



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Δ.Π.Μ.Σ. «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ:
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΠΟΔΑΡΑ
ΑΘΗΝΑ
18/6/2021

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των μεταπτυχιακών μου σπουδών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την απόκτηση του μεταπτυχιακού τίτλου στο πεδίο της Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Κωνσταντίνο Α. Χαριτίδη για την άψογη συνεργασία, καθώς και τον Δρ. Ιωάννη Καρτσωνάκη για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Περίληψη

Η διαχείριση της κατανάλωσης ενέργειας είναι ζωτικής σημασίας για τις σύγχρονες κοινωνίες. Η μειωμένη διαθεσιμότητα των ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούν, τονίζουν την ανάγκη για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο μελετάται η ανάπτυξη συστημάτων αποθήκευσης θερμικής ενέργειας με την χρήση υλικών αλλαγής φάσης (ΥΑΦ). Η βελτίωση της ενεργειακής κατανάλωσης χρησιμοποιώντας υλικά αλλαγής φάσης θεωρείται μια λύση που θα μπορούσε να εξισορροπήσει τον ενεργειακό εφοδιασμό σε διάφορους τομείς, με σημαντικότερο τον κτιριακό. Τα συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας με ΥΑΦ έχουν διερευνηθεί για πολλές εφαρμογές κτιρίων, καθώς αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη και βιώσιμη μέθοδο για τη μείωση της κατανάλωσης καυσίμου και ηλεκτρικής ενέργειας.

Ως ΥΑΦ χαρακτηρίζονται τα υλικά τα οποία μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες θερμικής ενέργειας μέσω αλλαγής της φάσης τους. Η θερμική ενέργεια που απορροφούν μπορεί είτε να αποθηκευτεί, είτε να διοχετευτεί σε κάποιο άλλο σύστημα για την άμεση αξιοποίηση της. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία ενώσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ΥΑΦ για διαφορετικές εφαρμογές λόγω των διαφορετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες ομάδες: οργανικά υλικά, ανόργανα υλικά και ευτηκτικά μίγματα οργανικών ή/ και ανόργανων ενώσεων.

Τα οργανικά ΥΑΦ συγκεντρώνουν έναν αριθμό πλεονεκτημάτων που τα καθιστούν καταλληλότερα για την χρήση τους σε κτιριακές εφαρμογές. Ωστόσο, η απόδοσή τους περιορίζεται από την χαμηλή θερμική τους αγωγιμότητα. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι για την βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας των οργανικών ΥΑΦ, όπως η παρασκευή συνθέτων υλικών με θερμικά αγωγίμες μήτρες, η προσθήκη θερμικά αγωγίμων νανοσωματιδίων κ.ά., με σημαντικότερη και περισσότερο διερευνημένη την ενθυλάκωση.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δύο διαφορετικών ενθυλακωμένων ΥΑΦ. Ως ΥΑΦ χρησιμοποιήθηκε ένα ευτηκτικό μίγμα λιπαρών οξέων, συγκεκριμένα ελαϊκού και παλμιτικού οξέος. Και στις δύο συνθέσεις το ΥΑΦ ενθυλακώθηκε σε κέλυφος διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) δημιουργώντας σωματίδια πυρήνα/κέλυφος στην μικρο-κλίμακα. Η ενθυλάκωση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο λύματος-πηκτής και διεπιφανειακής πολυσυμπύκνωσης. Στην δεύτερη σύνθεση, τα σωματίδια επεξεργάστηκαν περεταίρω για την προσκόλληση οξειδίου του γραφενίου (GO) στο κέλυφος τους προκειμένου να ενισχυθεί η θερμική τους αγωγιμότητα.

Τα σωματίδια που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με μια σειρά από μεθόδους προκειμένου να προσδιοριστούν οι ιδιότητες τους. Πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός με την παρατήρηση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και στο Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM), μέσω των οποίων προσδιορίστηκε το μέγεθος τους και πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση τους. Ακόμα, προσδιορίστηκε η χημική και κρυσταλλογραφική δομή τους με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR) και φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD). Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, που είναι και το ζητούμενο για την χρήση τους ως ΥΑΦ, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για τον προσδιορισμό της χημικής σταθερότητας του υλικού, διαφορική θερμιδομετρία

σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό των θερμικών χαρακτηριστικών και της θερμικής απόδοσης και σταθερότητας σε πολλούς κύκλους ψύξης/θέρμανσης. Τέλος, για την σύγκριση της θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ των δύο προϊόντων, αυτή μετρήθηκε με την μέθοδο θερμαινόμενου δίσκου (hot disc) σε σύνθετα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης και αξιολογήθηκε ποιοτικά.



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING
SECTION OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS

Synthesis and characterization of composite Phase Change Materials (PCM) for
thermal energy storage.

AUTHORING:
CHRISTINA PODARA

SUPERVISION:
KONSTANTINOS CHARITIDIS
KONSTANTINOS KORDATOS

NTUA, June 2021

Abstract

The management of energy consumption in the building sector is of crucial concern of modern societies. Fossil fuels' reduced availability, along with the environmental implications they cause, emphasize the necessity for the development of new technologies using renewable energy resources. The building energy performance improvement using phase change materials (PCMs) is considered as a solution that could balance the energy supply together with the corresponding demand. Thermal Energy Storage systems with PCMs have been investigated for several building applications as they constitute a promising and sustainable method for reduction of fuel and electrical energy consumption.

PCMs are materials that can absorb large amounts of thermal energy during their phase transition. The thermal energy they absorb can either be stored or channeled to another system for immediate utilization. There is a wide variety of compounds that can be used as PCMs for various applications due to their different physical and chemical properties. These compounds can be classified into three main groups: organic materials, inorganic materials and eutectic mixtures of organic and / or inorganic compounds.

Organic PCMs bring together a number of advantages that make them more suitable for use in building applications. However, their efficiency is limited by their low thermal conductivity. Several methods have been developed to improve the thermal conductivity of organic PCMs, such as the preparation of composites with thermally conductive matrices, the addition of thermally conductive nanoparticles, etc., with the most important and most researched, the encapsulation.

