



ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARINA YÖNELİK MİKROKAPSÜLENMİŞ N-OKTADKAN/NANOKİL KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Hatice Hande MERT^{1,*} , Sena BAYRAM^{1,2} 

¹ Yalova Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, 77200, Yalova, Türkiye

² Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı, 77200, Yalova, Türkiye

ÖZET

Faz değıştiren maddeler (FDMler), ısıl enerjinin gizli ısı olarak depolanabilmesine olanak tanıyan ve yüksek gizli ısı depolama kapasiteleriyle oldukça geniş bir yelpazedeki ısıl enerji depolama uygulamalarında kullanılabilen malzemelerdir. FDMlerin organik sınıfında yer alan parafinler, yüksek gizli ısı depolama kapasiteleri, ısıl ve kimyasal kararlılıklarıyla ön plana çıkmaktadır. Bununla beraber bu malzemelerin ısıl enerji depolamada doğrudan kullanımı, sıvı faz halinde sızdırma potansiyeli nedeniyle uygun değildir. Dolayısıyla bu malzemelere uygulanacak makro/mikro ölçekli kapsülasyon işlemi uygun çözüm yollarından biridir. Ayrıca bu malzemelerin yapısal, kimyasal ve ısıl kararlılıklarının artırılması amacıyla çeşitli inorganik gözenekli dolguların kapsülasyon işlemi esnasında destek malzeme olarak ilavesi de mümkün olmaktadır. Bu çalışmada, FDMlerden biri olan n-oktadekan (OD) ağırlıkça %15-35 oktadesilamin ve %0,5-5 aminopropiltrioksasilan ile yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit kili varlığında faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle mikro boyutta kapsülendirilmiştir. Hazırlanan mikrokapsüllerin faz değışim sıcaklık aralığı, ısıl enerji depolama kapasiteleri ve ısıl kararlılıklarıyla düşük sıcaklıktaki (20-35°C) gizli ısı depolama uygulamalarında kullanılabilme potansiyelleri araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kompozit faz değıştiren maddeler, N-oktadekan, Isıl enerji depolama, Kapsülasyon

DEVELOPMENT OF MICROENCAPSULATED N-OCTADECANE/NANOCLAY COMPOSITE PHASE CHANGE MATERIALS FOR THERMAL ENERGY STORAGE APPLICATIONS

ABSTRACT

Phase change materials (FDMs) are materials that allow thermal energy to be stored as a latent heat and can be used in a wide range of thermal energy storage applications owing to its high latent heat storage capacities. The paraffins in the organic class of FDMs are come into prominence by their high latent heat storage capacities, thermal and chemical stability. However, the direct use of these materials in the storage of thermal energy is not suitable because of its potential risk to leakage in liquid phase. Therefore, the macro / micro scale encapsulation process to be applied to these materials is one of the suitable solution ways. It is also possible that adding various inorganic porous fillers as a support material during the encapsulation process to increase the structural, chemical and thermal stability of these materials. In this study, n-octadecane (OD), one of the FDMs, was encapsulated in micro-size by phase inversion emulsification in the presence of surface modified montmorillonite clay contained 15-35 wt% octadecylamine and 0.5-5 wt% aminopropyltriethoxysilane. The usage potential of microcapsules in latent heat storage applications at low temperature (20-35 ° C) with owing to phase change temperature range, thermal energy storage capacities and thermal stabilities were investigated.

Keywords: Composite phase change materials, N-octadecane, Thermal energy storage, Encapsulation.

1. GİRİŞ

Fosil kaynaklı yakıtların kullanımı ve buna paralel olarak küresel ısınmaya neden olan sera gazı seviyelerindeki artışlar nedeniyle, tüm dünyada her geçen gün artan enerji ihtiyacının karşılanması için alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması ve özellikle enerjinin korunumu konusu oldukça önemli hale gelmiştir. Bu amaçla son yıllarda yapılan araştırmalar yeni nesil enerji malzemelerinin bulunması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu malzemelerden biri olan *faz değıştiren maddeler*

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: hndmert@yalova.edu.tr

Geliş / Recieved: 11.04.2019 Kabul / Accepted: 12.12.2019 doi: 10.28948/ngumuh.552533

(FDMler), gizli ısı enerjisinin depolanmasında kullanılan ve belirli sıcaklık aralığında faz değiştirerek bu süreçte ısı enerjisini depolayan malzemelerdir [1]. Bu malzemeler, erimeleri esnasında büyük miktarda ısıyı depolarken, katılaşma süreci esnasında ise bu ısının salınmasına izin verirler. Bu malzemeler, duyulur ısı depolama ve termokimyasal ısı depolama teknolojilerine kıyasla daha büyük miktardaki ısının depolanmasına izin vermesi ve faz değişiminin neredeyse izotermal şartlarda gerçekleşmesi nedeniyle ön plana çıkmaktadır [2]. FDMler, ısı enerjisi depolama kapasiteleri ve faz değişim sıcaklık aralıklarına bağlı olarak, güneş enerjili sistemler, binalarda enerjinin korunumu, ısı yalıtım, ısı ayarlamalı tekstil malzemeleri, su ısıtıcılar, buzdolapları gibi geniş bir yelpazede yer alan ısı enerjisi depolama uygulamalarında kullanılabilir [3-8]. Bu malzemelerin özellikle binalarda kullanılması, enerji maliyetlerinin azaltılmasına katkı sağladığı gibi enerji arz-talep dengesinin korunmasında da önemli rol oynamaktadır [9].

FDMler genel olarak *organik, inorganik ve ötektik* olmak üzere üç başlık altında sınıflandırılır [1]. Parafinler, yağ asitleri ve polietilen glikol gibi maddeler gizli ısı depolama malzemesi olarak sıklıkla tercih edilmekte ve ısıtma-soğutma uygulamalarında kullanılmaktadır [10]. Organik FDMler yüksek gizli ısı depolama kapasiteleri, üstün faz değişim performansı ve iyi ısı ve kimyasal kararlılıklarıyla oldukça dikkat çekicidir. Organik sınıfta yer alan *parafinler* bir diğer ismiyle *n-alkanlar* (C_nH_{2n+2}) formülüne sahip, doymuş alifatik hidrokarbonlar olup, $(CH_2)_n$ gruplarından oluşan uzun zincir yapısındadır. Bu maddeler kimyasal olarak inert olmalarının yanı sıra, korozif ve zehirli olmamaları, uygun erime sıcaklıkları ve makul maliyetleri nedeniyle birçok enerji depolama uygulamalarında ön plana çıkmaktadır [11,12]. Bununla beraber bu malzemelerin faz değişimi esnasında büyük hacim değişimi göstermeleri, düşük ısı iletkenliğe sahip olmaları, tutuşabilirlik özellikleri gibi bazı kısıtlamaları mevcuttur [13-15]. Özellikle organik sınıfta yer alan FDMlerde görülen sızdırma problemi bu malzemenin kullanıldığı ambalajda ya da elektronik cihazda bulaşma nedeniyle ciddi sorunlara yol açabilmektedir [10]. İnorganik sınıfta yer alan FDMler ise organik FDMlere kıyasla daha iyi ısı iletkenlik, daha yüksek gizli ısı kapasitesi ve tutuşmazlık özelliğine sahip olmakla birlikte korozif olmaları ve kararsız faz değişim davranışı sergilemeleri nedeniyle dezavantajlıdır [15]. Organik FDMlerin sızdırma sorununun çözümünde en etkili yol yapıcı-kararlı FDMlerin eldesi için bir destek matrisi içinde FDMnin sınırlandırılmasıdır [10]. Bu teknikte FDM erime-katılaşma periyodu boyunca gizli ısının depolanmasına ve salınmasına izin verirken, destek matrisi sistemi devamlı suretle katı formda tutarak erime esnasında katıdan sıvıya geçen fazın sızmasını önlemektedir [16]. Bu amaçla farklı polimerler [17-29] ve gözenekli malzemeler kullanılabilir [10]. Termoplastik bir polimer olan polistiren ucuz, sert, toksik olmayan, kolaylıkla işlenebilir ve iyi ısı yalıtım özelliğiyle panel sistemlerinde ve bina yapı malzemelerinde köpük formunda kullanılmaktadır [4]. Bu özelliklerinden dolayı polistirenin FDMlerin kapsülasyonunda kabuk olarak kullanılması oldukça avantajlıdır [30,31].

