



ISIL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN ORGANİK FAZ DEĞİŞTİREN MADDELERİN MEVCUT DURUMU ÜZERİNE BİR İNCELEME

Mehmet Selçuk MERT^{*1}, Merve SERT¹ Hatice Hande MERT²

¹ Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

² Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*Enerji
Isıl Enerji Depolama
Faz Değiştiren Madde
Isı Transferi
Kapsülleme*

Öz

Gizli ısı enerji depolama son yıllarda önemle üzerinde durulan, enerji verimliliğini artırıcı yöntemlerden biridir. Gizli ısı enerji depolamada kullanılan yüksek ısı kapasiteye sahip ve belirli bir sıcaklık değerinde faz değiştirerek enerji absorblayan veya salan maddelere *Faz Değiştiren Maddeler (FDMler)* adı verilir. FDMler *organik, inorganik* ve *ötektik* bileşikler olmak üzere üç ana grupta toplanır. Organik FDMler katı-sıvı faz değişimi gösterirken küçük hacim değişimine uğramaları ve yüksek gizli ısı enerji depolama kapasitesine sahip olmalarından dolayı diğer FDMlere göre daha çok tercih edilmektedir. Kapsülleme çalışmaları organik FDMlerin ısı transfer alanını artırmak ve faz değişimi sırasındaki hacim değişimini kontrol altında tutmak amaçlı yapılmaktadır. Ayrıca organik FDMlere nano yapıda malzemelerin ilave edilmesi ısı iletkenliğinin artırılmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, ısı davranışların incelenmesi için yapılan modelleme çalışmaları ile organik FDMlerin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmada, son 20 yılda organik FDMlerin kapsüllenmesi, ısı iletkenliğinin artırılması ve ısı davranışının modellenmesi konusunda yapılan araştırmaların sonuçları sunulmuştur.

A REVIEW ON CURRENT STATUS OF ORGANIC PHASE CHANGE MATERIALS FOR THERMAL ENERGY STORAGE SYSTEMS

Keywords

*Energy,
Thermal Energy Storage,
Phase Change Material,
Heat Transfer,
Encapsulation.*

Abstract

Latent heat energy storage is one of the energy efficiency enhancing methods that has been emphasized in recent years. Materials used for latent heat storage having high storage capacity and absorbing and emitting heat by changing phase at a certain temperature are called phase change materials (PCMs). PCMs classify in three main groups: organic, inorganic, and eutectic. Organic phase change materials are mostly preferred than the other phase change materials due to the fact that they possess small-volume changes during the solid-liquid phase change process and higher latent heat of fusion. Encapsulation studies are carried out to increase the heat-transfer area for organic PCMs and to preserve volume change during phase change. Furthermore, the addition of the nano-structured materials into the organic phase change materials provides that the thermal conductivity be increased. At the same time, the use of organic phase change materials is becoming increasingly widespread with modeling studies on the thermal behavior analysis. In this study, a review of researches on encapsulation of organic phase change materials, thermal conductivity enhancement and modeling of thermal behavior reported in the last 20 years has presented.

Alıntı / Cite

Mert, M.S., Sert, M., Mert, H.H., (2018). Isıl Enerji Depolama Sistemleri İçin Organik Faz Değiştiren Maddelerin Mevcut Durumu Üzerine Bir İnceleme, *Journal of Engineering Sciences and Design*, 6(1), 161-174.

* İlgili yazar / Corresponding author: msmert@yalova.edu.tr, +90-226-815-5371

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

Mehmet Selçuk MERT, 0000-0002-8646-0133

Merve SERT, 0000-0002-2207-812X

Hatice Hande MERT, 0000-0003-0743-1981

Başvuru Tarihi / Submission Date 02.08.2017**Revizyon Tarihi / Revision Date** 23.02.2018**Kabul Tarihi / Accepted Date** 06.03.2018**Yayın Tarihi / Published Date** 30.03.2018**1. Giriş**

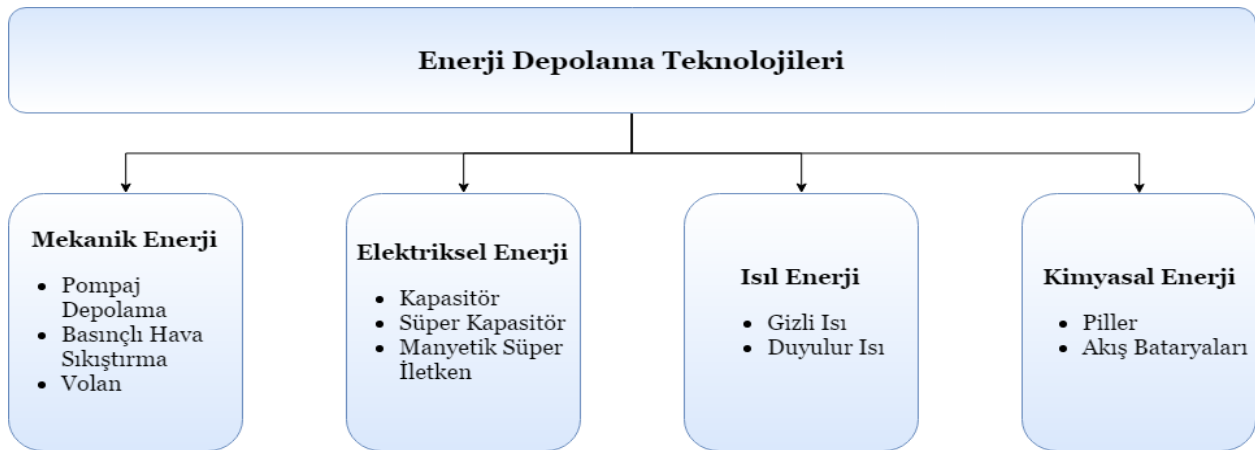
Son yıllarda hızlı nüfus artışı ve sanayileşmeye paralel ortaya çıkan enerji talebinin karşılanması ve enerji tüketimine bağlı çevresel problemlerin çözülmesi, ekonomik kalkınma ve çevre korunmasının ülkeler için stratejik öneme sahip olduğu günümüzde, üzerinde durulması gereken konuların başında gelmektedir. Bu amaçla, mevcut enerji kaynaklarından etkin şekilde yararlanabilmek için uygun dönüşüm teknolojilerinin kullanılması ve yeni nesil enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu sayede, enerji depolama teknolojileri ile kaynakların etkin kullanımı sağlandığı gibi enerji tüketiminin azaltılması da mümkün olmaktadır.

Enerji depolama yöntemlerinden, gizli ısı depolama yöntemi son yıllarda önemle üzerinde durulan ve enerji verimliliğini artırmada sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Gizli ısı depolama faz değiştiren maddeler kullanılarak mümkün olmaktadır. Faz değiştiren maddeler sabit sıcaklıkta enerji depolayabilen ve gerektiğinde bu enerjiyi istenilen ortama salan malzemelerdir. Faz değiştiren maddeler yüksek ısı depolama kapasitesine sahip oldukları için, atık ısının depolanmasında, enerji tedarikinin sürekliliğinin sağlanmasında, yenilenebilir enerji

sistemlerinde üretimin tüketimden fazla olduğu durumlarda kullanılarak enerji kaybını önler (Sarı vd., 2008). Yapı malzemeleri ile uyumlu olarak binalarda, mahal ısıtmasında, soğuk hava depolarında, güneş enerjisi sistemlerinde, elektronik donanımların soğutulmasında, tekstil ve otomotiv endüstrisi gibi pek çok alanda kullanım potansiyeline sahiptir.

Enerji depolama teknolojileri mekanik, elektriksel, ısı ve kimyasal enerji depolama olmak üzere 4 gruba ayrılabilir (Şekil 1). Basınçlı hava depolamalı sistemler, volanlar, pompaj depolamalı sistemler mekanik enerji depolama teknolojilerindendir. Piller ve akış bataryaları, kimyasal enerji depolama; kapasitör, süper kapasitör, manyetik süper iletken ise elektrik enerjisi depolamak için geliştirilmiş teknolojilerdir. Duyulur ve gizli ısı depolama ise ısı enerji depolama teknolojileri olarak sınıflandırılmaktadır.