The present work presents the synthesis and characterization of two different encapsulated PCMs. The PCM used was an eutectic mixture of fatty acids, namely oleic and palmitic acid. In both synthesis the PCM was encapsulated in a silica shell (SiO_2) creating micro-scale core / shell particles. The encapsulation was performed by sol gel technique and interfacial polycondensation polymerization. In the second synthesis, the particles were further processed with graphene oxide (GO) to their shell to enhance their thermal conductivity.

The particles were characterized by a number of methods in order to determine their properties. Morphological characterization was performed by observation in the scanning electron microscope (SEM) and the transmission electron microscope (TEM), through which their size and elemental analysis were determined. Furthermore, their chemical and crystallographic structure was determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). For thermal properties determination, which are vital for their use as PCMs, thermogravimetric analysis (TGA) was performed to determine the chemical stability of the material, differential scanning calorimetry (DSC) to determine the thermal characteristics and thermal efficiency and stability in multiple cooling / heating cycles. Finally, to compare the thermal conductivity between the two products, it was measured by the hot disc method in composite epoxy resin specimens and evaluated qualitatively.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	4
Abstract	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
1.1. Ενεργειακή κρίση	12
1.2 Αποθήκευση θερμικής ενέργειας	12
1.2.1. Ενθαλπία τήξης	13
1.2.2. Φαινόμενο αλλαγής φάσης	14
1.2.3. Αποθήκευση αισθητής θερμικής ενέργειας	14
1.2.4. Αποθήκευση λανθάνουσας θερμικής ενέργειας	15
1.3. Κτίρια και κατανάλωση ενέργειας	16
1.3.1. Αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε κτίρια	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ	18
2.1. Αρχή Λειτουργίας	18
2.2. Ιδιότητες των Υλικών Αλλαγής Φάσης	19
2.2.1. Θερμοδυναμικές ιδιότητες	19
2.2.2. Φυσικές και Χημικές ιδιότητες	20
2.2.3. Περιβαλλοντικές και οικονομικές ιδιότητες	20
2.3. Ταξινόμηση των Υλικών Αλλαγής Φάσης	20
2.3.1. Οργανικά ΥΑΦ	20
2.3.2. Ανόργανα Υλικά Αλλαγής Φάσης	22
2.3.3. Ευθηκτικά μίγματα	24
2.4. Βελτίωση της θερμικής απόδοσης	25
2.4.1. Μικρο-ενθυλάκωση	26
2.4.2. Μέθοδοι μικρο-ενθυλάκωσης	27
2.4.3. Νανο-ενθυλάκωση	28
2.4.4. Σταθεροποιημένα ΥΑΦ	29
2.4.4.1. Σταθεροποιημένα ΥΑΦ πολυμερικής μήτρας	29
2.4.4.2. Σταθεροποιημένα ΥΑΦ ανόργανης μήτρας	30
2.4.5. Ενίσχυση θερμικής αγωγιμότητας	30

2.4.5.1. Ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας με ενθυλάκωση	32
2.4.5.2. Ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας με προσθήκη νανოსωματιδίων	33
4.3.5.3. Βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας με μεταλλικούς αφρούς και διογκωμένο γραφίτη	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ	36
3.1. Ενεργά συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας	36
3.2. Παθητικά συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας	36
3.3. Εισαγωγή ΥΑΦ σε δομικά υλικά	37
3.3.1. Σοβάδες	37
3.3.2. Γυψοσανίδες	37
3.3.3. Τσιμέντο	37
3.3.4. Εφαρμογές δαπέδου	38
3.3.5. Εφαρμογές οροφής	38
3.3.6. Εφαρμογές με παράθυρα και τζάμια	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	40
4.1. Σύνθεση	40
4.1.1. Τεχνική Λύματος-Πηκτής (sol-gel)	40
4.1.2. Υλικά και αντιδραστήρια	43
4.1.2.1. Υλικά αλλαγής φάσης: Ελαϊκό και Παλμιτικό Οξύ	43
4.1.2.2. Επιφανειοδραστική Ένωση: Pluronic 10400	44
4.1.2.3. Πρόδρομη ένωση SiO ₂ : Τέτρα-αίθοξυσιλάνιο	45
4.1.2.4. πρότυλο-μεθακρυλικό 3-τριμεθοξυ-σιλύλιο	45
4.1.2.5. Οξείδιο του γραφενίου	46
4.1.3. Σύνθεση Oleic acid/Palmitic acid@SiO ₂ και Oleic acid/Palmitic acid@SiO ₂ /GO	46
4.2. Χαρακτηρισμός	47
4.2.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	47
4.2.2. Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)	49
4.2.3. Μέθοδος Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)	50
4.2.4. Μέθοδος Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)	51

4.2.5. Θερμική αγωγιμότητα με μέθοδο θερμαινόμενου δίσκου (HotDisc)	52
4.2.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)	53
4.2.7. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών X (XRD)	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	56
5.1. Σύνθεση OleicAcid/PalmiticAcid@SiO ₂	56
5.2. Χαρακτηρισμός	57
5.2.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	57
5.2.2. Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)	60
5.2.3. Μέθοδος Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)	64
5.2.4. Μέθοδος Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)	66
5.2.5. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών X (XRD)	69
5.2.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)	70
5.2.7. Θερμική αγωγιμότητα με μέθοδο θερμαινόμενου δίσκου	71
Συμπεράσματα	74
Βιβλιογραφία	76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ενεργειακή κρίση

Η αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση των σύγχρονων κοινωνιών έχει οδηγήσει σε μια ολοένα και πιο εντατική ανάγκη για την αναζήτηση και την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας. Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, οι εκπομπές CO₂ και αερίων του θερμοκηπίου, επιταχύνονται με πολύ γρήγορους ρυθμούς λόγω της παγκόσμιας αύξησης του πληθυσμού, της ταχείας παγκόσμιας οικονομικής ανάπτυξης και της συνεχώς αυξανόμενης ανθρώπινης εξάρτησης από συσκευές κατανάλωσης ενέργειας. Αυτή η ταχεία αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας έχει ιδιαίτερες επιπτώσεις, που θέτουν σοβαρές προκλήσεις τόσο για την ανθρώπινη υγεία, όσο και για το περιβάλλον.