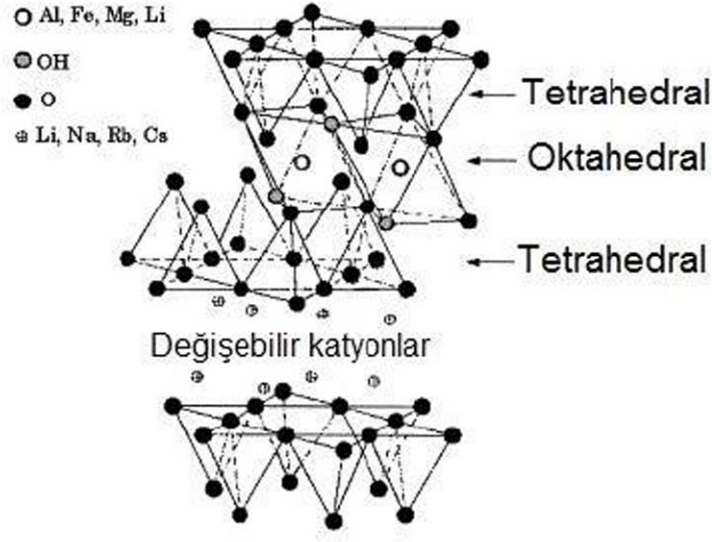
Heptadekan, hegzadekan, oktadekan, nonadekan, eikosan FDM olarak sıklıkla kullanılan, zehirli ve korozif olmayan, kimyasal olarak inert ve kolaylıkla temin edilebilen uzun zincirli hidrokarbonlardır [32]. Bunlar içinde, n-oktadekan, $C_{18}H_{38}$ formülüne sahip, düşük sıcaklıktaki gizli ısı depolama uygulamaları için elverişli, 18 karbonlu bir parafindir. Aynı zamanda benzer faz değişim sıcaklık aralığına sahip FDMlere kıyasla depoladığı gizli ısı miktarı da daha yüksektir [33]. Literatürde n-oktadekanın FDM olarak kullanıldığı farklı amaçlı çalışmalar bulunmaktadır. Zhang vd., çekirdek olarak n-oktadekanın, kabuk olarak ise poliüreden oluşan arayüzey polikondenzasyonu mikro boyutta kapsülledikleri FDMlerin özelliklerini incelemişler ve ağırlıkça optimum çekirdek/kabuk oranının 70/30 olduğunu rapor etmişlerdir [32]. Bir başka çalışmada Tumirah vd., n-oktadekanı miniemülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle stiren (St)-metil metakrilat (MMA) kopolimer kabuk ile kapsüllemişler ve St/MMA ve n-oktadekan/kopolimer kütle oranlarının kapsülasyon prosesine etkilerini araştırmışlardır [34]. Sarier ve Önder, n-hegzadekan ve n-oktadekan içeren poliüretan köpükler hazırlamışlar ve bunların termal özelliklerini incelemişlerdir [35]. Aynı araştırmacılar bir başka çalışmalarında ise aynı parafinleri gümüş nanopartiküller varlığında poli(üre-formaldehit) kabuk ile mikro boyutta kapsüle etmişler ve elde ettikleri mikrokapsüllerin termal özelliklerinin değişimini rapor etmişlerdir [36]. Fang vd., ise n-oktadekanın kapsülasyonunda ultrasonik destekli miniemülsiyon polimerizasyonu yöntemini kullanmışlar ve n-oktadekanı polistiren kabuk ile nano boyutta kapsüllemeyi başarmışlardır [37]. Bundan başka literatürde n-oktadekanın farklı n-alkanlar ile ötektik karışımlarının hazırlanması ve bu karışımların polistiren kabuk ile emülsiyon polimerizasyonu mikro/nano boyutta kapsüllemelerini içeren çalışmalar da mevcuttur [38,39].

FDMlerin çeşitli katkı maddeleri ile yapısal, kimyasal ve ısı olarak kararlılıklarının artırılması da mümkündür. Bu amaçla, iyi ısı iletkenliğe sahip metal parçacıklar, metal oksitler, karbon nanotüpler, karbon fiber, grafit, grafen gibi nano boyuttaki katı parçacıkların ilavesi ile FDMlerin ısı özelliklerinde iyileşme sağlanabilmektedir [40]. Bunlardan başka kil mineralleri sahip oldukları nispeten yüksek ısı iletkenlik ve mükemmel adsorplama özellikleriyle FDMlerdeki bu kusurlara bir çözüm getirmektedir [41]. Bugüne kadar Diatomit [42-44], genleştirilmiş perlit [45], bentonit [46] gibi pek çok kil mineralleri gözenekli yapılarından kaynaklanan mükemmel adsorplama özellikleri sayesinde yapıcı kararlı FDMlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Montmorillonit, düzenli istiflenmiş ve araları açılabilen, tetrahedral iki katman arasında bir oktahedral tabakadan oluşan ve bir tabakasının kalınlığı yaklaşık 1 nm olan simetrik ailesine ait bir kildir (Şekil 1) [47]. Hidrofilik karakterdeki kil tabakalarının birbirine çok yakın olup, kompozit hazırlamada kullanılması için hidrofilik ve organofilik gruplara sahip ajanlarla modifiye edilmeleri gereklidir. İyon değiştirme mekanizmasına dayanan bu modifikasyon sonucu kil tabakaları arasındaki mesafe artarak, kilin organik bir matrisle uyumlu hale gelmesi sağlanmış olur. Fang ve Zhang, organik FDM (RT20) ve

ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARINA YÖNELİK MİKROKAPSÜLENMİŞ N-OKTADKAN/NANOKİL KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

organik-modifiye montmorillonit (MMT) kilini karıştırmak suretiyle çeşitli kompozit FDMler hazırlamışlar ve bu kompozitlerin termal özelliklerini saf FDM ile kıyaslamışlardır [48]. Aynı araştırmacılar bir başka çalışmalarında ise butil stirat ve dodekanol FDMlerini MMT kil ile karıştırarak elde edilen kompozitlerin sahip oldukları gizli ısı değerleri, faz değişim sıcaklıkları ve kararlılıkları ile bina uygulamalarında kullanılabilir potansiyellerini araştırmışlardır [49]. Bir başka çalışmada Li vd., ultrasonik dispersiyon ve sıvı interkasyonu yoluyla karbon nanotüp/parafin/MMT'den meydana gelen kompozit FDMler hazırlamışlar ve bu kompozitlerin enerji depolama kapasitelerini test etmişlerdir [50].



Şekil 1. Montmorillonit dolgusunun yapısı [47].

Organik FDMler çoğunlukla zayıf ısı iletkenliğe sahiptir. Ancak bu FDMlerin, zayıf ısı iletkenlik ve faz geçişi esnasında sızma gibi bazı dezavantajlarını gidermek için enkapsülasyon esnasında çeşitli nanoparçacıklar emülsiyon sistemine ilave edilebilmekte ve böylelikle yapısal, kimyasal ve ısı olarak daha kararlı FDMler üretilebilmektedir. Montmorillonit, bina yapı malzemeleri ile uyumlu bir kil olup dolgu olarak kullanılabilir. Bina yapı malzemeleriyle uyumlu olması nedeniyle hazırlanan kil temelli kompozit faz değişim maddeleri binalarda enerjinin korunması ve pasif ısıtma amaçlı kullanılabilir. Bu amaçla, bu çalışmada literatürden farklı olarak n-oktadekan/modifiye montmorillonit kompozit FDMlerin faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla, FDM olarak n-oktadekan, farklı katkı oranlarında emülsiyon sistemine ilave edilen ticari ağırlıkça %15-35 oktadesilamin ve %0,5-5 aminopropil trietoksilan ile yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit (MMT) kili varlığında stiren-divinilbenzen kopolimer kabuk içerisinde kapsülendirilmiştir. MMT dolgu ilavesinin kapsüllerin gizli ısı depolama kapasitesi, faz geçiş sıcaklıkları, morfolojisi ve ısı dayanımında meydana getirdiği değişikliğin araştırılması bu makalenin ana amaçlarıdır ve MMT katkısı bu özellikler açısından değerlendirilmiştir. Hazırlanan mikrokapsüllerinin ısı özellikleri Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile morfolojik özellikleri ve yapısı ise, sırasıyla Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FT-IR) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan kompozit malzemelerin sahip oldukları ısı enerji depolama kapasiteleriyle ve ısı kararlılıklarıyla düşük sıcaklıktaki ısıtma ve soğutma sistemlerinde, enerji depolanması amacıyla kullanım potansiyeli araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