Bu çalışmada, gizli ısının depolanması amacıyla kullanılan *Faz Değiştiren Maddeler (FDMler)* hakkında bilgi verilmiş ve bunlar içinde diğer FDMlere göre sunduğu avantajlarla tercih sebebi olan *organik FDMler* konusunda son 20 yılda yapılan çalışmalar derlenmiştir.



Şekil 1. Enerji Depolama Teknolojileri (Evans vd., 2012; Mahlia vd., 2014)

Organik FDMler ile ilgili yapılan çalışmalar, *Isıl İletkenliğin Artırılması*, *Isıl Davranışın Modellenmesi* ve *Kapsülleme İşlemi* konu başlıkları altında sınıflandırılmıştır. FDMlerin ısı iletkenliğinin artırılmasına yönelik çalışmalar bu malzemelerin performanslarında yapacağı iyileştirmeler

düşünüldüğünde oldukça önemlidir. Bu malzemelerinin ısı transfer özelliklerinin bilinmesi ve modellenmesi ise uygulanacağı sistemin performansına getireceği etkilerin öngörülmesi açısından gereklidir. Ayrıca FDMlerin kullanılacağı sistemlerdeki performansları kullanılan kapsülleme

yöntemiyle yakından ilişkilidir. Tüm bunlar göz önüne alındığında ticari olarak yaygın kullanım alanına sahip organik FDMlerin bu konu başlıkları altında detaylı olarak incelenmesi ve bu konuda yapılacak ileriki çalışmalara başlangıç noktası oluşturabilmesi için bir derleme çalışması yapılması gereği doğmuştur.

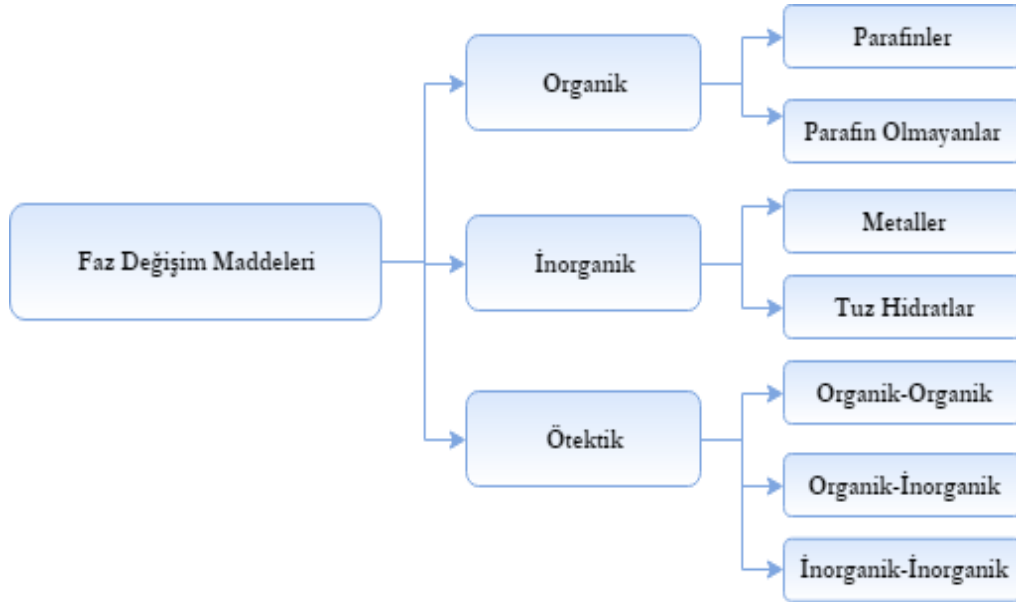
2. Isıl Enerji Depolama

Maddenin faz değişimi esnasında ortamdan aldığı veya ortama saldırdığı enerji *ısıl enerji* olarak adlandırılır. Faz değişimi süresince sabit sıcaklıkta iç enerji artışı ile madde ısı enerjisi depolar (Fleischer, 2015). Katı-gaz ve sıvı-gaz geçişleri daha yüksek gizli ısı değerine sahiptir. Ancak, bu faz değişimi sırasında hacim değişimi büyük olduğundan hacim değişimini kontrol altında tutabilmek için basınca dayanıklı kapların kullanılması gerekmektedir. Sıvı-sıvı faz dönüşümlerinde depolanabilecek enerji miktarı nispeten daha azdır. Katı-katı geçişlerinde ise maddenin kristal yapısı değiştiği için hacim değişimi minimum seviyededir, ancak depolanabilecek gizli ısı enerjisi miktarı daha azdır (Wang vd., 2000; Pillai ve Brinkwarth, 1976). Bu faz değişimleri süresince ısı enerjisi depolayan malzemelere *Faz Değiştiren Maddeler (FDMler)* adı verilir.

Isıl enerji depolamada kullanılan FDMler, ilk olarak 1983'te Abhat tarafından kimyasal bileşimlerine göre organik, inorganik ve ötektik olarak sınıflandırılmıştır

(Abhat, 1983). Organik FDMler ağırlıklı olarak parafin ve yağ asitlerinden oluşur. Parafinler genel kimyasal formülü C_nH_{2n+2} olan düz zincirli hidrokarbonlardır ve petrol rafinasyonu ile elde edilirler. İnorganikler, tuz hidratlar ve metallerden oluşurlar. Ötektik maddeler ise, iki veya daha fazla sayıdaki FDMlerin karışımlarıdır. Bu maddeler, organik ve inorganik bileşenlerin çeşitli oranlarda karışımından meydana gelebilirler (Şekil 2).

Son yıllarda, çeşitli inceleme makalelerinde FDMlerin sınıflandırılması yapılmış, ısı transfer özellikleri ve uygulama alanları ayrıntılı olarak tanıtılmıştır (Zalba vd., 2003; Sharma A, 2009). FDMlerin ısı aktarım ortamının etkin bir şekilde kullanılması, bu malzemeler için uygun kapsülleme araçlarının geliştirilmesine bağlıdır. Bu sebeple, kapsülleme teknikleri temelde makro ve mikro olarak sınıflandırılmış (Zhao ve Zhang, 2011; Khudhair vd., 2004; Su vd., 2015) ve kapsüllemeye kullanılan potansiyel kabuk malzemeleri (Jacob ve Bruno, 2015) pek çok bilim insanı tarafından araştırılmıştır. FDMler makro boyutta tüpler, torbalar, küreler, paneller veya sabit şekilli kutularda da paketlenabilmektedir. Mikro kapsülleme ise ısı transfer alanını artırmak, FDMlerin dış çevreyle etkileşimini azaltmak ve faz değişimi sırasındaki hacim değişimini kontrol etmeyi mümkün kılmaktadır (Zhao ve Zhang, 2011; Liu vd., 2016).



Şekil 2. FDMlerin Sınıflandırılması (Abhat 1983; Hadorn 2005; Cabeza vd., 2011; Zalba vd., 2003; Kylili ve Fokaides, 2016)

2.1. Organik FDMler

Organik FDMler, parafin ve parafin olmayan FDMler olarak sınıflandırılmaktadır. Parafinler, düz zincir yapıda oldukları için erime sıcaklıkları ve faz değişim entalpileri karbon zincirinin uzunluğu arttıkça artmaktadır. Molekül yapılarındaki karbon atomlarının sayısı 13 ile 28 arasında olduğunda, erime

sıcaklıkları -5 ile 60°C arasında yer almaktadır (Mehling ve Cabeza, 2008).

Parafin olmayan FDMler ise parafinler gibi birbirlerine yakın özellikler göstermeyip her bir faz değiştiren madde kendine özgü farklı özellikler göstermektedir (Sharma vd., 2009). Organik FDMler pek çok yönden avantajlıdır. Bu maddeler geniş

sıcaklık aralığında kullanılabilirler (20°C - 70°C) ve katı-sıvı faz geçişi gösterirler. Kimyasal olarak inert olmaları sebebiyle yapı elemanlarıyla uyumludurlar. Faz değişimi sırasında küçük hacim değişimi gösterirler ve faz ayırımına uğramazlar. Uzun vadede ısı olarak dayanıklıdır. Yüksek gizli erime ısısına sahiptirler (120 J/g dan 210 J/g'a kadar). Toksik ve tahriş edici özellik göstermezler. Tehlikesiz oldukları için geri dönüştürülebilirler. Donma sırasında aşırı soğuma göstermezler ya da çok az gösterirler. Bu malzemelerin bir diğer avantajı ise düşük maliyetli olmalarıdır. Bunların yanında, düşük ısı iletkenliğe sahip olmaları (0,2W/mK civarında) ve buna istinaden daha büyük bir yüzey alanı gerektirmeleri, kısmen alevlenebilmeleri ve plastik konteynırlarla her zaman uyumlu olmamaları organik FDMlerin dezavantajları olarak sayılabilir (Baetens vd., 2010).