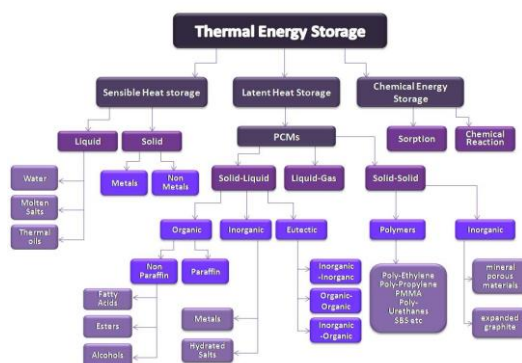
Μία πολύ σημαντική συνέπεια αυτής της ραγδαίας αύξησης της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας είναι η μείωση της διαθεσιμότητας παραδοσιακών ενεργειακών πόρων όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας και το φυσικό αέριο. Όλα αυτά συνιστούν την ανάγκη για την ανάπτυξη νέων συστημάτων μετατροπής και αποθήκευσης καθαρής και βιώσιμης ενέργειας [1,2].

1.2 Αποθήκευση θερμικής ενέργειας

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας στοχεύουν στη μετατροπή της ενέργειας σε μορφή που μπορεί να αποθηκευτεί προκειμένου να χρησιμοποιηθεί όταν υπάρχει ανάγκη. Το σύστημα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας είναι ένας τύπος συστήματος βιώσιμης αποθήκευσης ενέργειας που βασίζεται στη χρήση υλικών που μπορούν να αποθηκεύουν θερμική ενέργεια όταν αυξάνουν τη θερμοκρασία τους και να την απελευθερώνουν όταν μειώνεται η θερμοκρασία.

Υπάρχουν τρεις τύποι συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας: αποθήκευση αισθητής θερμικής ενέργειας, αποθήκευση λανθάνουσας θερμικής ενέργειας και συστήματα αποθήκευσης χημικής ενέργειας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.

Η παρούσα εργασία παρουσιάζει συστήματα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμότητας που χρησιμοποιούν ΥΑΦ [3,4].



Εικόνα 1: Ταξινόμηση συστημάτων αποθήκευσης θερμικής ενέργειας και των υλικών που χρησιμοποιούν.

1.2.1. Ενθαλπία τήξης

Ενθαλπία ή θερμότητα τήξεως ή λανθάνουσα θερμότητα τήξεως, ονομάζεται η θερμότητα που απαιτείται για την απορρόφηση ή την απόδοση ενός γραμμομορίου (mole) κάποιας ουσίας ούτως ώστε αυτή να μεταβεί από μια φάση σε μια άλλη. Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η μεταβολή ονομάζεται θερμοκρασία τήξεως.

Όταν ένα σώμα μεταβεί από μια κατάσταση υψηλότερης ενέργειας σε μια κατάσταση χαμηλότερης, όπως για παράδειγμα από την υγρή κατάσταση στην στερεή, τότε το σύστημα αποδίδει θερμική ενέργεια στο περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει καθώς τα μόρια του σώματος στην στερεή φάση αποκτούν αυστηρότερη διευθέτηση και συνεπώς χαμηλότερη εντροπία. Στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή κατά τη μετάβαση από τη στερεή στην υγρή κατάσταση, το σώμα απορροφά ενέργεια, με αποτέλεσμα να λύονται οι διαμοριακές δυνάμεις και να παύει να υπάρχει αυστηρή μοριακή διευθέτηση.

Κατά την αλλαγή φάσης η θερμοκρασία του σώματος παραμένει σταθερή καθώς το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή αποβάλλεται επηρεάζει μόνο σε μοριακό επίπεδο, χωρίς να προκαλεί μεταβολής της θερμοκρασίας [5].

1.2.2. Φαινόμενο αλλαγής φάσης

Αλλαγή φάσης ονομάζεται η διαδικασία της αλλαγής της φυσικής κατάστασης ενός θερμοδυναμικού συστήματος, η οποία πραγματοποιείται σε καθορισμένη θερμοκρασία και συνοδεύεται από την απορρόφηση ή απόδοση λανθάνουσας θερμότητας και από την μεταβολή του όγκου και της πυκνότητας. Αναφέρεται κυρίως στις μεταβάσεις μεταξύ αέριας, υγρής και στερεής φάσης.

Η μεταφορά της θερμότητας μεταξύ του περιβάλλοντος και του συστήματος λαμβάνουν χώρα σταδιακά κι όχι στιγμιαία. Κατά συνέπεια το σύστημα διέρχεται και από καταστάσεις κατά τις οποίες ένα τμήμα του συστήματος έχει μεταβεί σε νέα φάση ενώ το υπόλοιπο όχι. Έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις κατά τις οποίες η μετάβαση της κατάστασης της ύλης γίνεται μη αδιαβατικά με τρόπο τέτοιο ώστε το θερμοδυναμικό σύστημα να διέρχεται των ορίων της αλλαγής φάσης χωρίς να εμφανίζεται η αλλαγή, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στις περιπτώσεις των φαινομένων της υπέρψυξης και της υπερθέρμανσης. Η προκύπτουσα κατάσταση της ύλης σε αυτές τις περιπτώσεις χαρακτηρίζεται ως ενεργειακά ημισταθερή [6].

1.2.3. Αποθήκευση αισθητής θερμικής ενέργειας

Στα συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας, η ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί είτε ως αισθητή θερμική ενέργεια είτε ως λανθάνουσα θερμική ενέργεια (Εικόνα 2). Στην περίπτωση συστημάτων αποθήκευσης αισθητής θερμικής ενέργειας (SHS), η αποθήκευση επιτυγχάνεται μέσω του ποσού θερμικής ενέργειας που είναι δυνατόν να αποκτηθεί σε κάποιο υλικό με την αύξηση της θερμοκρασίας του. Η χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας των συστημάτων αισθητής θερμικής ενέργειας εξαρτάται από την θερμική ικανότητα του υλικού, την ποσότητα του υλικού και τη μεταβολή της θερμοκρασίας [4,7].