Stiren (St) (monomer, Merck, Darmstadt, Almanya), divinilbenzen (DVB) (çapraz bağlayıcı, %80, Aldrich Chemistry, Steinheim, Almanya), Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (katyonik surfaktan, %98 Sigma), yüzey modifiye montmorillonit (ağırlıkça %15-35 oktadesilamin ve ağırlıkça %0,5-5 aminopropil trietoksilan içeren nanokil, Sigma-Aldrich, Almanya) ve n-oktadekan (OD) (parafin, Merck, Darmstadt, Almanya) alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmeden kullanıldı. 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) (başlatıcı, %98, Aldrich Kimya, Steinheim, Almanya)

H. H. Mert, S. Bayram

etanolden tekrar kristallendirme işlemi yapıldıktan sonra deneylerde kullanıldı. Yapılan tüm deneylerde deiyonize su kullanıldı.

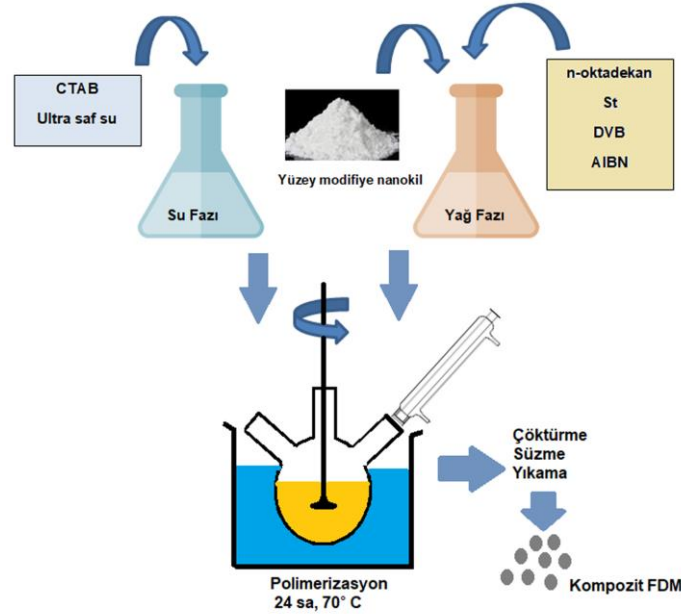
N-oktadekan/montmorillonit kompozit FDMlerin hazırlanmasına ait şema Şekil 2’de gösterilmiştir. N-oktadekan/montmorillonit kompozit FDMleri faz inversiyon emülsifikasyonu ile çekirdek:kabuk oranı hacimce 1:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Su fazı, emülgatör ve deiyonize suyun oda sıcaklığında karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Yağ fazı ise, n-oktadekan, stiren (St), divinilbenzen (DVB), AIBN’in karıştırılması ve ticari olarak satın alınan modifiye edilmiş montmorillonit (MMT) kilinin ağırlıkça değişen oranlarda (% 0,5, 1, 3, 5) bu karışıma ilavesiyle hazırlanmıştır. Su fazının, yağ fazı ile karıştırılmasının ardından elde edilen emülsiyon karışımının geri soğutucu takılmış üç boyunlu bir reaktörde 70°C’de 24 saat süreyle polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen ürün etanole damlatılmış ve çöktürme, yıkama ve süzme işlemlerinin ardından elde edilen kapsüller 24 saat süreyle vakum etüvünde kurutulmuştur. Mikrokapsüllere ilave edilen MMT dolgusunun ısıl kararlılıkta, erime ve katılma sıcaklıklarında, erime ve katılma entalpilerinde yapacağı değişimin kıyaslanması amacıyla MMT dolgusu içermeyen mikrokapsüllerde hazırlanmıştır. Ayrıca St-DVB kapsülün ısıl kararlılıkta yaptığı değişimin görülmesi amacıyla da n-oktadekan içermeyen boş mikrokapsül sentezi de yukarıda anlatılan yöntem temelinde gerçekleştirilmiştir.

FDM olarak kullanılan saf n-oktadekanın, dolgu içermeyen mikrokapsüllenmiş FDMnin ve değişik katkı oranlarında (ağırlıkça %0,5-5) MMT içeren kompozit FDMlerin gizli ısı depolama kapasiteleri ve faz geçiş sıcaklıkları azot (N₂) atmosferi altında çalışan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı (DSC 7020 HITACHI) ile -20 ila 80°C sıcaklık aralığında ve 5°C.dk⁻¹ ısıtma/soğutma hızında ölçülmüştür.

Boş kabuk malzemenin (poli(stiren-divinilbenzen kopolimeri), n-oktadekanın ve seçilen kompozit malzemenin ısıl dayanımları Seiko TG / DTA 6300, Seiko Instruments, Tokyo, Japan termal analiz cihazı yardımıyla azot (N₂) atmosferi altında 0-600°C sıcaklık aralığında ve 10°C.dk⁻¹ ısıtma hızında belirlenmiştir.

N-oktadekan, kabuk malzeme ve seçilen kompozit malzemenin kimyasal yapıları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak oda sıcaklığında 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında kaydedilen FT-IR spektrumlarından tespit edilmiştir.

Boş kabuk malzeme ve seçilen kompozit malzemenin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (FEI Inc. Inspect S50 SEM-EDAX) ile karakterize edilmiştir.



Şekil 2. Modifiye edilmiş MMT katkılı mikrokapsüllenmiş kompozit FDMnin hazırlanma aşamaları.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda FDMlerden biri olan n-oktadekan yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit nanokili varlığında faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle stiren-divinilbenzen (St-DVB) kopolimer kabuk içerisinde başarıyla kapsüllenmiştir. Yapılan deneysel çalışmada hazırlanan numuneler Tablo 1’de yer aldığı isimlerle kodlanmıştır.

ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARINA YÖNELİK MİKROKAPSÜLLENMİŞ N-OKTADKAN/NANOKİL KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Tablo 1. Deneysel çalışmada yer alan numunelerin kodları ve açıklamaları

Numune Kodu	Nanokil dolgu oranı %	Açıklama
KB	-	Boş poli(St-ko-DVB) kabuk malzeme
SB-0	-	n-oktadekan (FDM)
SB-1	0	nanokil içermeyen mikrokapsüllemiş FDM
SB-2	0,5	nanokil içeren mikrokapsüllemiş FDM
SB-3	1,0	nanokil içeren mikrokapsüllemiş FDM
SB-4	3,0	nanokil içeren mikrokapsüllemiş FDM
SB-5	5,0	nanokil içeren mikrokapsüllemiş FDM

Hazırlanan numunelerin DSC grafiklerinden elde edilen ısı verileri Tablo 2’de yer alırken, bu numunelerin çakıştırılmış termogramları Şekil 3’de sunulmuştur.