2.2. İnorganik FDMler

İnorganik FDMler tuzlar, tuz hidratlar, metaller ve alaşımlar şeklinde gruplandırılabilir. Sodyum sülfat dekahidrat (Glauber tuzu), kalsiyum klorür heksahidrat, sodyum tiyosülfat pentahidrat, sodyum asetat trihidrat ve baryum hidroksit oktahidrat gibi tuz hidratlar düşük maliyetlerinden dolayı geniş araştırma alanı bulmuştur (Verma vd., 2008). İnorganik maddeler organik maddelere göre birim hacimde iki kat daha fazla depolama kapasitesine sahiptir (Verma vd., 2008; Mohamed vd., 2017). Ayrıca inorganik FDMler yüksek sayıdaki erime/donma çevriminden sonra dahi erime ısısını (350 MJ/m³) koruyabilmelerine rağmen, uyumsuz erime özelliğine sahiptirler (Sharma vd., 2015).

Hacimsel olarak yüksek gizli erime ısısına sahip olmaları, yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları ucuz ve kolay bulunabilmeleri inorganik FDMlerin avantajları olsa da tuz ve tuz hidratların aşırı soğuma göstermeleri ve faz ayırımına uğramaları, çoğu metallerle karşı korozif olmaları, tahriş edici olmaları ve yüksek hacim değişimi göstermeleri dezavantajları olarak sayılabilir.

2.3. Ötektik FDMler

Ötektik karışımlar iki veya daha fazla bileşenin birleşimi şeklinde olabilir. Ötektik maddeler eş anlı erime ve donma özelliği gösterirler ve faz ayırımına uğramazlar (Sharma vd., 2009). Aynı zamanda tek bir erime sıcaklığına sahip olması, hacimsel ısı depolama yoğunluğunun yüksek olması ötektik FDMlerin avantajlarıdır. Termodinamik özellikleriyle ilgili sınırlı veri olması ise dezavantajlarıdır (Memon, 2014).

3. Organik FDMler İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Organik FDMler, belirli bir erime ve donma sıcaklığında yüksek gizli ısı depolama yoğunluğu sağlamaları ve bu sıcaklıkta faz ayırımına uğramayıp

katı-sıvı faz değişimi göstermelerinden dolayı birçok yerel ve ticari kullanım alanına sahiptirler (Sharma vd., 2015). Organik FDMler konusunda yapılan literatürdeki çalışmalar 3 ana başlık altında irdelenmiştir.

3.1. Isıl İletkenliğin Artırılmasına Yönelik Çalışmalar

FDMlerin birçoğu düşük ısı iletkenliğe sahip olduğu için ısı iletkenliğin artırılmasına yönelik araştırmalar oldukça önemli hale gelmiştir. Organik FDMlerin ısı iletkenliklerini artırmak için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler FDMlerin içerisinde karbon, metal veya grafit gibi yüksek ısı iletkenliğe sahip malzemeleri nano yapıda dağıtarak kompozit malzeme hazırlanmasına dayanmaktadır (Şahan vd., 2015). Nano yapıların şekil ve boyutu, nano yapıdaki yüzey/hacim oranı faz değiştiren maddelerinin ısı özelliklerinin değiştirilmesinde son derece önemlidir. Nano boyuttaki gümüş parçacıklarının tetradekanol içerisine emdirilerek hazırlanan kompozit malzemenin ısı iletkenliğinin arttığı ve gümüşün organik FDMler ile reaksiyon vermediği görülmüştür (Zeng vd., 2007). Karbon nanofiber, grafen nano tabaka ve karbon nanotüp eklenmesi ile ısı iletkenlik artırma üzerine yapılan çalışmada, nano dolguların boyut ve şekillerinin ısı iletkenliği artırmada önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Farklı dolgu malzemeleri kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeler içerisinde, grafit nano tabaka içeren kompozit malzemenin diğer kompozit malzemelere göre %164 daha fazla ısı iletkenliği arttırdığı vurgulanmıştır (Fan vd., 2013). Parafin (n-oktadekan) içerisinde, emülsiyon haline getirilen alümina nano parçacıkların ilavesiyle ısı iletkenlik ve dinamik viskozitenin saf parafine göre artış gösterdiği gözlenmiştir. Dinamik viskozitede gerçekleşen artış, ısı iletkenliğe göre daha fazla olmuştur (Ho ve Gao, 2009). Isıl iletkenliği artırmak için parafin içerisine kütlece %10 genişletilmiş grafit eklenmesi ile hazırlanmış kompozit malzemenin ısı iletkenliğinin saf parafine göre 10 kat daha fazla olduğu görülmüştür (Xia vd., 2010). Genişletilmiş grafit ile yapılan bir başka çalışmada ise, stearik asit içerisine kütlece %10 grafit ve karbon fiber eklenmesi ile ısı iletkenlik %266 arttırılmıştır (Karaipekli vd., 2007). Isıl iletkenlik artırmak için yapılan bir diğer çalışmada ise, parafin-nanomagnetit (Fe₃O₄) kompozit malzemesinin hazırlanmasında dispersiyon tekniği kullanılmıştır. Bu yöntem ile hazırlanan kompozit malzemenin gizli ısı depolama kapasitesi saf parafine göre %8, ısı iletkenliği ise %48 artış göstermiştir (Şahan vd., 2015). Su vd. (2016) ısı iletkenliği artırma amaçlı altıgen bor nitrür içeren n-oktadekan ve stearik asit ötektik karışımı hazırlamışlardır. Hazırlanan ötektik karışımın ısı iletkenliği artarken, erime gizli ısısında bir miktar azalma meydana gelmiştir. Sarı (2004), parafin ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) glikol ile faz değiştiren kompozit madde hazırlamış ve bu malzemenin ısı özelliklerini incelemiştir. Çalışmada

erime sıcaklıkları farklı 42-44 °C (P-1) ve 56-58°C (P-2) parafin kullanılmıştır. Hazırlanan kompozit malzemelerin erime sıcaklıkları P1/HDPE 37,8°C ve P2/HDPE 55,7°C gizli ısıları P1/HDPE 147,6 J/g ve P2/HDPE 162,2 J/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca çalışmada, ısı iletkenliği artırmak amacıyla ısı işlem ile eksfoliye grafit (dağılmış tabakalı grafit) kompozit malzeme içerisine eklenmiştir. Böylece ısı iletkenlik P-1 için %14 ve P-2 için %24 artış göstermiştir.

3.2. Isıl Davranışın Modellenmesi ile İlgili Çalışmalar

Enerji sistemlerinde depolama amaçlı kullanılan FDMlerin şekil ve geometrisi, kapsüllenmiş olmasının ısı transferine olan etkileri literatürde yapılan çalışmalar ile açıklanmaya çalışılmıştır. Isıl davranışın anlaşılması için matematiksel model geliştirilmesi önemlidir. Bu sebeple pek çok araştırmacı tarafından güneş enerjisi sistemlerinde, ısı değiştiricilerde ve bina uygulamalarında FDMlerin kullanılmasının sistemin ısı davranışına getirdiği artılar incelenmiştir.

Farklı erime sıcaklıklarına sahip faz değiştiren iki ayrı maddenin kullanıldığı bir ısı değiştiricide gizli ısı depolama ünitesinin ısı davranışı ve performansı tek bir FDM ve her iki FDMnin birlikte kullanıldığı durumlar için ısı korunum denklemleri temel alınarak incelenmiş ve matematiksel model geliştirilmiştir (Adine ve Qarnia, 2009).