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για αποθήκευση αισθητής θερμικής ενέργειας μπορούν να είναι είτε στην υγρή, είτε στην στερεά φάση. Ως υλικό υγρής φάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νερό, τήγματα αλάτων ή έλαια. Το νερό ως υλικό αποθήκευσης αισθητής θερμικής ενέργειας, είναι πολύ αποδοτικό για εφαρμογές σε θερμοκρασίες

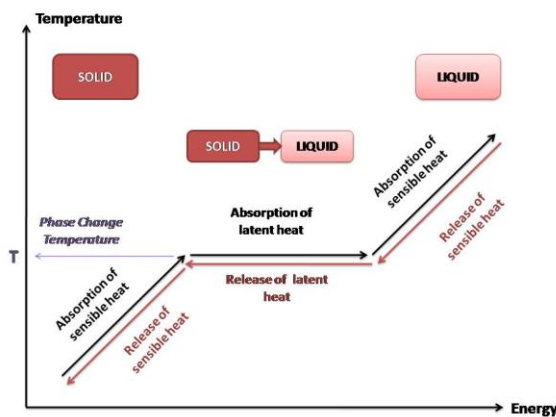
χαμηλότερες των 100 °C, λόγω της υψηλής ειδικής θερμοχωρητικότητας του, της αφθονίας του στη φύση και του χαμηλού κόστους του. Τα τήγματα αλάτων έχουν επίσης επιθυμητές ιδιότητες και είναι κατάλληλα για εφαρμογή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 °C. Αντιθέτως, τα έλαια έχουν χαμηλή ειδική χωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα, επομένως η απόδοσή τους είναι περιορισμένη.

Τα υλικά στερεάς φάσης που χρησιμοποιούνται για αποθήκευση αισθητής θερμικής ενέργειας μπορεί να είναι μέταλλα ή κεραμικά. Μέταλλα που χρησιμοποιούνται είναι το αλουμίνιο, ο χαλκός, ο σίδηρος καθώς και κράματα μετάλλων. Τα μέταλλα έχουν υψηλή τιμή θερμοχωρητικότητας και θερμικής αγωγιμότητας που τα καθιστούν κατάλληλα, ωστόσο, το υψηλό κόστος τους περιορίζει την εφαρμογή τους. Τα κεραμικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αποθήκευση αισθητής θερμικής ενέργειας είναι πετρώματα, μάρμαρα, τούβλα, γρανίτης κ.ά., όμως το μειονέκτημα όλων αυτών των υλικών έγκειται στη χαμηλή ειδική θερμοχωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα τους [3,8]

1.2.4. Αποθήκευση λανθάνουσας θερμικής ενέργειας

Τα συστήματα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμικής ενέργειας (Latent Heat Storage Systems) βασίζονται στην απορρόφηση ή την απελευθέρωση θερμότητας που λαμβάνει χώρα κατά τη μετάβαση ενός υλικού σε διαφορετική φάση (αέριο σε υγρό, υγρό σε στερεό και αντιστρόφως). Η ποσότητα ενέργειας που αποθηκεύεται εξαρτάται από τη μάζα του υλικού και την λανθάνουσα θερμότητα σύντηξης, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό και σχετίζεται με τη μοριακή του δομή.

Σε συστήματα αποθήκευσης λανθάνουσας θερμικής ενέργειας χρησιμοποιούνται ΥΑΦ, αποθηκεύοντας ενέργεια μέσω της αλλαγής φάσης. Η αποθήκευση ενέργειας αποτελείται τόσο από αισθητή όσο και από λανθάνουσα θερμότητα όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Αισθητή και λανθάνουσα θερμότητα.

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση αισθητής θερμικής ενέργειας από το υλικό αυξάνοντας την θερμοκρασία του. Όταν το υλικό

αποκτήσει την θερμοκρασία αλλαγής φάσης, ξεκινά η απορρόφηση λανθάνουσας θερμικής ενέργειας, κατά την οποία η θερμοκρασία του υλικού παραμένει σταθερή, καθώς η ενέργεια που απορροφάται διοχετεύεται σε μοριακό επίπεδο για τη αλλαγή της φάσης [3,4,8].

1.3. Ενεργειακές ανάγκες κτιριακού τομέα

Ο κτιριακός τομέας συμβάλει σε πολύ μεγάλο βαθμό στην παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, όπως και στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η αυξημένη κατανάλωση ενέργειας δεν αναφέρεται μόνο στην παραγωγή των δομικών υλικών και τις κατασκευαστικές εργασίες, αλλά αφορά σε πολύ μεγάλο βαθμό και την ενέργεια που απαιτείται για τη λειτουργία και την διατήρηση των κτιρίων [9]. Έχει αποδειχθεί ότι η παγκόσμια ενεργειακή κατανάλωση για την παροχή κατάλληλου θερμοκρασιακού περιβάλλοντος στο εσωτερικό των κτιρίων κελυφών, αντιστοιχεί σε ποσοστό που ξεπερνά το 30% της συνολικής παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας [10].

Τα συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας που χρησιμοποιούν υλικά αλλαγής φάσης (ΥΑΦ) βρίσκουν πολλές εφαρμογές στον κτιριακό τομέα, για την παροχή και τη διατήρηση επιθυμητής θερμοκρασίας στο εσωτερικό των κτιρίων, χωρίς κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας ή καυσίμου [11].

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ΥΑΦ μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το είδος της μεταβολής της φάσης σε στερεά-υγρά, υγρά-αέρια και στερεά-στερεά υλικά. Η θερμική ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί στα στερεά-στερεά ΥΑΦ, όπως για παράδειγμα είναι οι πολυουρεθάνες, το διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο και άλλα διασταυρωμένα πολυμερή, είναι σχετικά χαμηλή σε σύγκριση με εκείνων των ΥΑΦ που είναι σε στερεά-υγρή μορφή [8]. Ως αποτέλεσμα, τα ΥΑΦ που βρίσκουν εφαρμογές είναι ως επί το πλείστον τύπου στερεού-υγρού και μπορεί να είναι οργανικά υλικά, όπως παραφίνες, λιπαρά οξέα κ.λπ., ή ανόργανα υλικά, όπως ένυδρα άλατα και μέταλλα. Ακόμα, ως ΥΑΦ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μίγματα οργανικών ή ανόργανων υλικών. Τα οργανικά ΥΑΦ παρουσιάζουν πλεονεκτήματα έναντι των ανόργανων και αποτελούν καλύτερη επιλογή για κτιριακές εφαρμογές. Ωστόσο, παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, γεγονός που απαιτεί την παρασκευή σύνθετων υλικών των ΥΑΦ με βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα.