Tablo 2. Hazırlanan numunelerin DSC eğrilerinden alınan ısı özellikleri

Numune Kodu	Dolgu (%)	^a T _{oc} (°C)	^b T _{pe} (°C)	^c ΔH _e (J/g)	^d T _{ok} (°C)	^e T _{pk} (°C)	^f ΔH _k (J/g)
SB-0	-	27,9	30,5	248	26,3	24,1	-248
SB-1	0	28,1	30,5	232	26,7	24,8	-228
SB-2	0,5	27,4	30,6	226	26,5	24,4	-223
SB-3	1,0	28,2	30,2	232	26,1	24,3	-235
SB-4	3,0	27,7	29,4	246	26,5	24,7	-246
SB-5	5,0	27,6	31,0	199	26,4	24,5	-211

^aDSC ısıtma eğrisinde onset erime sıcaklığı

^bDSC ısıtma eğrisinde pik erime sıcaklığı

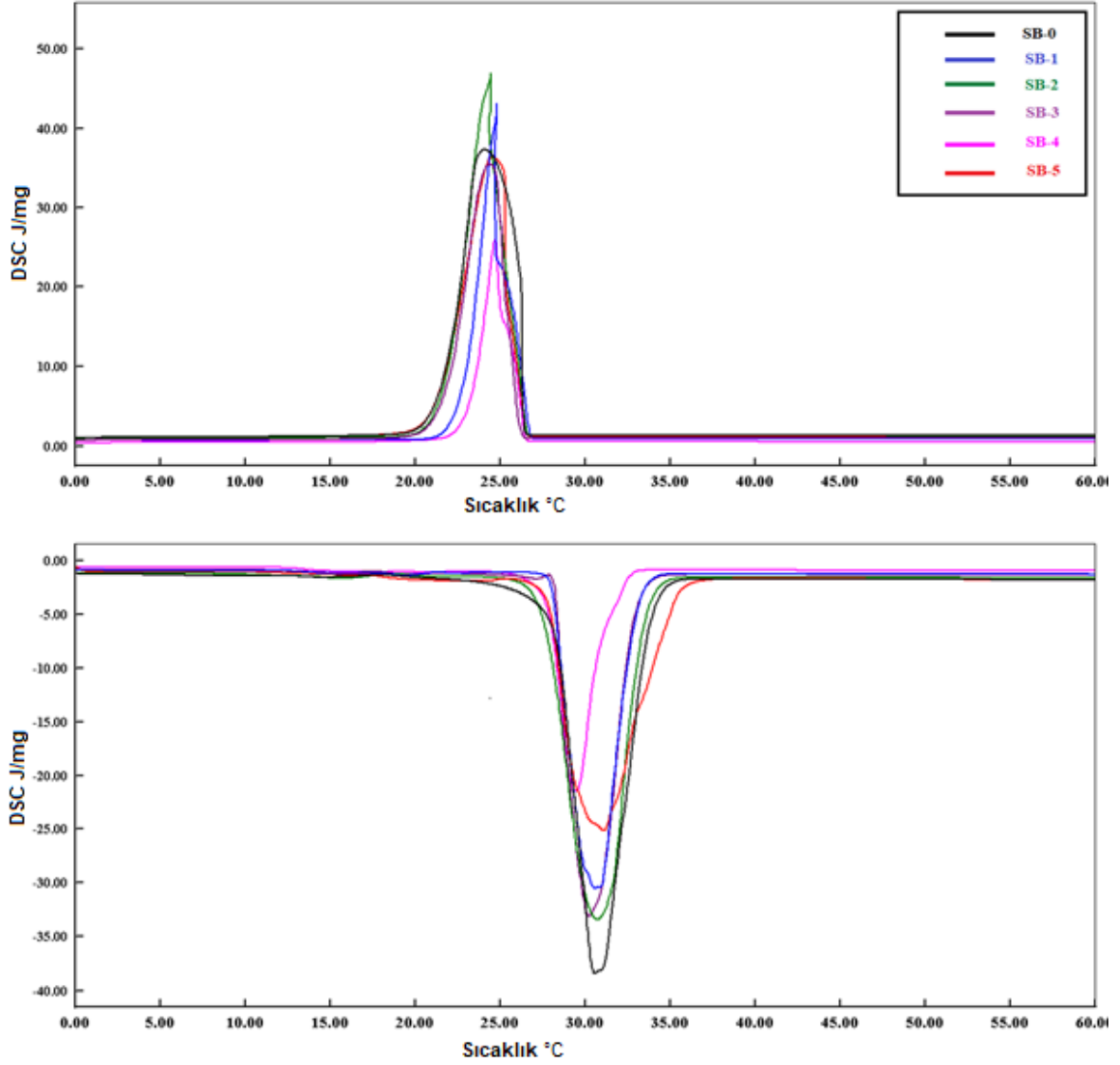
^cDSC ısıtma eğrisinde erime entalpisi

^dDSC soğutma eğrisinde onset kristallenme sıcaklığı

^eDSC soğutma eğrisinde pik kristallenme sıcaklığı

^fDSC soğutma eğrisinde kristallenme entalpisi

DSC sonuçlarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde bütün numunelerin FDM olarak n-oktadekanı içerdikleri, sahip oldukları faz değişim piklerinden net olarak görülmektedir. Dolayısıyla hazırlanan kompozit malzemelerin başarılı bir şekilde kapsülendiği ifade edilebilir. Hazırlanan malzemelerin saf n-oktadekana (SB-0) göre daha düşük entalpi değerlerine sahip olması, sahip oldukları polimerik kabuktan dolayı beklenen bir sonuçtur. Bunun yanında dolgu artışının entalpi değerlerinde azalmaya neden olduğu ve en belirgin değişimin en yüksek dolgu miktarına sahip (% 5,0) SB-5 kodlu numune de gerçekleştiği söylenebilir. Diğer yandan saf n-oktadekan için erime ve kristallenme entalpisi değerleri sırasıyla 248 J/g ve -248 J/g olarak bulunurken, SB-5 kompoziti için bu değerler sırasıyla 199 J/g ve -211 J/g olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler bina yapı malzemeleriyle uyumlu MMT dolgusunu içeren bu kompozit FDMnin binalarda ısı depolama amaçlı kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir. Tablo 3’de elde edilen SB-5 kompozitinin literatürde yer alan kompozit FDMler ile bir karşılaştırılması verilmiştir. Görüldüğü üzere elde edilen n-oktadekan/modifiye edilmiş MMT kompoziti sahip olduğu ısı depolama kapasitesi ile önemli bir potansiyele sahiptir.



Şekil 3. Hazırlanan FDMlerin DSC ısıtma ve soğutma eğrileri

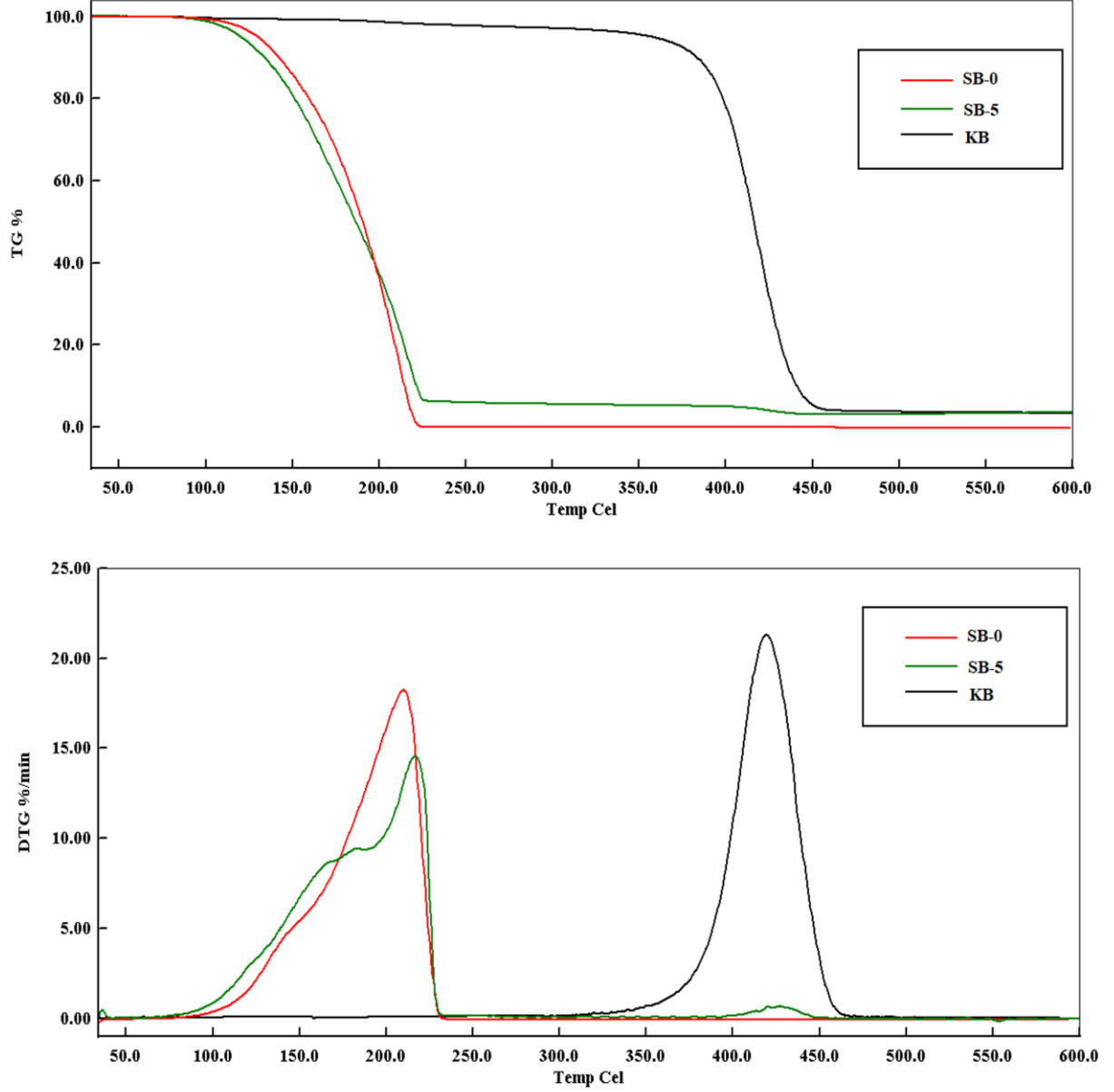
Tablo 3. Literatürdeki farklı kompozit FDMlerin enerji depolama özelliklerinin kıyaslanması

