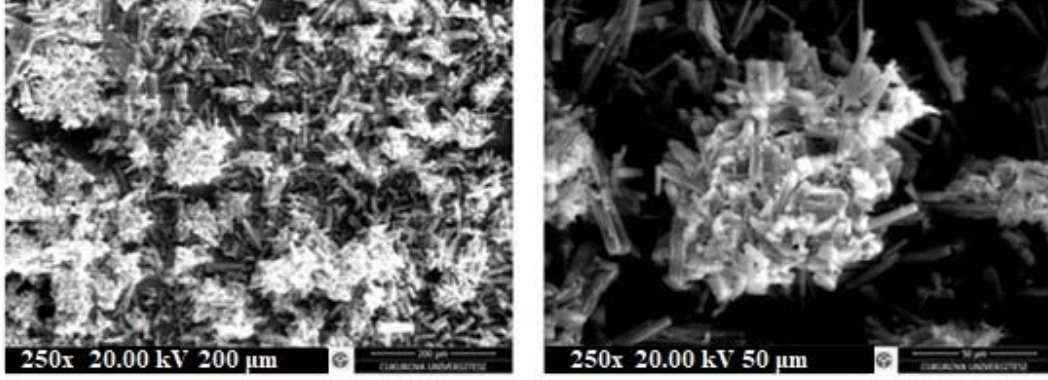
Sentezlenen mikrokapsüller ve n-heptadekan 50°C'de bir saat boyunca ısıtılmıştır. 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 ve 7,5 dakikalarda ısı kamera görüntülerine bakıldığında, saf haldeki çekirdek madde olan heptadekanın n-



Şekil 6. Mikrokapsüllerin DSC Görüntüsü (DSC Image of Microcapsules)

Tablo 1. FDM ve mikrokapsülleri DSC sonuçları (FDM and microcapsules DSC results)

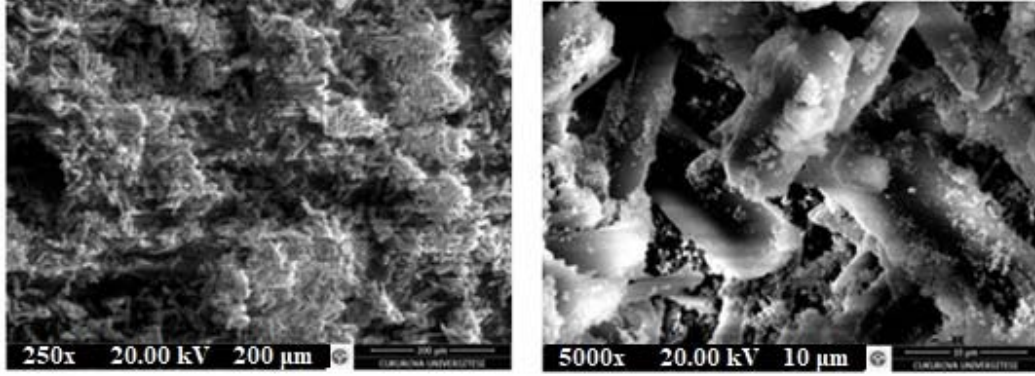
Materyal	Çekirdek: Kabuk	Donma		Erime		Kapsülleme Oranı (%)
		$T_d$ (°C)	$\Delta H_d$ (J/g)	$T_e$ (°C)	$\Delta H_e$ (J/g)	
n-heptadekan (saf)	-	22,42	183,14	23,34	156,18	-
n-heptadekan@ $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	1:1	20,72	27,93	24,70	27,41	17,55
n-heptadekan@ $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ @Ag	1:1	21,22	22,30	23,69	22,13	14,16



**Şekil 7.** n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O SEM Görüntüsü, 200 μm-50 μm  
(SEM Image of n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O, 200 μm-50 μm)

**Tablo 2.** n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O EDS sonucu (n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O EDS result)

Element	Ağırlık %	Atomik %
C	15,61	21
O	66,29	66,97
Mg	18,1	12,03



**Şekil 8.** n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag SEM görüntüsü, 200 μm-10 μm  
(SEM Image of n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag, 200 μm-10 μm)

**Tablo 3.** n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag EDS Sonucu (n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag EDS Result)

Element	Ağırlık %	Atomik %
C	9,87	16,43
O	55,98	69,95
Mg	11,45	9,41
Ag	22,71	4,21