Η πιο δημοφιλής προσέγγιση συνθέτου ΥΑΦ με αυξημένη θερμική αγωγιμότητα αποτελεί η μέθοδος της ενθυλάκωσης των ΥΑΦ με θερμικά αγωγίμα υλικά. Η μέθοδος ενθυλάκωσης παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, που αναλύονται εκτενώς στο κεφάλαιο 2, όπως η αποφυγή της διαρροής της υγρής φάσης, η προστασία του υλικού από τη διάβρωση κ.ά.. Μια άλλη προσέγγιση συνθέτων ΥΑΦ είναι ο σχηματισμός σταθερών δομών (στερεό-στερεό), οι οποίες αποτελούνται από το ΥΑΦ διασκορπισμένο στο εσωτερικό μιας διασταυρωμένης πολυμερικής μήτρας, ενός πορώδους ορυκτού ή στο εσωτερικό διογκωμένου γραφίτη (expanded graphite) ή διογκωμένου περλίτη (expanded perlite) [9,11].

1.3.1. Αποθήκευση θερμικής ενέργειας σε κτίρια

Υπάρχει επείγουσα ανάγκη για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την εξοικονόμηση ενέργειας στον κτιριακό τομέα. Η εφαρμογή συστημάτων αποθήκευσης θερμικής ενέργειας είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία με πολλά πλεονεκτήματα, όπως η οικονομική παροχή του κατάλληλου θερμοκρασιακού περιβάλλοντος στα

κτίρια, η μείωση της κατανάλωσης καυσίμων και ηλεκτρικής ενέργειας και, επιπλέον, η μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης και των εκπομπών CO₂ [12].

Τα συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας που εφαρμόζονται στα κτίρια χαρακτηρίζονται ως ενεργά ή ως παθητικά. Τα ενεργά συστήματα χαρακτηρίζονται από μεταφορά θερμότητας και σε ορισμένες περιπτώσεις μεταφορά μάζας, όπως για παράδειγμα ένας εναλλάκτης θερμότητας. Τα ενεργά συστήματα στοχεύουν κυρίως στην ρύθμιση των εσωτερικών συνθηκών ενός κτιρίου με άμεσο τρόπο, για παράδειγμα παρέχοντας την απαραίτητη ενέργεια για την λειτουργία ενός συστήματος εξαερισμού, ή την θέρμανση νερού για οικιακή χρήση. Επίσης, ένα ενεργό σύστημα μπορεί να εφαρμοστεί για σκοπούς εξοικονόμησης ενέργειας σε περιόδους μεγάλης ζήτησης σε συστήματα θέρμανσης, εξαερισμού και κλιματισμού [13].

Από την άλλη πλευρά, τα παθητικά συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας, στοχεύουν στη δημιουργία ή στη διατήρηση των επιθυμητών συνθηκών στο κτίριο, αξιοποιώντας τις φυσικά διαθέσιμες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή ενέργεια ή ο άνεμος, σε συνδυασμό με τον αρχιτεκτονικό σχεδιασμό των δομικών στοιχείων, όπως η σκίαση με χρήση περσίδων κ.λπ.. Με τον τρόπο αυτόν ελαχιστοποιείται η χρήση μηχανικά υποβοηθούμενων συστημάτων θέρμανσης ή ψύξης. Μερικά παραδείγματα παθητικών συστημάτων αποθήκευσης θερμικής ενέργειας είναι η χρήση δομικών υλικών με πρόσθετα ΥΑΦ [14,15].

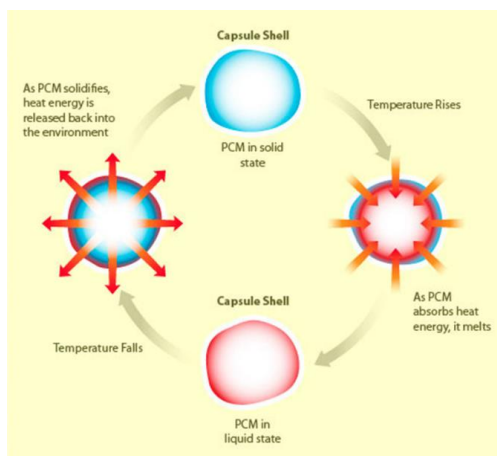
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΥΛΙΚΑ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ

2.1. Αρχή Λειτουργίας

Ως υλικά αλλαγής φάσης (ΥΑΦ), ή ως Phase Change Materials (PCMs) κατά τη διεθνή βιβλιογραφία, χαρακτηρίζονται τα υλικά τα οποία μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες θερμικής ενέργειας μέσω αλλαγής της φάσης τους. Η θερμική ενέργεια που απορροφούν μπορεί είτε να αποθηκευτεί, είτε να διοχετευτεί σε κάποιο άλλο σύστημα για την άμεση αξιοποίηση της. Η θερμική συναλλαγή λαμβάνει χώρα όταν ένα ΥΑΦ μετατρέπεται από στερεό σε υγρό ή αντίστροφα. Τα υλικά που μεταπίπτουν σε αέρια κατάσταση κατά την αλλαγή φάσης τους δεν αντιμετωπίζονται με ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφενός λόγω των πρακτικών δυσκολιών που εμφανίζει η μεγάλη μεταβολή της πυκνότητάς τους και αφετέρου λόγω της ίδιας της φύσης των αερίων.

Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργεί ένα ΥΑΦ για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας είναι ο εξής: Αρχικά όταν ένα στερεό ΥΑΦ βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας του. Όταν η θερμοκρασία φτάσει κοντά στην θερμοκρασία αλλαγής φάσης, το σημείο τήξης, το υλικό συνεχίζει να απορροφά θερμική ενέργεια χωρίς όμως να αυξάνεται η θερμοκρασία του. Η ενέργεια αυτή χρησιμοποιείται για την αλλαγή φάσης. Η ενέργεια παραμένει αποθηκευμένη στο ΥΑΦ μέχρι να μειωθεί η θερμοκρασία και το υλικό να υποστεί ξανά μετάβαση φάσης, γεγονός που σημαίνει επίσης την απελευθέρωση ενέργειας [1].