Kompozit FDM	T _{0e} (°C)	T _{0k} (°C)	ΔH _e (J/g)	Referans
PEG/diatomit	27,7	32,2	87,0	[42]
Laurik asit/diatomit	40,9	38,7	57,2	[43]
Kaprik-laurik asit/diatomit	23,6	22,5	87,3	[44]
Kaprik-miristik asit/genleştirilmiş perlit	21,7	20,7	85,4	[45]
Parafin/bentonit	41,7	43,4	39,8	[46]
Parafin/organik MMT	23,1	-	51,8	[50]
RT20/MMT	20,8	-	53,6	[49]
RT20(ağır. %58)/MMT	23,0	-	79,2	[48]
SB-5	27,6	26,4	199	Bu çalışma

Diğer yandan numunelere ait faz geçiş sıcaklıkları incelendiğinde en geniş faz değişim pik sıcaklık aralığının (24,5 – 31,0 °C) yine SB-5 kodlu numuneye ait olduğu görülmektedir. Literatürde geniş faz değişim pik sıcaklık aralıklarına sahip

ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARINA YÖNELİK MİKROKAPSÜLENMİŞ N-OKTADKAN/NANOKİL KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

FDMlerin uygulamada avantajlı olduğu [51] ve binalarda ısı depolama malzemesi olarak kullanılmasının, FDMnin uygulandığı bölgedeki sıcaklık dalgalanmalarını ve dolayısıyla mevsimsel sıcaklık değişimlerinin etkilerini azalttığı rapor edilmiştir [52]. Hazırlanan kompozit malzemenin, inşaat yapı malzemeleriyle uyumlu MMT kilini içermesi yanında sahip olduğu geniş faz değişim aralığı ve yüksek enerji depolama kapasitesi ile binalarda düşük sıcaklıktaki (20-35 °C) gizli ısı depolama uygulamaları için uygun bir malzeme adayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. n-oktadekan (SB-0), SB-5 kompozit malzemenin ve polimerik kabuğun (KB) termogravimetrik analiz (TGA) ile elde edilen ısı bozunma eğrileri

Kopolimer kabuk malzemenin, n-oktadekanın ve kapsüllenmiş kompozit FDMler içinden seçilen SB-5 kodlu kompozit malzemenin TGA ile elde edilen ısıl bozunmalarına ait TG ve DTG termogramları ve bu termogramların çakıştırılmış halleri Şekil 4’de sunulurken, elde edilen ısıl bozunma sonuçları Tablo 4’de özetlenmiştir.

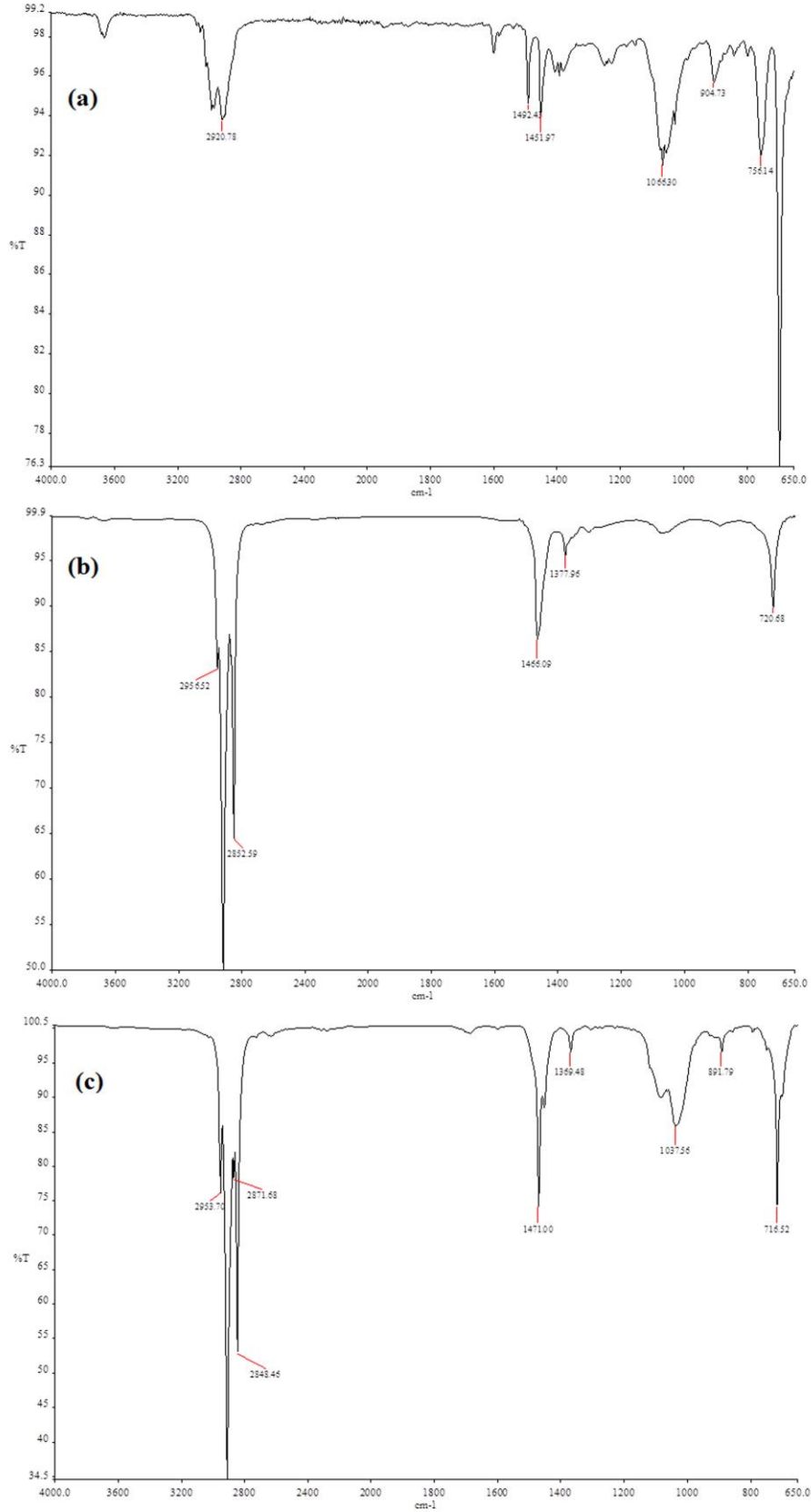
Tablo 4 ve Şekil 4’den görüldüğü üzere KB kodlu polimerik kabuk malzeme ve SB-0 kodlu n-oktadekan tek basamakta ısıl bozunmaya uğramakta ve sırasıyla 382,5-450,8 °C ve 145,1- 227,6 °C sıcaklık aralıklarında ağırlıklarının %96,2’si ve %98,5’ini kaybetmektedirler. Buna karşın hazırlanan SB-5 kodlu numune içerdiği FDM ve kabuk dolayısıyla iki basamakta ısıl bozunmaya uğramaktadır. SB-5 kodlu kompozit malzemenin çekirdek kısmında yer alan n-oktadekanın bozunmasına karşılık gelen ilk ısıl bozunma basamağı 169,2-229,3°C sıcaklık aralığında gerçekleşirken, ağırlık kaybı %94,1 olmuştur. Ayrıca SB-5 kodlu numunenin 413,6-447,3°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci ısıl bozunma adımının ise boş kabuk malzemeyle uyumlu sonuç verdiği görülmüştür. Bu sonucun polimerik kabuk malzemenin bozunmasından kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Ayrıca ilk bozunma adımında görülen %94,1 ve ikinci adımda görülen %2,3 değerindeki ağırlık kayıpları da hazırlanan kompozit malzemenin yüksek derecede FDM içerdiğini, buna karşın ince bir kabuktan oluştuğunun göstergesidir ve bulunan DSC sonuçlarındaki yüksek enerji depolama kapasitesi değeriyle de uyumludur. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, hazırlanan kompozit malzemenin hem kabuk varlığı hem de dolgu ilavesiyle ısıl bozunma başlangıç sıcaklıklarının belirgin şekilde arttığı ve hazırlanan kompozit malzemenin ısıl kararlılığının yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 4. n-oktadekan (SB-0), SB-5 kompozit malzemenin ve polimerik kabuğun (KB) TGA/DTG sonuçları