Binalarda ısı konforu sağlamak ve enerji tüketimini azaltmak amacıyla duvar panosu ile entegre edilmiş ticari FDM uygulamasında, mikro kapsüllenmiş parafin kalınlığını optimize etmek için sayısal simülasyon ve yazılım kullanılmış, optimum FDM kalınlığı 1cm olarak elde edilmiştir (Kuznik vd., 2008). Bazı araştırmacılar duvar panosunda vakum izolasyon paneli kullanılmasının ısı kayıpları azaltacağı ve verimliliği artıracığını savunmuşlardır (Ahmad vd., 2006). Ahmad vd. (2006) duvar panolarında ısı ataleti artırmak ve iç ortam sıcaklık dalgalanmalarını azaltmak için iki test hücresi tasarlayıp, her hücre yüzeyini polietilen glikol (PEG 600) ile doldurulmuş polivinil klorür vakum izolasyon panel ile kaplayarak hücre içerisindeki sıcaklık değişimlerini deneysel olarak incelemiş ve aynı zamanda numerik analiz ile elde edilen sonuçla kıyaslamıştır. FDM içeren test hücresinin iç sıcaklığının yaklaşık olarak 20°C azaldığı ve panel kalınlığının 20 mm'den sonrası için iç sıcaklık değişiminin daha fazla düşmeyeceği yapılan sayısal analizle belirlenmiştir.

Neeper (2000) gün içi sıcaklık değişimine maruz kalmış, ancak doğrudan güneş ışığı almayan odanın faz değiştiren maddeler (yağ asidi ve parafin mumu) içeren duvar kaplamasının ısı dinamiklerini incelemiştir. Oda sıcaklığının günlük sinüzoidal ve kare dalga biçimleri için, FDM içeren ideal bir duvar panosu tarafından emilen ve salınan enerjiyi araştırmıştır. FDMler dar bir geçiş sıcaklığına sahip

olduğu için duvar panosunun ortalama sıcaklığının FDMlerin erime sıcaklığına eşit olduğu zaman maksimum enerji depolamasının gerçekleştiği belirtilmiştir.

Lamberg ve Siren (2003) alüminyum kanat üzerinde kaplı olan n-oktadekanın katı-sıvı faz değişimi ve sıcaklık dağılımını yarı-doğrusal, geçici, ince-kanat profili denklemleri temel alarak incelemiştir ve yarı-doğrusal, geçici, ince-kanat denkleminin dayanan basitleştirilmiş analitik bir model sunulmuştur. Geliştirilen analitik çözüm katı-sıvı faz arayüz bölgesinin belirlenmesinde tatmin edici sonuç vermiştir.

Liu vd. (2017) faz değişim maddelerinin kanal içerisindeki ısı transferine etkilerini incelemek için dikdörtgen kanal üzerine yerleştirilen mikrokapsüllenmiş n-oktadekan kullanarak laminar zorlanmış akışın ısı transfer modelini geliştirmiştir. Mikrokapsüllerdeki faz değişim süreci ve ısı iletimi, eşdeğer ısı kapasitesi ve sonlu hacim yöntemi kullanılarak çözülmüştür. Geliştirilen model ile Stefan sayısı ve kütle fraksiyonunun mikrokapsüllenmiş FDMlerin ısı transfer performansını etkileyen en temel faktörler olduğu belirtilmiştir.

Gövde borulu ısı değiştiricisinde parafinin erime ve katılaşma sürecini incelemek için yapılan deneysel ve sayısal çalışmada, parafinin erimesinin izotermal olmayan ancak katılaşma sürecinin izotermal davranış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır (Trp, 2005). Gövde borulu ısı değiştiricisi kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada ise ısı transfer akışkanının kararsız giriş sıcaklığının, n-oktadekan erime süresi, ısı enerji depolama kapasitesi, katı-sıvı ara yüzeyi, boru yüzeyindeki ısı akısı ve çıkış sıcaklığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. ısı transfer akışkanının giriş sıcaklığının ve kütle debisinin artması FDM erime süresini azaltmıştır.

3.3. Kapsülleme İşlemine Yönelik Çalışmalar

Kapsülleme katı, sıvı veya gaz maddelerin polimer kabuk tabaka ile makro veya mikro boyutta kaplanmasıdır. Kapsülleme ilaç sanayisinde, tarımda ve endüstriyel alanda kullanılan önemli bir tekniktir. Malzemenin dış çevreden etkilenmesini en aza indirmek, hacmini koruyup taşmasını önlemek, reaktif bileşiklerin çevreye olan zararını azaltmak kapsüllemenin başlıca hedefleridir. FDMlerde kapsüllemenin amacı, iç malzemenin dış etkilere maruz kalmasını azaltmak, sıvı malzemeyi katı kabuk içerisinde faz değişimi sırasında belirli bir hacimde tutmak ve ısı transfer yüzeyini arttırmaktır (Farid vd., 2004; Zhao ve Zhang, 2011). Bugüne kadar, literatürde farklı araştırmacılar tarafından incelenmiş organik FDM olarak kullanım potansiyeli bulunan maddeler ve bu maddelere ait özellikler (kapsülasyon yöntemi,

kapsül boyutu, termofiziksel özellikler vb.) derlenerek, Tablo 1’de sunulmuştur.

Ara yüzey, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu, püskürtmeli kurutma, koaservasyon, miniemülsiyon polimerizasyonu FDMlerin mikro boyutta kapsüllemesinde kullanılan yöntemlerdir. Her bir kapsülleme yönteminde yüksek kalitede ısı enerjisi depolama malzemesi hazırlamadaki önemli nokta, dış kabuk malzemesinin, belirlenen FDM ve uygulama şartları için uygun olmasıdır (Khadiran vd., 2015; Konuklu vd., 2015).

Püskürtmeli kurutma tekniği, katı-sıvı çözelti veya süspansiyon içerisindeki homojen haldeki katı numunenin hava akımı içerisine çok küçük damlacıklar halinde püskürtüldükten sonra kuru olarak elde edilmesi işlemidir (Khadiran vd., 2015). Parafin mumu maddesini, jelatin ve arap zıncı ile kapsüllemek için Hawlader vd. (2003) kompleks koaservasyon ve püskürtmeli kurutma tekniğini uygulamışlardır. Mikrokapülleme veriminin, çekirdek malzemesi/dış kabuk kaplama malzemesi oranına, emülsiyonlaşma süresi ve çapraz bağlayıcı miktarına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Borreguero vd. (2011) ticari parafin Rubitherm RT27’yi karbon nanotüp ilaveli ve ilavesiz olarak düşük yoğunluklu polietilen-etil vinil asetat ile püskürtmeli kurutma yöntemi ile kapsüllemişlerdir. Püskürtmeli kurutma sistemi içerisinde FDMlerin ürün toplayıcı veya kurutma odasında birikmelerinin, mikrokapüllerin özelliklerini etkilediğini ve ayrıca karbon nanotüp ilavesinin de ısı iletkenliği arttırdığını belirtmişlerdir.

Koaservasyon yöntemi sabit ve kompleks olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. *Basit koaservasyon*, çözünmüş bir polimer ile düşük molekül ağırlıklı madde arasında etkileşimin sonucu olarak, *kompleks koaservasyon* ise zıt yüklere sahip makromoleküllerin etkileşiminin sonucu oluşmaktadır (Jamekhorshid vd., 2014). Farklı kabuk malzemeleri kullanılarak FDM hazırlanmasında, kompleks koaservasyon yöntemi ile hazırlanan koko yağ asidi için en uygun kabuk malzemesinin jelatin ve arap zıncı olduğu (Özonur vd., 2006), basit koaservasyon yöntemi ile hazırlanan kaprilik asit için üre-formaldehit reçinesinin (Konuklu vd., 2014) en uygun kabuk malzemesi olduğu belirtilmiştir. Önder vd. (2008) kabuk malzemesi olarak arap zıncı-jelatin kullanarak n-hekzadekan, n-oktadekan ve n-nanodekan parafin mumlarını kompleks koaservasyon yöntemiyle hazırlamışlardır. N-oktadekan mikrokapüllerinin en yüksek entalpi değerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada ise n-oktadekan iki aşamalı koaservasyon yöntemi ile hazırlanmış ve kabuk malzemesi olarak melamin formaldehit kullanılmıştır. Bu yöntem ile kabuk malzemesi üzerindeki çatlaklar azalmış ve kapsülün geçirgenlik katsayısı artmıştır (Su vd. 2007). Kompleks koaservasyon yöntemi ile hazırlanan bir diğer FDMde kabuk malzemesi olarak ipek özü (silk fibroin) ve kitosan, çekirdek malzemesi olarak n-

eikosan kullanılmıştır. İpek özü/kitosan oranı 5 olduğu durumda kabuk malzemesinin pürüzsüz, gözeneksiz ve homojen olduğu, oranın 20 olduğu durumda ise mikrokapüllerin daha pürüzsüz bir iç yüzey ve sünger benzeri görünüme sahip kaba bir dış yüzey oluşturdıkları vurgulanmıştır (Deveci ve Basal, 2009).