Τα Υλικά Αλλαγής Φάσης παρέχουν τη δυνατότητα εκμετάλλευσης των ιδιοτήτων τους προς βελτίωση της θερμικής συμπεριφοράς πληθώρας συστημάτων και κατασκευών, εισάγοντας μια χρονική υστέρηση μεταξύ της απορρόφησης και της απόδοσης της θερμότητας. Με αυτή την αφορμή και μετά από μακροχρόνιες έρευνες, έχουν σήμερα δημιουργηθεί πολλά ΥΑΦ τα οποία παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών αλλαγής φάσης και μπορούν έτσι να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών.



Εικόνα 3: Μηχανισμός αποθήκευσης ενέργειας υλικών αλλαγής φάσης.

2.2. Ιδιότητες των Υλικών Αλλαγής Φάσης

Ένα υλικό που προορίζεται να χρησιμοποιηθεί ως ΥΑΦ, είναι απαραίτητο να ικανοποιεί κάποιες θερμικές, φυσικές, χημικές και κινητικές ιδιότητες. Επιπλέον, για την τελική απόφαση χρήσης ενός ΥΑΦ λαμβάνονται υπόψη οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την παρασκευή και κατά την χρήση καθώς και το κόστος.

2.2.1. Θερμοδυναμικές ιδιότητες

Υπάρχει μια σειρά από θερμοδυναμικές ιδιότητες που πρέπει να ικανοποιούνται για την χρήση ενός υλικού ως ΥΑΦ. Καταρχάς, η θερμοκρασία αλλαγής φάσης πρέπει να βρίσκεται στο επιθυμητό θερμοκρασιακό εύρος της εφαρμογής για την οποία χρησιμοποιείται. Ακόμα, είναι πολύ σημαντικό η θερμότητα αλλαγής φάσης ανά μονάδα όγκου να είναι υψηλή, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται η αποθήκευση της θερμικής ενέργειας με όσον το δυνατόν μικρότερο όγκο ΥΑΦ.

Το πιο σημαντικό θερμοδυναμικό χαρακτηριστικό που πρέπει να διαθέτουν τα ΥΑΦ είναι η υψηλή ενθαλπία αλλαγής φάσης προκειμένου να επιτυγχάνεται μεγάλη αποθήκευση λανθάνουσας θερμότητας. Ακόμα, είναι απαραίτητο να εμφανίζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα, τόσο των υγρών όσο και των στερεών φάσεων, προκειμένου να μεγιστοποιείται η αποδοτικότητα αποθήκευσης ή ανάκτησης της θερμότητας. Η υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα προσφέρει επιπλέον αποθήκευση αισθητής θερμικής ενέργειας. Τέλος, πολύ σημαντικό είναι η μετάβαση φάσης να πραγματοποιείται με συνέχεια για την αποφυγή διαχωρισμού φάσεων και την επίτευξη σταθερότητας κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης και μεγάλη διάρκεια ζωής του ΥΑΦ [12,16,17].

2.2.2. Φυσικές και Χημικές ιδιότητες

Σχετικά με τις φυσικές ιδιότητες που απαιτούνται, μια σημαντική απαίτηση είναι η ελάχιστη αλλαγή όγκου κατά τη αλλαγή φάσης, καθώς και η χαμηλή πίεση ατμών στη θερμοκρασία κατά την οποία χρησιμοποιείται. Επίσης, είναι επιθυμητό το υλικό να έχει υψηλή πυκνότητα [16,17].

Η κινητική του κύκλου φόρτισης και εκφόρτισης είναι επίσης σημαντική επειδή ο ανεπαρκής ρυθμός πυρήνωσης προκαλεί υπέρ-ψύξη της υγρής φάσης, κάτι που οδηγεί σε διαχωρισμό των φάσεων. Επομένως, είναι απαραίτητο τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ΥΑΦ να παρουσιάζουν υψηλή πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλων [3,16]. Ακόμα, ο κύκλος στερεοποίησης και τήξης πρέπει να είναι εντελώς αναστρέψιμος και το υλικό να μην υποβαθμίζεται μετά από μεγάλο αριθμό κύκλων. Τέλος, το υλικό δεν πρέπει να είναι διαβρωτικό για το περιβάλλον που χρησιμοποιείται [12,16].

2.2.4. Περιβαλλοντικές και οικονομικές ιδιότητες

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ΥΑΦ πρέπει να είναι μη τοξικά, μη εύφλεκτα και μη εκρηκτικά καθώς και ανακυκλώσιμα, τόσο για λόγους ασφαλείας όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους. Από οικονομική άποψη, τα ΥΑΦ πρέπει να είναι διαθέσιμα και άφθονα στη φύση, προκειμένου να είναι δυνατές οι εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, καθώς και χαμηλού κόστους [17].

2.3. Ταξινόμηση των Υλικών Αλλαγής Φάσης

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως υλικά αλλαγής φάσης για πολλές διαφορετικές εφαρμογές λόγω των διαφορετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Για κτιριακές εφαρμογές προτιμώνται τα ΥΑΦ που βασίζονται στην μετάβαση από στερεό σε υγρό, λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν και να απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας σε ένα στενό εύρος θερμοκρασιών. Τα ΥΑΦ που αποθηκεύουν ενέργεια κατά την μετάβαση από την υγρή στην στερεή κατάσταση μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες ομάδες: οργανικά υλικά, ανόργανα υλικά και εύτηκτα μίγματα οργανικών ή/ και ανόργανων ενώσεων.

2.3.1. Οργανικά ΥΑΦ

Τα οργανικά ΥΑΦ μπορούν να είναι παραφινικά ή μη παραφινικά. Στα παραφινικά περιλαμβάνονται τα κεριά παραφίνης, που αποτελούν και τα πιο εμπορικά χρησιμοποιούμενα οργανικά ΥΑΦ για κτιριακές εφαρμογές, καθώς και η καθαρή παραφίνη. Στα μη παραφινικά οργανικά ΥΑΦ περιλαμβάνονται ενώσεις όπως λιπαρά οξέα, εστέρες λιπαρών οξέων, γλυκολικά οξέα, αλκοόλες κ.ά.