Numune Adı	TGA Bozunma Aralığı 1. adım (°C)	DTG Piki 1.adım (°C)	Yüzde Ağırlık kaybı (%)	Maks. Ağırlık kayıp hızı (%.dk ⁻¹)	TGA bozunma aralığı 2. adım (°C)	DTG piki 2. adım (°C)	Yüzde ağırlık kaybı (%)	Maks. Ağırlık kayıp hızı (%.dk ⁻¹)
KB	-	-	-	-	382,5-450,8	418,9	96,2	21,2
SB-0	145,1-227,6	209,9	98,5	18,2	-	-	-	-
SB-5	169,2-229,3	216,3	94,1	14,5	413,6-447,3	427,2	2,3	0,6

Polimerik kabuk (KB), FDM olarak n-oktadekan (SB-0) ve kapsüllenmiş kompozit FDMnin (SB-5) FTIR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal karakterizasyonuna ait spektrumları sırasıyla Şekil 5a, 5b ve 5c’de sunulmuştur. SB-0’a ait spektrum incelendiğinde, 2956, 2920 ve 2852 cm⁻¹ görülen pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1466 cm⁻¹, 1377 cm⁻¹ ve 720 cm⁻¹deki pikler ise sırasıyla C-H bükülme titreşimi, metil bükülme titreşimi ve uzun-zincir metil bükülme titreşiminden ileri gelmektedir. Polimerik kabuğa (KB) ait spektrum incelendiğinde ise 2967 ve 2920 cm⁻¹ görülen pikler C-H gerilme titreşimine ait piklerdir. 1451 cm⁻¹ görülen pik C-H deformasyon titreşimini göstermektedir. Diğer yandan 1598 ve 1492 cm⁻¹ görülen pikler benzen halkasının sırasıyla alifatik ve aromatik C=C gerilme titreşim bantlarını işaret etmektedir. Bunlara karşın SB-5 kompozitine ait spektrum incelendiğinde, polistirene ait C-H gerilme piklerinin n-oktadekanın 2953, 2913 ve 2848 cm⁻¹ görülen aynı grup pikleriyle üst üste çakıştığı görülmüştür. 1471 cm⁻¹ de ortaya çıkan pik ise benzen halkasına ait C=C gerilme titreşim bandını işaret etmektedir. 1369 cm⁻¹ de görülen metil grubuna ait pik ise yine sentezlenen kompozit malzemede n-oktadekanın varlığını doğrulamaktadır. Tüm bu elde edilen bulgular SB-5 kodlu kompozit malzemenin başarıyla sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARINA YÖNELİK MİKROKAPSÜLENMİŞ N-OKTADKAN/NANOKİL KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ



Şekil 5. (a) Polimerik kabuğun (KB) , (b) n-oktadekan (SB-0) ve (c) SB-5 kompozit malzemenin FT-IR spektrumları

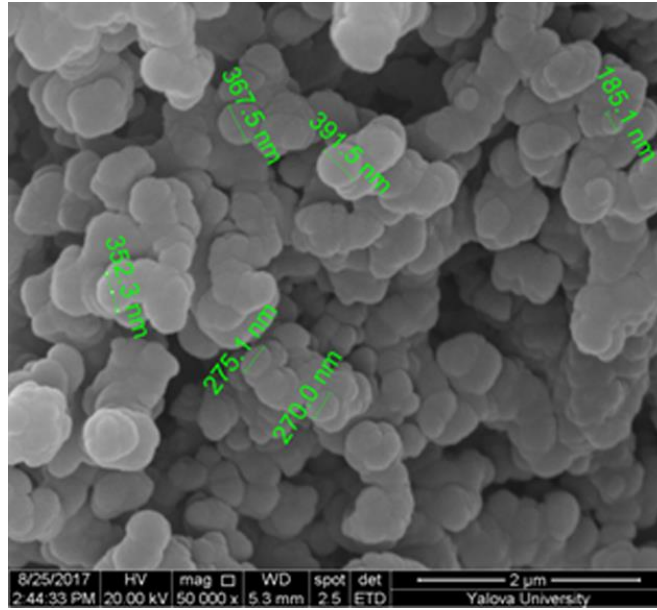
H. H. Mert, S. Bayram

N-oktadekanın poli(stiren-ko-divinilbenzen) ile gerçekleştirilen kapsülasyon işlemi sonucunda elde edilen kompozit malzeme (SB-5) Şekil 6'da görüldüğü gibi beyaz renkte ve toz formundadır. Sentezlenen polimerik kabuk (KB) ve kompozit malzemenin (SB-5) morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.



Şekil 6. Sentezlenen SB-5 kompozit malzemesinin görünümü

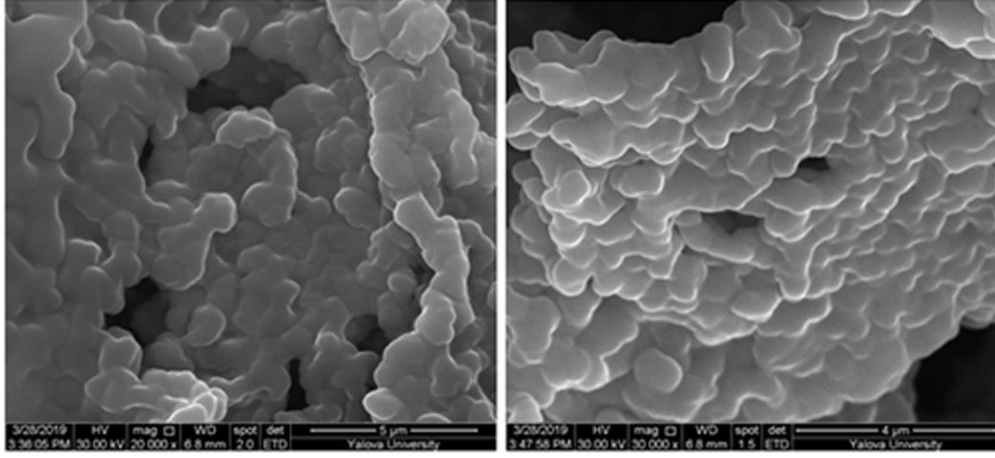
Polimerik kabuk malzeme ve SB-5 kodlu kompozit malzemeye ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8'de yer almaktadır. Şekil 7'den görüldüğü gibi polimerik kabuk malzeme 185.1 nm ile 391.5 nm arasında değişen boyutlarda, neredeyse küresel bir biçimde kapsüllerden oluşmaktadır.