**Tablo 4.** Isıl İletkenlik Sonuçları (Thermal Conductivity Results)

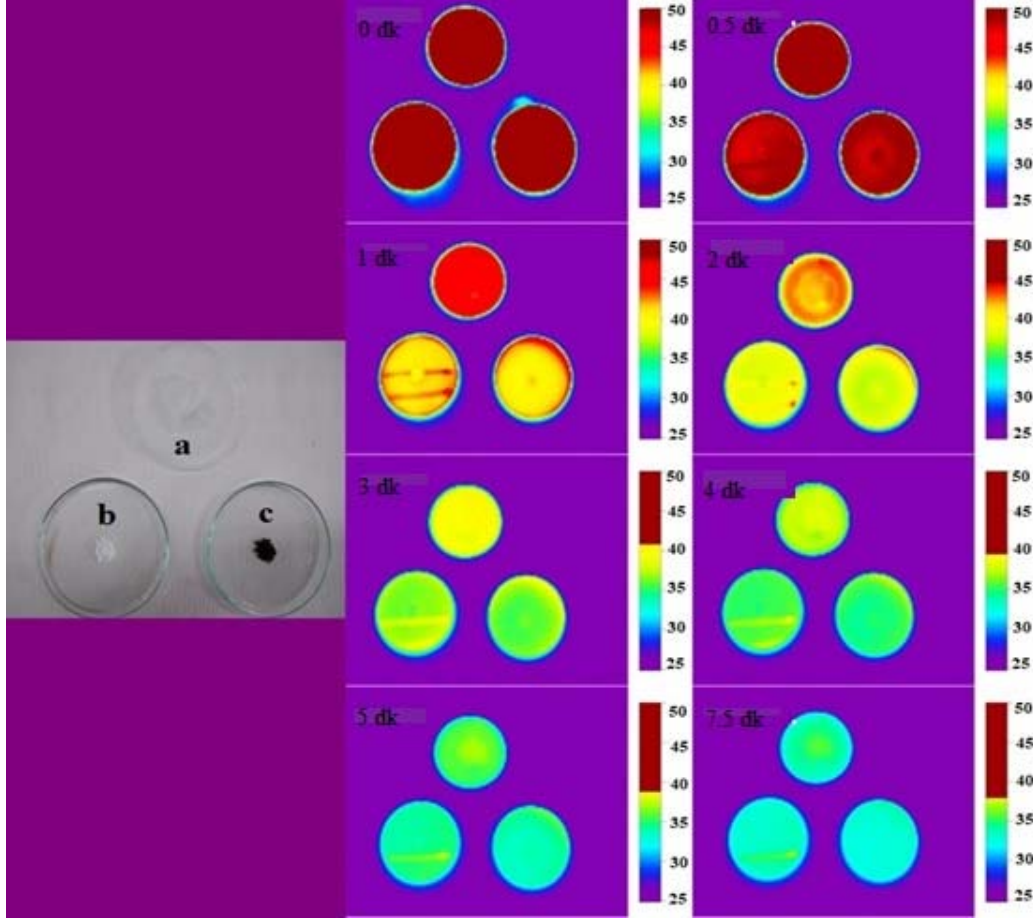
Materyal	Isıl İletkenlik(W/mK)	Sıcaklık (°C)
n-heptadekan	0,178	25
n-heptadekan@MgCO <sub>3</sub> x3H <sub>2</sub> O	0,566	25
n-heptadekan@MgCO <sub>3</sub> x3H <sub>2</sub> O@Ag	0,701	25

heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O ve n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag mikrokapsüllerine göre ısıyı çevreye daha yavaş saldıgı görünmektedir. Buna karşın ilk andan itibaren ortama, Ag kaplı mikrokapsülün ısı

görüntüsü hem heptadekan hem de n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O mikrokapsülünden daha hızlı ısı yaydığı görünmektedir (Şekil 9). Bu durum Ag metalinin, mikrokapsül ısı iletkenliğini arttırdığını kanıtlamaktadır.

Sentezlenen mikrokapsüllerin yeşil kimya prensiplerine uygunluklarına bakıldığında 12 prensibin tanesine net şekilde uyduğu görülmektedir. Sentez sırasında aşırı reaktan kullanmaması, çevreye zarar verecek kimyasallardan kaçınılması (polimerik malzemeler vs.), çevreye zararsız çözücüler kullanılması (su), mikrokapsülün düşük sıcaklık ve daha kısa zamanda daha az enerji harcanarak

sentezlenmesi, doğadaki minerallerden kabuk malzemesi olarak yararlanılması, bozunmayı önlemesi, güvenli malzemeler üretilmesi bu mikrokapsüllerin yeşil kimyaya uygunluğunu net şekilde ortaya koymaktadır. Şu ana kadar uyulmayan veya kısmen uyulan 3 prensip için ise çalışmalara devam edecek, yüzde yüz yeşil kimya prensipleri ile ısı depolama malzemeleri üretilecektir (Tablo 5).