Süspansiyon polimerizasyon prosesi monomerin organik fazda çözünmesi, su/yağ tipi emülsiyon üretimi ve monomer moleküllerinin çekirdek malzemeden ayrılıp çökmesiyle katı kabuk oluşumu olarak üç temel aşamada gerçekleşmektedir. Sanchez vd. (2007) süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile ticari parafin mumunu (PRS parafin mumu) çekirdek malzemesi olarak kullanarak stiren kabuk ile kapsüllemişlerdir. Hazırlanan mikrokapüllerin morfolojisi, parçacık boyut dağılımı ve ısı özellikleri incelenmiştir. Bir diğer deneysel çalışmalarında kabuk malzemesi olarak polistiren kullanarak süspansiyon polimerizasyonu ile parafin mumu hazırlamışlardır. Reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, parafin mumunun stirene kütle oranının mikrokapüllerin ısı özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Reaksiyon sıcaklığının mikrokapül boyutu üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı, ancak karıştırma oranı ile ortalama parçacık çapı arasında bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir (Sanchez vd., 2008). Stiren ve metilmetakrilat (MMA) kullanarak süspansiyon polimerizasyonu ile yapılan bir başka çalışmada ise MMA/Stiren kütle oranı 4 ve monomer/parafin oranı 3 olduğunda en iyi mikrokapüllemiş FDM elde edilmiştir (Sánchez-Silva vd., 2010). You vd. (2009; 2011) stiren-divilbenzen kopolimer kabuğuna sahip n-oktadekan faz değiştirici maddesini süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlayıp morfolojisini, ısı kararlılığını ve gizli ısı depolama kapasitesini incelemişlerdir. Mikrokapüllerin ortalama çapı 80 µm ve gizli ısı depolama kapasiteleri ise 126J/g elde edilmiştir.

Tablo 1. FDM olarak kullanım potansiyeli bulunan maddeler

Kapsülleme Yöntemi	FDM	Kabuk Malzemesi	Katkı Malzemesi	Mikrokapsül Çapı	Erime ve Katılma Entalpisi (J/g)	Verim (%) ve/veya Kapsülleme Oranı (%)	Referans
İki Aşamalı Koaservasyon	n-oktadekan	Melamin Formaldehit	-	1-5 µm	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	Su vd. (2007)
Basit Koaservasyon	Kaprilik asit	Üre Formaldehit (UF)	-	200nm–1.5 µm	93.9J/g 106.1J/g	ER; UF:50,13	Konuklu vd. (2014)
		Melamin Formaldehit (MF)				MF:12,8	
		Üre+Melamin Formaldehit Reçinesi(UMF)				UMF:37,77	
Basit ve Kompleks Koaservasyon	Koko yağ asidi	Jelatin +Arap Zamkı	-	1µm - 1mm	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş	Özonur vd. (2006)
Kompleks Koaservasyon	n-hekzadekan	Jelatin +Arap Zamkı	-	Belirtilmemiş	n-hekzadekan: 144,7 J/g	Belirtilmemiş	Onder vd. (2008)
	n-oktadekan				n-oktadekan: 165,8 J/g		
	n-nanodekan				n-nonadekan: 57,5 J/g		
Kompleks Koaservasyon	n-eikosan	İpek Özü, Kitosan	-	23µm	Belirtilmemiş	EE:64	Deveci ve Basal (2009)
Kompleks Koaservasyon + Püskürtmeli Kurutma	Parafin mumu	Jelatin +Arap Zamkı	-	Belirtilmemiş	145 J/g 240 J/g	EE: 87,92	Hawlder vd. (2003)
Püskürtmeli Kurutma	Ticari parafin (RT27)	Polietilen Etil Vinil Asetat	Karbon nano tüp	3,9µm	95,6 J/g	EE: 63	Borreguero vd. (2011)
Süspansiyon Polimerizasyonu	n-oktadekan	N-Butil Metakrilat	Farklı kopolimerler	1-46 µm	144,3 J/g 152,9 J/g	Belirtilmemiş	Qui vd. (2014)
Süspansiyon Polimerizasyonu	n-hekzadekan, n-oktadekan, n-nanodekan	Butil Akrilat	Farklı kopolimerler	155µm	47,82 J/g	Belirtilmemiş	Lashgari vd. (2017)
Süspansiyon Polimerizasyonu	n-oktadekan	Stiren Divinil Benzen	-	Belirtilmemiş	160,1 J/g	Belirtilmemiş	Li vd. (2012)

Tablo 1. FDM olarak kullanım potansiyeli bulunan maddeler (devamı)

Kapsülleme Yöntemi	FDM	Kabuk Malzemesi	Katkı Malzemesi	Mikrokapsül Çapı	Erime ve Katılma Entalpisi (J/g)	Verim (%) ve/veya Kapsülleme Oranı (%)	Referans
Süspansiyon Polimerizasyonu	Ticari parafin	Stiren	-	5µm	40,35 J/g	Belirtilmemiş	Sanchez vd. (2007)
Süspansiyon Polimerizasyonu	Parafin mumu	Polistiren	-	20,07 µm	153,5 J/g	Belirtilmemiş	Sanchez vd. (2008)
Süspansiyon Polimerizasyonu	Parafin mumu	Stiren +MMA	-	380 µm	87,5 J/g	ER: 43,17	Sanchez-Silva vd. (2010)
Süspansiyon Polimerizasyonu	n-oktadekan	Stiren-Divinil Benzen	-	80 µm	126 J/g	Belirtilmemiş	You vd. (2009); (2011)
Süspansiyon Polimerizasyonu	n-oktadekan	Stiren Divinil Benzen 1.4 Butilen Glikol Diakrilat Kopolimer (PSDB) Stiren Divinilbenzen Kopolimer (PSD) Stiren 1,4-Butilen Glikol Diakrilat Kopolimer (PSB) Polydivinylbenzene (PDVB)	-	50 µm	160,1 J/g	Belirtilmemiş	Li vd. (2011)
Emülsiyon Polimerizasyonu	Parafin mumu	PMMA	Nano Al ₂ O ₃	Belirtilmemiş	90,91 J/g 90,22 J/g	ER: 52,37; EE 52,83	Jiang vd. (2015)
Emülsiyon Polimerizasyonu	Dokasan	PMMA	-	0,16 µm	54,6 J/g 48,7 J/g	ER: 28	Alkan vd. (2009)
Emülsiyon Polimerizasyonu	n-eikosan	PMMA	-	0,7 µm	84,2 J/g 87,5 J/g	ER: 35	Alkan vd. (2011)
Emülsiyon Polimerizasyonu	n-hekzadekan	PMMA	-	0.22 µm- 1.05 µm	68.89 J/g 145,61 J/g	Belirtilmemiş	Alay vd. (2011)
Emülsiyon Polimerizasyonu	n-heptadekan	PMMA	-	0.14 µm -0.40 µm	94,5 J/g 98,2 J/g	ER: 38	Sarı vd. (2010)
Miniemülsiyon Polimerizasyonu	n-dodekanol	PMMA	Polimerleşebilen emülgatör (DNS-86)	150 nm	99,8 J/g	ER: 82,2	Chen vd. (2012)

Tablo 1. FDM olarak kullanım potansiyeli bulunan maddeler (devamı)