Şekil 7. Polimerik kabuk malzemenin (KB) SEM görüntüsü.

Diğer yandan Şekil 8'de yer alan SB-5 kodlu kompozit malzemenin SEM görüntüleri incelendiğinde kabuk malzemeye kıyasla tamamiyle küresel olmayan ve net olarak ayrılmamış birbirine bağlı zincirler şeklinde elde edildiği söylenebilir. SB-5 kompozitin içerdiği n-oktadekan faz değiştiren maddenin polimerizasyon esnasında oluşan kabuk malzemenin dış yüzeyine bulaşma ihtimali daha yapışık bu morfolojiye neden olmuş olabilir. Görüntülerdeki mikrometre boyutundaki SEM büyütmelerinden faz değiştiren bir madde olan n-oktadekanın mikroboyutta kapsüllendiği açıkça görülmektedir.

ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARINA YÖNELİK MİKROKAPSÜLENMİŞ N-OKTADKAN/NANOKİL KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ



Şekil 8: Kompozit malzemenin (SB-5) SEM görüntüleri.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada faz değiştiren maddelerden biri olan n-oktadekan (OD), farklı katkı oranlarında ağırlıkça %15-35 oktadesilamin ve %0,5-5 aminopropiltrietoksilan ile yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit kili varlığında faz inversiyon emülsifikasyonu yöntemiyle poli(St-ko-DVB) kopolimer kabuk ile mikroboyutta kapsüllenmiştir. Yapılan DSC, TGA, FT-IR ve SEM analizleri sonucunda elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- Hazırlanan numunelerin gerçekleştirilen DSC analizleri sonucunda dolgu artışının entalpi değerlerinde azalmaya neden olduğu ve en belirgin değişimin en yüksek dolgu miktarına sahip (% 5,0) SB-5 kodlu numune de gerçekleştiği,
- SB-5 kodlu kompozit malzemenin diğer hazırlanan malzemelere kıyasla özellikle bina uygulamalarında FDMnin uygulandığı bölgedeki sıcaklık dalgalanmalarını ve dolayısıyla mevsimsel sıcaklık değişimlerinin etkilerini azaltması yönünden bir avantaj sayılan daha geniş faz değişim pik sıcaklık aralığına ve nispeten yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğu,
- Hazırlanan kompozit malzemenin (SB-5) gerçekleştirilen TGA analizi sonucunda saf n-oktadekana kıyasla hem kabuk varlığı hem de dolgu ilavesiyle ısıl bozunma başlangıç sıcaklığının belirgin şekilde arttığı ve hazırlanan kompozit malzemenin ısıl kararlılığının yüksek olduğu,
- FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilen kimyasal karakterizasyon sonucunda SB-5 kodlu kompozit malzemenin başarıyla kapsüle edildiği,
- Gerçekleştirilen SEM analizi sonucunda FDMnin mikro boyutta kapsüllendiği açıkça görülmüştür.

Tüm bu bulgulara göre hazırlanan kompozit malzemeler içinde yapı malzemeleriyle uyumlu %5,0 modifiye MMT dolgusu içeren kompozit malzemesinin sahip olduğu faz değişim sıcaklık aralığı, yüksek ısıl enerji depolama kapasitesi ve ısıl kararlılığıyla özellikle binalarda enerjinin korunması ve gizli ısı depolama uygulamalarında kullanılma potansiyeli bulunan bir enerji depolama malzemesi olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] M. S. Mert, M. Sert, H. H. Mert, "Isıl Enerji Depolama Sistemleri için Organik Faz Değiştiren Maddelerin Mevcut Durumu Üzerine Bir İnceleme", Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 6(1), 161-174, 2018.
- [2] B. Zalba, J. B. Marin, L. F. Cabeza, H. Mehling, "Review on Thermal Energy Storage with Phase Change; Materials, Heat Transfer Analysis and Applications", Applied Thermal Engineering, 23, 251-283, 2003.
- [3] C. Alkan, A. Sarı, A. Karaipekli, "Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Microencapsulated N-Eicosane as Novel Phase Change Material for Thermal Energy Storage", Energy Conversion and Management, 52, 687-692, 2011.
- [4] A. Sarı, C. Alkan, A. Altıntaş, "Preparation, Characterization and Latent Heat Thermal Energy Storage Properties of Micro-Nanoencapsulated Fatty Acids by Polystyrene Shell", Applied Thermal Engineering, 73, 1160-1168, 2014.
- [5] S. Y. Kee, Y. Munusamy, K. S. Ong, "Review of Solar Water Heaters Incorporating Solid-Liquid Organic Phase Change Materials as Thermal Storage", Applied Thermal Engineering, 131, 455-471, 2018.

- [6] M. M. A. Khan, R. Saidur, F.A. Al-Sulaiman, "A Review for Phase Change Materials (PCM)s in Solar Absorption Refrigeration Systems", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 105-137, 2017.
- [7] K. Iqbal, D. Sun, "Development of Thermo-Regulating Polypropylene Fibre Containing Microcapsulated Phase Change Materials" *Renewable Energy*, 71, 473-479, 2014.
- [8] T. Gao, Z. Yang, C. Chen, Y. Li, K. Fu, J. Dai, E. M. Hitz, H. Xie, B. Liu, J. Song, B. Yang, L. Hu, "Three Dimensional Printed Thermal Regulation Textiles", *ACS Nano*, 11, 11513-11520, 2017.
- [9] T. Khadiran, M. Z. Hussein, Z. Zainal, R. Rusli, "Shape-Stabilised N-Octane/Activated Carbon Nanocomposite Phase Change Material for Thermal Energy Storage", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 189-197, 2015.
- [10] M. M. Umair, Y. Zhang, K. Iqbal, S. Zhang, B. Tang, "Novel Strategies and Supporting Materials Applied to Shape-Stabilize Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage-A Review", *Applied Energy*, 235, 846-873, 2019.
- [11] A. Sari, C. Alkan, D. K. Döğüşcü, A. Biçer, "Micro/Nano-Encapsulated N-Heptadecane with Polystyrene Shell for Latent Heat Thermal Energy Storage", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 126, 42-50, 2014.
- [12] Y. Konuklu, H. O. Paksoy, M. Ünal, "Nanoencapsulation Of N-Alkanes with Poly(Styrene-Co-Ethylacrylate) Shells for Thermal Energy Storage", *Applied Energy*, 150, 335-340, 2015.
- [13] C.Y. Zhao, Z. G. Wu, "Heat Transfer Enhancement Of High Temperature Thermal Energy Storage Using Metal Foams and Expanded Graphite", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 636-643, 2011.
- [14] D. Zhou, C.Y. Zhao, "Experimental Investigations On Heat Transfer in Phase Change Materials (PCM)s Embedded in Porous Materials", *Applied Thermal Engineering*, 31, 970-977, 2011.
- [15] C. Y. Zhao, G. H. Zhang, "Review on Microencapsulated Phase Change Materials (MEPCMS): Fabrication, Characterization and Applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3813-3832, 2011.
- [16] C. Wang, L. Feng, W. Li, J. Zheng, W. Tian,, X. Li, "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, 2012.
- [17] S. H. Lee, S. J. Yoon, Y. G. Kim, Y. C. Choi, J. H. Kim, J .G. Lee, "Development of Building Materials By Using Micro-Encapsulated Phase Change Material", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 332-335, 2007.
- [18] B. Alic, U. Sebenik, M. Krajnc, "Microencapsulation Of Butyl Stearate with Melamine-Formaldehyde Resin: Effect of Decreasing the pH Value On the Composition and Thermal Stability of Microcapsules", *Express Polymer Letters*, 6, 826-836, 2012.
- [19] M. N. A. Hawlader, M. S. Uddin, M. M. Khin, "Microencapsulated PCM Thermal Energy Storage System" *Applied Energy*, 74, 195-202, 2003.
- [20] S. Ma, G. Song, W. Li, P. Fan, G. Tang, "UV Irradiation-Initiated MMA Polymerization to Prepare Microcapsules Containing Phase Change Paraffin", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1643-1647, 2010.
- [21] A. Sari, C. Alkan, A. Karaipekli, O. Uzun, "Microencapsulated N-Octacosane as Phase Change Material for Thermal Energy Storage", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83(10), 1757-1763, 2009.
- [22] A. Sari, C. Alkan, A. Karaipekli, "Preparation, Characterization and Thermal Properties of PMMA/N-Heptadecane Microcapsules as Novel Solid-Liquid Micropcm For Thermal Energy Storage", *Applied Energy*, 87, 1529-1534, 2010.
- [23] R. Yang, H. Xu, Y. Zhang, "Preparation, Physical Property and Thermal Physical Property of Phase Change Microcapsule Slurry and Phase Change Emulsion", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 80(4), 405-416, 2003.
- [24] L. Sanchez-Silva, J. F. Rodriguez, A. Romero, A. M. Borreguero, M. Carmona, P. Sanche, "Microcapsulation of PCM with A Styrene-Methyl Methacrylate Copolymer Shell by Suspension-Like Polymerization", *Chemical Engineering Journal*, 157, 216-222, 2010.
- [25] S.J. Park, K. S. Kim, S. K. Hong, "Preparation and Thermal Properties of Polystyrene Nanoparticles Containing Phase Change Materials as Thermal Storage Medium", *Polymer Korea*, 29(1), 8-13, 2005.
- [26] L. Sanchez, P. Sanchez, A. D. Lucas, M. Carmona, J. F. Rodriguez, "Microencapsulation Of PCMs with A Polystyrene Shell", *Colloid and Polymer Science*, 285 (12), 1377-1385, 2007.
- [27] L. Sanchez, J. F. Rodriguez, M. Carmona, A. Romero, P. Sanchez, "Thermal And Morphological Stability of Polystyrene Microcapsules Containing Phase-Change Materials", *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 291-297, 2011.
- [28] A. M. Borreguero, M. Carmona, M. Luz, L. Sanchez, J. L. Valverde, J. F. Rodriguez, "Improvement of The Thermal Behaviour of Gypsum Blocks By the Incorporation of Microcapsules Containing PCMs Obtained by Suspension Polymerization with An Optimal Core/Coating Mass Ratio" *Applied Thermal Engineering*, 30, 1164-1169, 2010.
- [29] Y. Konuklu, H. Ö. Paksoy, "Polystyrene Based Caprylic Acid Microencapsulation for Thermal Energy Storage", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 159, 235-242, 2017.