Τα παραφινικά ΥΑΦ αποτελούνται από άπολες αλυσίδες υδρογονανθράκων, ενώ τα μη παραφινικά περιέχουν ηλεκτροαρνητικά άτομα στις αλυσίδες τους [3,4]. Τα κεριά παραφίνης αποτελούνται από αλυσίδες υδρογονανθράκων που κυμαίνονται από 8 έως 15 άτομα άνθρακα. Η καθαρή παραφίνη αποτελείται από αλυσίδες μήκους 14 έως 40 ατόμων άνθρακα. Οι θερμοκές ιδιότητες ορισμένων κεριών παραφίνης και καθαρών παραφινών παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Θερμικές ιδιότητες παραφινικών οργανικών ΥΑΦ.

Υλικό	Χημικός Τύπος	Σημείο Τήξης (°C)	Ενθαλπία Τήξης (J/g)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/(m.K))	Πυκνότητα (kg/m ³)	Αναφ.
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	5.5	228	-	-	[3]
n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	10	205	-	-	[3]
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	18.0	210.0-238.0	0.2 (solid)	760.0 (liquid, 20.0 °C)	[7]
n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	19.0	240.0	0.2	776.0 (liquid, 20.0 °C)	[7]
n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	28.0	200.0-245.0	0.15 (liquid, 40.0 °C)	774.0 (liquid, 70.0 °C)	[7]
				0.36 (solid, 25.0 °C)	814.0 (solid, 20.0 °C)	
n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	32.0-33.0	222.0	0.18 (liquid, 60.0 °C)	780.0	[7]
				0.26 (solid, 19.0 °C)		
n- Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	36.0-37.0	247.	0.15 (liquid) 0.42 (solid)	-	[7]
n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	39.0-41.0	201.0	-	-	[7]
n-Docosane	C ₂₂ H ₄₆	44.0	249	-	-	[3]
n-Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	47.5	232	-	-	[3]

n-Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	50.6	255	-	-	[3]
---------------	---------------------------------	------	-----	---	---	-----

Τα μη παραφινικά ΥΑΦ μπορούν να παρασκευαστούν από βιολογικές πρώτες ύλες όπως ζωικά λίπη και φυτικά έλαια όπως βόειο κρέας, μαργαρίνη, λάδι καρύδας, καστορέλαιο κ.λπ. Αυτά τα υλικά εμφανίζουν μεγαλύτερη βιωσιμότητα, καθώς είναι βιοδιασπώμενα, μη τοξικά και λιγότερο εύφλεκτα. Από την άλλη πλευρά, τα κύρια μειονεκτήματά τους είναι ότι είναι περισσότερο διαβρωτικά από τα παραφινικά και έχουν υψηλότερο κόστος [16,18]. Ορισμένα μη παραφινικά ΥΑΦ παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Θερμικές Ιδιότητες μη παραφινικών οργανικών ΥΑΦ.

	Υλικό	Σημείο Τήξης (°C)	Ενθαλπία Τήξης (J/g)	Αναφ.
Λιπαρά Οξέα	Καπριλικό Οξύ	30.2	142.7	[10]
		32	152.7	[11]
	Λαυρινικό Οξύ	43.05	172.3	[11]
	Μυριστικό Οξύ	51.80	178.14	[15]
	Παλμιτικό Οξύ	60.42	233.24	[15]
	Στεαρικό Οξύ	54.29	188.28	[11]
Εστέρες Λιπαρών Οξέων	Στεατικό Βουτύλιο	19	140	[11]
	Παλμιτικό Προπόυλιο	19	186	[15]
	Παλμιτικό Μεθύλιο	29	205	[3]
	Εικοζανικό Μεθύλιο	45	230	[3]
	Μπεχενικό Μεθύλιο	52	234	[3]
Αλκοόλες	1-Δωδεκανόλη	26	200	[15]
	Φαινόλη	41	120	[3]
	Κετυλική Αλκοόλη	49.3	141	[3]
Πολυ-αιθυλενογλυκόλες (PEG)	PEG 400	3.2	91.4	[15]
	PEG 600	22.2	108.4	[14]
	PEG800	25.39	133.6	[11]
	PEG 1000	34.89	143.62	[15]
	PEG 2000	52.63	180.70	[15]
	PEG 4000	48.95	183.10	[15]

Τα οργανικά ΥΑΦ παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα. Πρώτα απ' όλα, η θερμοκρασία αλλαγής φάσης αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα, παρέχοντας διαθεσιμότητα σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών για διαφορετικές εφαρμογές. Όσον αφορά τις χημικές τους ιδιότητες, επίσης παρουσιάζουν πλεονέκτημα, καθώς είναι χημικά αδρανείς ενώσεις και δεν διαβρώνονται. Επιπλέον, εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα στο εύρος θερμοκρασίας που απαιτείται κι επομένως, δεν παρουσιάζονται προβλήματα λόγω αποικοδόμησής τους κατά τη χρήση τους. Ακόμα, η διαδικασία τήξης πραγματοποιείται επανειλημμένα χωρίς διαχωρισμό φάσης, εμφανίζουν καλές ιδιότητες πυρήνωσης, περιορισμένη υποψύξη της υγρής

φάσης και ελάχιστη διακύμανση του όγκου. Τέλος, είναι συμβατά με τα περισσότερα δομικά υλικά, μπορούν να ανακυκλωθούν και το κόστος τους είναι σχετικά χαμηλό. [3,4].

Από την άλλη πλευρά, τα οργανικά ΥΑΦ παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα που βασίζονται κυρίως στη χαμηλή χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας, τη χαμηλή πυκνότητα, τη χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή αναφλεξιμότητα τους [16,18].