**Şekil 9.** Isıl Kamera Görüntüleri, a.) n-heptadekan, b.) n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O, c.) n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag  
 ((Thermal Camera Image, a.) n-heptadecane, b.) n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O, c.) n-heptadecane@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag)

**Tablo 5.** Sentezlenen Mikrokapsüllerin Yeşil Kimyaya Uygunluğu  
 (Compatibility of Synthesized Microcapsules for Green Chemistry)

Yeşil Kimya Prensipleri	Bu Çalışma	
Önleme	Düşük kapsülleme verimliliği.	X
Atom Ekonomisi	Aşırı reaktan kullanılmamaktadır.	✓
Zararsız Sentez	Çevreye zarar vermeyen reaktanlar kullanılmaktadır.	✓
Güvenli Kimyasalların Tasarımı	Kullanılan ve sentezlenen tüm kimyasallar güvenlidir.	✓
Güvenli Çözücü ve kimyasallar	Çevreye zararsız çözücüler kullanılmıştır.	✓
Enerjinin Verimli Kullanımı	Düşük sıcaklık ve kısa sürede sentezlenmiştir.	✓
Yenilenebilir Hammadde	Doğal mineraller kullanılmıştır.	✓
İlave Reaktif Kullanılmaması	İlave reaktifler kullanılmamıştır.	✓
Kataliz	Katalizör kullanılmamıştır.	✓
Bozunma için Tasarım	Ag@MgCO <sub>3</sub> ile kaplama bozunmayı önlemektedir.	✓
Gerçek Zamanlı Analiz	Kullanılmadı.	X
Güvenli Kimya	Kullanılan sentez metodu ve materyaller güvenlidir.	✓





**Şekil 10.** Sentezlenen Mikrokapsüllerin Isıl Kararlılık Testi (Thermal Stability Test of Synthesized Microcapsules)

Şekil 10'da, numuneleri 50°C 'ye ısıtmadan önce ve sonra numunelerle birlikte filtre kağıtlarını göstermektedir. Sentezlenen mikrokapsüllerin her ikisinin de filtre kağıdı üzerinde herhangi bir leke izi bırakmadan, bozulmadan kaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar, n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O ve n-heptadekan@MgCO<sub>3</sub>x3H<sub>2</sub>O@Ag mikrokapsüllerinin her ikisinin de 50°C'ye kadar sızdırmaz olduğunu göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada farklı ısıl enerji depolama uygulamalarında kullanılacak doğa da bulunan minerallerle, ucuz, kısa zaman içerisinde ve daha az enerji harcayarak organik faz değiştiren maddelerden n-heptadekanın kapsüllemesi yeşil kimya prensiplerini gözeterek yapılmıştır. Malzeme sentezinin verimli ve çevreye duyarlı şekilde üretilmesi hedeflenmiştir. Organik faz değiştiren maddeler düşük ısıl iletkenliğe sahip olduğu için; kapsüllemeye ısıl iletkenliği organik kabuk materyallerine göre daha yüksek olan MgCO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Ayrıca bu kabuk malzemesinin iletkenliğini daha fazla artırmak için ikinci kabuk malzemesi olarak Ag kullanılmıştır. FT-IR spektrumları n-heptadekanın, MgCO<sub>3</sub> ve Ag kabuk malzemeleri ile başarılı bir şekilde kapsülendiğini göstermiştir. Sentezlenen mikrokapsüller, MgCO<sub>3</sub>'e özgü çubuk yapısında kümelenerek tanımlanmış bir çekirdek-kabuk mikroyapısı ile iyi bir morfoloji sunmuştur. Yapılan DSC analizleri sonucunda mikrokapsüllerin birçok bina iklimlendirme uygulamalarında değerlendirilebilecek uygun erime-donma sıcaklıklarına sahip oldukları görülmüştür. Ancak depolama kapasitesinin iyileştirilmesi için çekirdek kabuk oranını artıracak çalışmalar yapılması gerekmektedir. FDM (n-heptadekan)'nin ısıl iletkenliği MgCO<sub>3</sub> ve Ag kabuklarla, sırasıyla yaklaşık 3 kat ve 4 kat artırılmıştır.

## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışmalarım sırasında sarf malzeme ve kimyasallar için maddi imkan sağlayan Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Projeler Birimi FDK-2019-12047 numaralı projeye ve YÖK 100-2000 Doktora Bursu ile burs imkanı sağlayan Yüksek Öğretim Kurumuna teşekkür ederim.

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Global Status Report, Renewables 2018.
2. Atılgan İ., A perspective on Turkey's energy potential, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 15 (1), 31-47, 2000.
3. Belen Z., Jose M. M., Cabeza, L., Harald M., Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. Applied Thermal Engineering, 20, 251-283, 2013.
4. Khudhair, A. M., & Farid, M., A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. Energy conversion and management, 45 (2), 263-275, 2004.
5. Benoît S., Nolwenn Le P., Frédéric K., Kevyn J., Elena P. D. B., Jean-Pierre B., Stéphane G., Philippe M., Laurent Z., Jerome S., Nathalie M., Régis O., Jean-Jacques B., Doan Pham M., Storage of thermal solar energy, Comptes Rendus Physique, 18. 401-414, 2017.
6. Matlack, A., Introduction to Green Chemistry, Second Edition, Pages 1-587, 2010.
7. Beyhan, B., Cellat, K., Konuklu, Y., Gungor, C., Karahan, O., Dundar, C., & Paksoy, H., Robust microencapsulated phase change materials in concrete mixes for sustainable buildings. International Journal of Energy Research, 41 (1), 113-126, 2017.
8. Konuklu, Y., & Paksoy, H. O., The preparation and characterization of chitosan-gelatin microcapsules and microcomposites with fatty acids as thermal energy

- storage materials. *Energy Technology*, 3 (5), 503-508, 2015.
9. Guo, Y., Yang, W., Jiang, Z., He, F., Zhang, K., He, R., Wu, J & Fan, J., Silicone rubber/paraffin@silicon dioxide form-stable phase change materials with thermal energy storage and enhanced mechanical property. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 196, 16-24, 2019.
  10. Fang, Y., Yu, H., Wan, W., Gao, X., Zhang, Z., Preparation and thermal performance of polystyrene/n-tetradecane composite nanoencapsulated cold energy storage phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 76, 430-436. doi: 10.1016/j.enconman.2013.07.060, 2013.
  11. Mert, M. S., Mert, H. H., & Sert, M., Microencapsulated oleic-capric acid/hexadecane mixture as phase change material for thermal energy storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136 (4), 1551-1561, 2019.
  12. Vélez, C., de Zárate, J. M. O., & Khayet, M., Thermal properties of n-pentadecane, n-heptadecane and n-nonadecane in the solid/liquid phase change region. *International Journal of Thermal Sciences*, 94, 139-146, 2015.
  13. Irani, F., Ranjbar, Z., Moradian, S., & Jannesari, A., Microencapsulation of n-heptadecane phase change material with starch shell. *Progress in organic coatings*, 113, 31-38, 2017.
  14. Emir, S., Paksoy, H., New multilayered microencapsulated phase change material with CaCO<sub>3</sub> and Ag shells. *Energy Storage*, 3 (1), e214, 2021.
  15. Maria Dolores R. S., Radu-Robert P., Adrian Mihail M., Francisca A. A., and Albert Ioan T., Green chemistry solutions for sol-gel micro-encapsulation of phase change materials for high temperature thermal energy storage, *Manufacturing Rev.* 5, 8, 2018.
  16. Shiyu Y., Xiaodong W., Dezhen W., 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, 2014.
  17. Hao W., Yu L., Liang Z., Xinghong S., Guolin S., Guoyi T., A facile approach to synthesize microencapsulated phase change materials embedded with silver nanoparticle for both thermal energy storage and antimicrobial purpose, *Energy*, 158 .1052-1059, 2018.
  18. Wenjin D., Jing O., Huaming Y. Synthesis and characterization of nesquehonite (MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) powders from natural talc, *Powder Technology*, 292, 169–175, 2016.
  19. Paul T., John Charles W., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998-135 pages.
  20. Zhang, H., Wang, X., & Wu, D., Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: a novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance. *Journal of colloid and interface science*, 343 (1), 246-255, 2010.
  21. Fang, G., Chen, Z., & Li, H., Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO<sub>2</sub> shell as thermal energy storage materials. *Chemical engineering journal*, 163 (1-2), 154-159, 2010.
  22. Şahan, N., & Paksoy, H., Designing behenic acid microcapsules as novel phase change material for thermal energy storage applications at medium temperature. *International Journal of Energy Research*, 44 (5), 3922-3933, 2020.