Kapsülleme Yöntemi	FDM	Kabuk Malzemesi	Katkı Malzemesi	Mikrokapsül Çapı	Erime ve Katılma Entalpisi (J/g)	Verim (%) ve/veya Kapsülleme Oranı (%)	Referans
Miniemülsiyon Polimerizasyonu	n-oktadekan	Stiren Metilmetakrilat	-	102 nm	107,9 J/g 104,9 J/g	ER: 45,1	Tumirah vd. (2014)
İki Aşamalı Miniemülsiyon Polimerizasyonu	Hekzadekan	Üreformaldehit	-	270 nm	114,6 J/g 143,7 J/g	Belirtilmemiş	Li vd. (2011)
Ara Yüzey Polimerizasyonu	Ksilitol	Poliüre- Üretan	-	11,2 µm - 21,6 µm	158,63 J/g	EE: 24	Salaün vd. (2011)
Ara Yüzey Polimerizasyonu	Parafin ve bütül stearat	Poliüre- Üretan	-	5 µm-15µm	136,09 J/g 139,83 J/g	Belirtilmemiş	Ma vd. (2013)
Ara Yüzey Polimerizasyonu	Parafin	PMMA ve Sio2	-	120 nm	71 J/g	EE: 57,4	Shi vd. (2015)
Sol-Jel							
Ara Yüzey Polikondenzasyonu	n-oktadekan	Poliüretan		5 µm –10 µm	360 J/g- 350 J/g	ER:70 EE:94,7	Su vd. (2007)
Ara Yüzey Polikondenzasyonu	Poliüre	Butil Stearat	-	20 µm- 35µm	80 J/g	Belirtilmemiş	Liang vd. (2009)
Ara Yüzey Polikondenzasyonu	n-eikosan	Gümüş/Silika	-	Belirtilmemiş	156 J/g 158 J/g	ER: 67,2	Zhang vd. (2016)
Ara Yüzey Polimerizasyonu	n-oktadekan	Poliüretan	-	5-20 µm	60 J/g	Belirtilmemiş	Li vd. (2012)
Sol-Jel	Parafin	TitanyumDioksit	-	50 µm	161 J/g 144,6 J/g	ER: 85,5	Cao vd. (2014)
Kompleks Koaservasyon	n-oktadekan	Jelatin +Arap Zamkı	-	Belirtilmemiş	240,6 J/g	Belirtilmemiş	Li vd. (2012)

PMMA: Polimetilmetakrilat, ER: kapsülleme oranı, EE: kapsülleme verimi

N-oktadekan ile yapılan bir başka çalışmada Li vd. (2011), stiren divinil benzen 1,4 butilen glikol diakrilat kopolimer (PSDB), stiren divinilbenzen kopolimer (PSD), stiren 1,4-butilen glikol diakrilat kopolimer (PSB), polidivinilbenzen (PDVB) olmak üzere 4 farklı kabuk malzemesi ile mikrokapsüllenmiş faz değiştiren maddelerin morfolojisini analiz etmiştir. Yapısal olarak inceleme sonucunda en iyi kabuk malzemesinin PSDB olduğu görülmüştür. Kapsülleme çalışmalarında farklı kopolimer yapılar giderek önem kazanmıştır. Qiu vd. (2014) çalışmalarında n-oktadekanı n-butil metakrilat (BMA) tabanlı farklı kopolimerler kullanarak süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile kapsüllemişlerdir. N-butil akrilat - ko-metilmetakrilat kabuk ile hazırlanan FDMnin (P(BA-co-MMA)) daha iyi enerji depolama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Kabuk esnekliğini ve kapsülleme verimini artırmak için yapılan çalışmada n-hekzadekan çekirdek malzemesi, farklı kopolimerler kullanılarak kapsüllenmiştir. Ağırlıkça %25'in altında butil akrilat (BA) ile poli (BA-co-MMA)'dan oluşan kabuğun diğer kapsüllere göre daha iyi kapsülleme verimi ve ısıl davranış gösterdiği belirtilmiştir (Lashgari vd., 2017).

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz mevcuttur. Dağıtma fazı içinde monomer fazı emülsiyon halinde dağıtılmıştır. Polimerizasyon başlatıcı ise dağıtma fazında çözünmüş durumdadır. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler (emülgatör) ile monomer fazın dağıtma fazı içerisinde kararlı tutulması sağlanır. Emülsifikasyon su/yağ emülsiyonu oluşturmak ve çapraz bağlı sistemi üretmek için gereklidir (Konuklu vd., 2015; Su vd., 2015). Emülsiyon polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan kabuk malzemesi polimetilmetakrilattır (PMMA). Bugüne kadar PMMA kullanılarak hazırlanan bazı FDMler arasında; dokasan (Alkan vd., 2009), n-eikosan (Alkan vd., 2011), n-hekzadekan (Alay vd., 2011), n-heptadekan (Sarı vd., 2010) ve parafin mumu sayılabilir. Kabuk malzemesi olarak ise nano alümina (nano- Al_2O_3) ilaveli PMMA (Jiang vd., 2015) kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Ma vd. (2010) polimerizasyon süresini azaltmak için yaptıkları çalışmada parafini PMMA ile hazırlarken UV ışınlama ile ışık yoğunluğu ve maruziyet süresini polimerizasyon hızını kontrol etmek için kullanmışlardır, bu sayede polimerizasyon zamanını 30 dakikaya düşürmüşlerdir.

Miniemülsiyon polimerizasyonunda ise süspansiyon polimerizasyonuna benzer proses ile daha küçük damlacıklar üretilmektedir. Tumirah vd. (2014) n-oktadekan çekirdek malzemesini stiren-metilmetakrilat kopolimeri ile miniemülsiyon yöntemi kullanarak hazırlamışlar ve malzemenin fiziko-kimyasal karakteri ile ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Erime ve donma noktalarının sırasıyla 29,5°C ve 24,6°C olduğunu gözlemişlerdir. Stiren/MMA ile kapsüllenen FDMlerin 360 adet ısıl çevrim sonrasında dahi, iyi ısıl özellikler gösterdiğini ve kapsül geometrisinin FDM performansını artırmak

için önemli bir parametre olduğunu vurgulamışlardır. Chen vd. (2012) PMMA kabuk içerisine n-dodekanol kapsüllemek için polimerleşebilen emülsiyonlaştırıcı (DNS-86) kullanmıştır. Kapsülleme verimi %82,2 iken gizli ısı değeri 98,8 J/g elde edilmiştir. İki aşamalı miniemülsiyon metodu kullanarak hekzadekanı üreformaldehit kabuk malzemesi ile kapsüllerken yüzey aktif madde (sodyum dodesil sülfat, SDS) miktarının etkisi incelenmiştir. Hazırlanan nanokapsüllerin faz değişim entalpisi yüzey aktif madde miktarının artmasıyla 114,6'dan 143,7 J/g değerine artış göstermiş ve ortalama çapı 270 nm elde edilmiştir (Li vd., 2011).

Ara yüzey polimerizasyonunda, birbiri ile karışmayan iki fazın ara yüzeyinde polimerizasyon gerçekleşir. Salaün vd. (2011) ksilitol çekirdek malzemesini poliüre-üretan kabuk ile kapsüllemek için difenil metilen diizosiyanat ve polyol arasındaki reaksiyon ara yüzeyini kullanmışlardır. Kapsülleme prosesinde etkili olan karıştırma hızı, çekirdek/kabuk kütle oranı gibi parametreler incelenerek optimum koşullar saptanmaya çalışılmıştır. Başka bir çalışmada ise, poliüre-üretan mikro partikülleri ile parafin ve butil stearat ikili karışımı kapsüllenmiştir. Uygun çekirdek/kabuk oranında faz değişim sıcaklığı 28°C'den 35°C'ye yükselmiş ve ortalama partikül boyutu 5-15 μm arasında bulunmuştur (Ma vd., 2013). Hibrit kabuk malzemesi kullanarak yapılan başka bir çalışmada ise PMMA ve SiO_2 kabuk malzemesi ile parafin FDM ara yüzey polimerizasyonu ve sol-jel yöntemi kullanılarak kapsüllenmiş ve parafin/PMMA kapsülleri ile karşılaştırıldığında ortalama entalpi değeri 71 J/g'a ve kapsülleme verimi %57.4 değerine ulaşmıştır (Shi vd., 2015).