ISIL ENERJİ DEPOLAMA UYGULAMALARINA YÖNELİK MİKROKAPSÜLENMİŞ N-OKTADEKAN/NANOKİL KOMPOZİT FAZ DEĞİŞTİREN MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

- [30] M. S. Mert, H. H. Mert, M. Sert, “Investigation of Thermal Energy Storage Properties of a Microencapsulated Phase Change Material Using Response Surface Experimental Design Methodology”, *Applied Thermal Engineering*, 149, 401-413, 2019.
- [31] M. S. Mert, H. H. Mert, C. Yılmaz Gümüş, “Preparation and Characterization of Paraffin Microcapsules for Energy Saving Applications,” *Journal of Applied Polymer Science*, 136, 33, 4787, 2019.
- [32] H. Zhang, X. Wang, “Synthesis and Properties of Microencapsulated N-Octadecane with Polyurea Shells Containing Different Soft Segments for Heat Energy Storage and Thermal Regulation”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 166—1376, 2009.
- [33] J. F. Su, L. X. Wang, L. Ren, “Synthesis of Polyurethane MicroPCMs Containing N-octadecane by Interfacial Polycondensation: Influence of Styrene-Maleic Anhydride as a Surfactant” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299, 268-275, 2007.
- [34] K. Tumirah, M.Z. Hussein, Z. Zulkarnain, R. Rafeadah, “Nano-encapsulated Organic Phase Change Material Based on Copolymer Nanocomposites for Thermal Energy Storage”, *Energy*, 66, 881-890, 2014.
- [35] N. Sarier, E. Önder, “Thermal Characteristics of Polyurethane Foams Incorporated with Phase Change Materials”, *Thermochimica Acta*, 454, 90-98, 2007.
- [36] N. Sarier, E. Önder, G. Ukuser, “Silver Incorporated Microencapsulation of N-hexadecane and N-octadecane Appropriate for Dynamic Thermal Management in Textiles”, *Thermochimica Acta*, 613, 17-27, 2015.
- [37] Y. Fang, S. Kuang, X. Gao, Z. Zhang, “Preparation and Characterization of Novel Nanoencapsulated Phase Change Materials”, *Energy Conversion and Management*, 49, 3704-3707, 2008.
- [38] A. Sarı, C. Alkan, D.K. Döğüşcü, Ç. Kızıl, “Micro/Nano Encapsulated N-tetracosane and N-octadecane Eutectic Mixture with Polystyrene Shell for Low-Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage Applications”, *Solar Energy*, 115, 195-203, 2015.
- [39] D.K. Döğüşcü, Ç. Kızıl, A. Biçer, A. Sarı, C. Alkan, “Microencapsulated N-alkane Eutectics in Polystyrene for Solar Thermal Applications”, *Solar Energy*, 32-42, 2018.
- [40] L. Liu, D. Su, Y. Tang, G. Fang, “Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: A Review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62, 305–317, 2016.
- [41] P. Lv, C. Liu, Z. Rao, “Review on Clay Mineral-Based Form-Stable Phase Change Materials:Preparation, Characterization and Applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68, 707–726, 2017.
- [42] S. Karaman, A. Karaipekli, A. Sarı, A. Biçer, “Polyethylene Glycol (PEG)/Diatomite Composite as a Novel Form-Stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1647-1653, 2011.
- [43] X. Fu, Z. Liu, Y. Xiao, J. Wang, J. Lei, “Preparation and Properties of Lauric Acid/Diatomite Composites as Novel Form-Stable Phase Change Materials for Thermal Energy Storage”, *Energy Buildings*, 104, 244-249, 2015.
- [44] R. Wen, X. Zhang, Z. Huang, M. Fang, Y. Liu, X. Wu, X. Min, W. Gao, S. Huang, “Preparation and Thermal Properties of Fatty Acid/Diatomite Form-Stable Composite Phase Change Material for Thermal Energy Storage”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 178, 273-279, 2018.
- [45] A. Karaipekli, A. Sarı, “Capric-Myristic Acid/Expanded Perlite Composite as Form-Stable Phase Change Material for Latent Heat Thermal Energy Storage”, *Renewable Energy*, 33, 2599-2605, 2008.
- [46] M. Li, Z. Wu, H. Kao, J. Tan, “Experimental Investigation of Preparation and Thermal Performances of Paraffin/Bentonite Composite Phase Change Material”, *Energy Conversion and Management*, 52, 3275-3281, 2011.
- [47] M. Alexandre, P. Dubois, “Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of New Class of Materials”, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, 2000.
- [48] X. Fang, Z. Zhang, “A Novel Montmorillonite-Based Composite Phase Change Material and Its Applications in Thermal Storage Building Materials”, *Energy and Buildings*, 38, 377-380, 2006.
- [49] X. Fang, Z. Zhang, Z.K. Chen, “Study on Preparation of Montmorillonite-Based Composite Phase Change Materials and Their Applications in Thermal Storage Building Materials”, *Energy Conversion and Management*, 49, 718-723, 2008.
- [50] M. Li, Q. Guo, S. Nutt, “Carbon Nanotube/Paraffin/Montmorillonite Composite Phase Change Material for Thermal Energy Storage”, *Solar Energy*, 146, 1-7, 2017.
- [51] A. N. Olimat, A. Al-Salaymeh, A. Al-Maaitah, “Studying the Stability of Melting and Solidification Behavior of Phase Change Material”, *J. Appl. Res. Ind. Eng.* 4, 3, 192–198, 2017.
- [52] F. Tao, Y. Wang, X. Meng, “Optimization Research on the Multilayer Wall Integrated with a PCM Layer”, *The Open Construction and Building Technology Journal*, 8, 406-412, 2014.