Ara yüzey polikondenzasyonu ile yapılan çalışmalarda n-oktadekan içeren poliüre-tan mikrokapsülleri sulu stiren-maleik anhidrit (SMA) içerisinde dağılmış dietilen triamin (DETA) ile başarılı olarak sentezlenmiştir. SMA'nın kabuk yapısını etkilediği ve miktarının, mikrokapsül ayrışma özellikleri ile ilişkili olabileceği belirtilmiştir (Su vd., 2007). Bir başka çalışmada ise butil stearat poliüre mikrokapsülleri ile kapsüllenmiş ve erime sıcaklığı 29°C, gizli ısı değeri ise 80 J/g bulunmuştur (Liang vd., 2009). Zhang vd. (2016) ise gümüş/silika çift katmanlı kabuk içerisinde n-eikosan kapsüllemiştir. Çekirdek malzemesi (kütlece %67) /kabuk oranının (kütlece %33) olduğu durumda kapsüllerin faz değişim özelliklerinin uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sol-gel yöntemi ise diğer hazırlama metotlarına göre daha düşük sıcaklıkta, çözeltiden katı materyalin hazırlanması esasına dayanır. Sol-jel yöntemi hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesinde uygulanan bir yöntemdir. Genel hatlarıyla yöntem etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde katalizör ilaveli veya ilavesiz ortamda, tetra n-butil titanat (TNBT) gibi bir metal - organik başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonunu içerir (Toygun vd., 2013). Binalarda kullanım amaçlı

parafin mikrokapsülleri titanyum dioksit kabuk kullanarak sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışmada kapsülleme verimi %85,5 iken kapsüllerin erime sıcaklığı 58,8°C, gizli ısı değeri 161,1 kJ/kg ve katılma sıcaklığı 56,5°C, gizli ısı değeri 144,6 kJ/kg elde edilmiştir (Cao vd., 2014). Başka bir çalışmada kompleks koaservasyon, ara yüzey polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu yöntemleri ile hazırlanan jelatin-arap zambının morfolojisi ve kimyasal yapısı incelenmiştir. Jelatin-arap zambı, poliüretan ve stiren tabanlı kopolimer kabuklar kullanılarak, kompleks koaservasyon, ara yüzey polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu yöntemleri ile n-oktadekan FDM hazırlanmıştır. Stiren-divinilbenzen kopolimerinin iç kabuk ve poliüretanın dış kabuk olduğu durum araştırılmıştır. Arap zambı, poliüretan ve stiren-divinil benzen ile hazırlanan örneklerin ortalama erime gizli ısı değerleri sırasıyla; 235,9 J/g, 54,9 J/g ve 156,9 J/g ve erime sıcaklıkları; 29,8°C, 26,7°C, 30,5°C olarak bulunmuştur (Li vd.2012).

4. Sonuç ve Tartışma

Bu derleme makalesi son 20 yılda ısı enerjisi depolama sistemleri için hazırlanan organik FDMler konusunda yapılan çalışmaların özetlendiği bir mevcut durum irdeleme çalışmasıdır. Isıl enerji depolama malzemeleri ile ilgili bugüne kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışmaların çoğunlukla FDMlerin kapsüllemesi, ısı enerjisi depolama özelliklerinin iyileştirilmesi ve kapsülleme veriminin artırılması üzerine odaklandığı görülmüştür. Kapsülleme yönteminin seçiminin FDM olarak kullanılacak malzemenin erime sıcaklığına, kabuk malzemenin cinsine, FDM uygulama alanına, istenen partikül boyutu ve morfolojisine bağlı olarak değişiklik gösterdiği görülmüştür. Süspansiyon polimerizasyon yönteminde ısı transfer ortamı olarak su fazının kullanılması, monomerin polimere dönüşümü arttıkça viskozitenin çok az artması ve buna bağlı olarak ısı transferinin iyi olması sonucunda sıcaklık kontrolünün kolaylığı ve polimerizasyon şartlarının ayarlanabilmesi neticesinde tanecik boyutunun daha iyi kontrol edilebilirliği kapsülleme yöntemleri içerisinde bu yöntemin ön plana çıkmasını sağlamıştır. Organik FDM sınıfına ait parafinlerin sahip oldukları yüksek ısı depolama kapasiteleriyle en çok tercih edilen maddeler olduğu ve özellikle n-oktadekanın ısıtma soğutma amaçlı sistemlerde (ısı değiştiricilerde, binalardaki uygulamalarda, duvar panolarında) yaygın kullanılan bir ısı depolama malzemesi olarak öne çıktığı görülmüştür. Bundan başka, literatürde incelenen çalışmalar değerlendirildiğinde yüksek ısı iletkenliğe sahip nano parçacıkların ilavesinin organik FDMlerin ısı transferini önemli ölçüde iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. Bu nano parçacıklar arasında ısı enerjisi depolamada en ideal katkı malzemesinin grafit olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017/YL/008 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Conflict of Interest / Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar

- Abhat, A., 1983. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. *Solar Energy*, 30, p. 313-332.
- Adine, H. A., Qarnia, H. E., 2009. Numerical analysis of the thermal behaviour of a shell-and-tube heat storage unit using phase change materials. *Applied Mathematical Modelling*, 33(4), 2132-2144.
- Ahmad, M., Bontemps, A., Sallée, H., Quenard, D., 2006. Thermal testing and numerical simulation of a prototype cell using light wallboards coupling vacuum isolation panels and phase change material. *Energy and Buildings*, 38(6), 673-681.
- Alay, S., Alkan, C., Göde, F., 2011. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/n-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to some fabrics. *Thermochimica Acta*, 518(1-2), 1-8.
- Alkan, C., Sarı, A., Karaipekli, A., 2011. Preparation, thermal properties and thermal reliability of microencapsulated n-eicosane as novel phase change material for thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 687-692.
- Alkan, C., Sarı, A., Karaipekli, A., Uzun, O., 2009. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1), 143-147.
- Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A., 2010. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* 42, 1361-1368.
- Borreguero, A., Valverde, J., Rodríguez, J., Barber, A., Cubillo, J., Carmona, M., 2011. Synthesis and characterization of microcapsules containing Rubitherm®RT27 obtained by spray drying. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 384-390.
- Cabeza, L., Castell, A., Barreneche, C., Gracia, A. D., Fernández, A., 2011. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1675-1695.

- Cao, L., Tang, F., Fang, G., 2014. Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin with titanium dioxide shell as shape-stabilized thermal energy storage materials in buildings. *Energy and Buildings*, 72, 31-37.
- Chen, Z., Yu, F., Zeng, X., Zhang, Z., 2012. Preparation, characterization and thermal properties of nanocapsules containing phase change material n-dodecanol by miniemulsion polymerization with polymerizable emulsifier. *Applied Energy*, 91(1), 7-12.
- Deveci, S. S., Basal, G., 2009. Preparation of PCM microcapsules by complex coacervation of silk fibroin and chitosan. *Colloid and Polymer Science*, 287(12), 1455-1467.
- Evans, A., Strezov, V., Evans, T. J., 2012. Assessment of Utility Energy Storage Options for Increased Renewable Energy Penetration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(6), 4141-4147.
- Fan, L., Fang, X., Wang, X., Zeng, Y., Xiao, Y., Yu, Z., Xu, X., Hu, Y., Cen, K., 2013. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials. *Applied Energy*, 110, 163-172.
- Farid MM, Khudhair AM, Razack SAK., 2004. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Convers Management* 45:1597-615.
- Fleischer, A. S., 2015. *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications*. Cham: Springer International Publishing.
- Hadorn J.C., 2005. Thermal energy storage for solar and low energy buildings – State of the art by the IEA Solar Heating and Cooling Task 32. Spain: Servei de Publicacions, Universitat de Lleida.
- Hawladar, M., Uddin, M., Khin, M. M., 2003. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied Energy*, 74(1-2), 195-202.
- Ho, C., Gao, J., 2009. Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36(5), 467-470.
- Jacob, R., Bruno, F., 2015. Review on shell materials used in the encapsulation of phase change materials for high temperature thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 79-87.
- Jamekhorshid, A., Sadrameli, S., Farid, M., 2014. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 531-542.
- Jiang, X., Luo, R., Peng, F., Fang, Y., Akiyama, T., Wang, S., 2015. Synthesis, characterization and thermal properties of paraffin microcapsules modified with nano-Al₂O₃. *Applied Energy*, 137, 731-737.
- Karaipekli, A., Sarı, A., Kaygusuz, K., 2007. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications. *Renewable Energy*, 32(13), 2201-2210.
- Khadiran, T., Hussein, M. Z., Zainal, Z., Rusli, R., 2015. Encapsulation techniques for organic phase change materials as thermal energy storage medium: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 78-98.
- Khudhair AM, Farid MM, Zalba B., 2004. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Convers Management*; 45:263-75.
- Konuklu, Y., Ostry, M., Paksoy, H. O., Charvat, P., 2015. Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications. *Energy and Buildings*, 106, 134-155.
- Konuklu, Y., Unal, M., Paksoy, H. O., 2014. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 536-542.
- Kuznik, F., Virgone, J., Noel, J., 2008. Optimization of a phase change material wallboard for building use. *Applied Thermal Engineering*, 28(11-12), 1291-1298.
- Kylili, A., Fokaides, P. A., 2016. Life Cycle Assessment (LCA) of Phase Change Materials (PCMs) for building applications: A review. *Journal of Building Engineering*, 6, 133-143.
- Lamberg, P., Sirén, K., 2003. Analytical model for melting in a semi-infinite PCM storage with an internal fin. *Heat and Mass Transfer*, 39(2), 167-176.
- Lashgari, S., Arabi, H., Mahdavian, A. R., Ambroggi, 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.
- Li, M. G., Zhang, Y., Xu, Y. H., Zhang, D., 2011. Effect of different amounts of surfactant on characteristics of nanoencapsulated phase-change materials. *Polymer Bulletin*, 67(3), 541-552.
- Li, W., Song, G., Tang, G., Chu, X., Ma, S., Liu, C., 2011. Morphology, structure and thermal stability of microencapsulated phase change material with copolymer shell. *Energy*, 36(2), 785-791.

- Li, W., Zhang, X., Wang, X., Tang, G., Shi, H., 2012. Fabrication and morphological characterization of microencapsulated phase change materials (MicroPCMs) and macrocapsules containing MicroPCMs for thermal energy storage. *Energy*, 38(1), 249-254.
- Liang, C., Lingling, X., Hongbo, S., Zhibin, Z., 2009. Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system. *Energy Conversion and Management*, 50(3), 723-729.
- Liu, L., Alva, G., Huang, X., Fang, G., 2016. Preparation, heat transfer and flow properties of microencapsulated phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 399-414.
- Liu, L., Alva, G., Jia, Y., Huang, X., & Fang, G., 2017. Dynamic thermal characteristics analysis of microencapsulated phase change suspensions flowing through rectangular mini-channels for thermal energy storage. *Energy and Buildings*, 134, 37-51.
- Ma, S., Song, G., Li, W., Fan, P., Tang, G., 2010. UV irradiation-initiated MMA polymerization to prepare microcapsules containing phase change paraffin. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10), 1643-1647.
- Ma, Y., Chu, X., Tang, G., Yao, Y., 2013. The effect of different soft segments on the formation and properties of binary core microencapsulated phase change materials with polyurea/polyurethane double shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 407-414.
- Mahlia, T. M. I., Saktisahdan, T. J., Jannifar, A., Hasan, M. H., Matseelar, H. S. C., 2014. A review of available methods and developments on energy storage; technology update. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 532-54.
- Mehling H, Cabeza LF, 2008. Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications. NewYork: Springer.
- Memon, S. A., 2014. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 870-906.
- Mohamed, S. A., Al-Sulaiman, F. A., Ibrahim, N. I., Zahir, M. H., Al-Ahmed, A., Saidur, R., Yilbaş, B.S., Sahin, A., 2017. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1072-1089.
- Neeper, D., 2000. Thermal dynamics of wallboard with latent heat storage. *Solar Energy*, 68(5), 393-403.
- Onder, E., Sarier, N., Cimen, E., 2008. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics. *Thermochimica Acta*, 467(1-2), 63-72.
- Özonur, Y., Mazman, M., Paksoy, H. Ö, Evliya, H., 2006. Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material. *International Journal of Energy Research*, 30(10), 741-749.
- Pillai, K., Brinkworth, B., 1976. The storage of low grade thermal energy using phase change materials. *Applied Energy*, 2(3), 205-216.
- Qiu, X., Lu, L., Wang, J., Tang, G., Song, G., 2014. Preparation and characterization of microencapsulated n-octadecane as phase change material with different n-butyl methacrylate-based copolymer shells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 102-111.
- Şahan, N., Fois, M., Paksoy, H., 2015. Improving thermal conductivity phase change materials A study of paraffin nanomagnetite composites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 137, 61-67.
- Salaün, F., Bedek, G., Devaux, E., Dupont, D., Gengembre, L., 2011. Microencapsulation of a cooling agent by interfacial polymerization: Influence of the parameters of encapsulation on poly(urethane-urea) microparticles characteristics. *Journal of Membrane Science*, 370(1-2), 23-33.
- Sánchez, L., Sánchez, P., Carmona, M., Lucas, A. D., Rodríguez, J. F., 2008. Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 286(8-9), 1019-1027.
- Sánchez, L., Sánchez, P., de Lucas, A., Carmona, M., Rodríguez, J. F., 2007. Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell. *Colloid Polym Sci*, 285: 1377-85.
- Sánchez-Silva, L., Rodríguez, J. F., Romero, A., Borreguero, A. M., Carmona, M., Sánchez, P., 2010. Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 216-222.
- Sarı, A., 2004. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties. *Energy Conversion and Management*, 45(13-14), 2033-2042.
- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A., 2010. Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage. *Applied Energy*, 87(5), 1529-1534.

- Sarı, A., Alkan, C., Karaipekli, A., Önal, A., 2008. Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 49(2), 373-380.
- Sharma A, Tyagi VV, Chen CR, Buddhi D., 2009. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew Sustain Energy Rev*;13:318-45.
- Sharma, R., Ganesan, P., Tyagi, V., Metselaar, H., Sandaran, S., 2015. Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, 95, 193-228.
- Shi, J., Wu, X., Fu, X., Sun, R., 2015. Synthesis and thermal properties of a novel nanoencapsulated phase change material with PMMA and SiO₂ as hybrid shell materials. *Thermochimica Acta*, 617, 90-94.
- Su JF, HuangZ, Ren L., 2007. High compact melamine-formaldehyde micro PCMs containing n-octadecane fabricated by a two-step coacervation method. *Colloid Polym Sci*, 285:1581-91.
- Su, D., Jia, Y., Alva, G., Tang, F., Fang, G. (2016). Preparation and thermal properties of n-octadecane/stearic acid eutectic mixtures with hexagonal boron nitride as phase change materials for thermal energy storage. *Energy and Buildings*, 131, 35-41.
- Su, J., Wang, L., Ren, L., 2007. Synthesis of polyurethane microPCMs containing n-octadecane by interfacial polycondensation: Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant. *Colloids and Surfaces*, 299(1-3), 268-275.
- Su, W., Darkwa, J., Kokogiannakis, G., 2015. Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 373-391.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013. Sol- Jel Yöntemi Genel Prensipleri. *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31, 456-476.
- Trp, A., 2005. An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solidification in a shell-and-tube latent thermal energy storage unit. *Solar Energy*, 79(6), 648-660.
- Tumirah, K., Hussein, M., Zulkarnain, Z., Rafeadah, R., 2014. Nano-encapsulated organic phase change material based on copolymer nanocomposites for thermal energy storage. *Energy*, 66, 881-890.
- Verma, P., V., Singal, S. 2008. Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(4), 999-1031.
- Wang, X., Lu, E., Lin, W., Wang, C., 2000. Micromechanism of heat storage in a binary system of two kinds of polyalcohols as a solid-solid phase change material. *Energy Conversion and Management*, 41(2), 135-144.
- Xia, L., Zhang, P., Wang, R., 2010. Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material. *Carbon*, 48(9), 2538-2548.
- You, M., Wang, X., Zhang, X., Zhang, L., Wang, J., 2011. Microencapsulated n-Octadecane with styrene-divinylbenzene co-polymer shells. *J Polym Res*, 18:49-58.
- You, M., Zhang, X., Wang, J., Wang, X., 2009. Polyurethane foam containing micro encapsulated phase-change materials with styrene-divinylbenzene copolymer shells. *J Mater Sci*, 44:3141-7.
- Zalba, B., Marín, J. M., Cabeza, L. F., Mehling, H. 2003. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23(3), 251-283.
- Zeng, J. L., Sun, L. X., Xu, F., Tan, Z. C., Zhang, Z. H., Zhang, J., Zhang, T., 2007. Study of a PCM based energy storage system containing Ag nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(2), 369-373.
- Zhang, X., Wang, X., Wu, D., 2016. Design and synthesis of multifunctional microencapsulated phase change materials with silver/silica double-layered shell for thermal energy storage, electrical conduction and antimicrobial effectiveness. *Energy*, 111, 498-512.
- Zhao, C., Zhang, G., 2011. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3813-3832.