2.3.2. Ανόργανα Υλικά Αλλαγής Φάσης

Υπάρχουν δύο είδη ανόργανων ενώσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ΥΑΦ, τα ένυδρα άλατα και τα μέταλλα. Τα ένυδρα άλατα έχουν μελετηθεί πάρα πολύ για τη χρήση τους ως ΥΑΦ. Ο γενικός τύπος τους είναι $AB \cdot nH_2O$, και η αλλαγή φάσης είναι στην πραγματικότητα η αντίδραση αφυδάτωσης τους. Όσον αφορά την κατηγορία των μετάλλων, αυτή περιλαμβάνει μέταλλα με χαμηλά σημεία τήξης (εύτηκτα), τα οποία όμως δεν έχουν μελετηθεί ακόμη εκτενώς ως ΥΑΦ [3].

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των ανόργανων ΥΑΦ είναι η υψηλή θερμική αγωγιμότητα και η υψηλή ενεργειακή απόδοση (υψηλή ενθαλπία). Ακόμα, στα πλεονεκτήματα συμπεριλαμβάνεται ότι δεν μεταβάλλεται ο όγκος τους κατά την αλλαγή φάσης και ότι δεν είναι εύφλεκτα [16].

Το κύριο μειονέκτημα των ανόργανων ΥΑΦ είναι η ασυνεχής τήξη που οδηγεί σε διαχωρισμό φάσεων και κατ' επέκταση σε μειωμένη απόδοση μετά από κάθε κύκλο φόρτισης και εκφόρτισης. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι οι κακές ιδιότητες πυρήνωσης που οδηγούν σε υπερψύξη της υγρής φάσης πριν από την κρυστάλλωση. Επίσης, τα ανόργανα ΥΑΦ είναι πολύ διαβρωτικά, σε ορισμένες περιπτώσεις τοξικά, παρουσιάζουν περιορισμένη συμβατότητα με δομικά υλικά και έχουν υψηλό κόστος [16,18].

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τόσο για οργανικά όσο και για ανόργανα ΥΑΦ συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των οργανικών και των ανόργανων ΥΑΦ.

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Οργανικά ΥΑΦ	➤ Ευρύ εύρος θερμοκρασίας αλλαγής φάσης	
	➤ Θερμικά σταθερό	
	➤ Χημικά αδρανές	
	➤ Δεν διαβρώνεται	
	➤ Συνεχής διαδικασία τήξης - χωρίς διαχωρισμό φάσεων	➤ Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα
	➤ Υψηλή τιμή λανθάνουσας θερμότητας	➤ Χαμηλή πυκνότητα
	➤ Υψηλή ικανότητα πυρήνωσης	➤ Υψηλή αναφλεξιμότητα
	➤ Περιορισμένη υποψύξη υγρής φάσης	
	➤ Ελάχιστη διακύμανση όγκου κατά την αλλαγή φάσης	
	➤ Συμβατό με τα περισσότερα δομικά υλικά	
	➤ Ανακυκλώσιμο	

Ανόργανα ΥΑΦ	> Χαμηλό κόστος	> Ασυνεχής τήξη - διαχωρισμός φάσεων
	> Υψηλή θερμική αγωγιμότητα	> Περιορισμένη ικανότητα πυρήνωση
	> Υψηλή ενεργειακή απόδοση (υψηλή ενθαλπία)	> Υπέψυξη της υγρής φάσης
	> Χαμηλή διακύμανση όγκου κατά την αλλαγή φάσης	> Διάβρωση
	> Μη αναφλέξιμο	> Τοξικότητα
		> Περιορισμένη συμβατότητα με δομικά υλικά
		> Υψηλό κόστος

2.3.3. Ευτηκτικά μίγματα

Ευτηκτικά μίγματα προκύπτουν από την ανάμιξη δύο ή περισσότερων ΥΑΦ τα οποία μπορούν να είναι οργανικά, ανόργανα ή και τα δύο. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να κατασκευαστεί ένας αμέτρητος αριθμός ευτηκτικών μιγμάτων. Αυτό δίνει την δυνατότητα παρασκευής ΥΑΦ με τις επιθυμητές θερμικές ιδιότητες, όπως θερμοκρασία αλλαγής φάσης και λανθάνουσα θερμότητα.

Έτσι, το πιο σημαντικό πλεονέκτημα των ευτηκτικών μιγμάτων είναι η ικανότητα παραγωγής ενός υλικού με την κατάλληλη θερμοκρασία αλλαγής φάσης για την χρήση του σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Τα οργανικά ευτηκτικά μίγματα παρουσιάζουν κάποια επιπλέον πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα ανόργανα ή ανόργανα / οργανικά μίγματα. Αυτά είναι η χημική και θερμική σταθερότητα, η υψηλή ενθαλπία αλλαγής φάσης και η δυνατότητα εμποτισμού σε πορώδες υλικό στήριξης, λόγω της υψηλής χημικής συμβατότητας και της επιφανειακής τάσης.

Το κύριο μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος τους [16,19]. Οι θερμικές ιδιότητες ορισμένων ενυδατωμένων αλάτων και ευτηκτικών μιγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Θερμικές ιδιότητες ανόργανων υλικών και ευτηκτικών μιγμάτων τους, που χρησιμοποιούνται ως ΥΑΦ.

Ανόργανο Υλικό	Σημείο Τήξης (°C)	Ενθαλπία Τήξης (J/g)	Αναφ.	Ευτηκτικά Μίγματα	Σημείο Τήξης (°C)	Ενθαλπία Τήξης (J/g)	Αναφ.
CaCl ₂ ·12H ₂ O	29.8	174	3	Καπριλικό Οξύ-Παλμιτικό Οξύ	26.2	177	[10]
LiNO ₃ · H ₂ O	30.0	296	3	Καπριλικό Οξύ-Μυριστικό Οξύ	21.7	155	[10]
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	189	3	Καπριλικό Οξύ-Στεατικό Οξύ	24.7	179	[10]
	30	296	15	Καπριλικό Οξύ-Λαυρινικό Οξύ	19.2-20.3	144-150	[10]
KF·4H ₂ O	18.5	231	15		19.09	141.5	[11]
CaCl ₂ ·H ₂ O	29	190.8	15	Στεατικό Βουτύλιο-Παλμιτικό Βουτύλιο	17-20	137.8	[10]
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	32	251	15	Παλμιτικό Οξύ-	32.1	151.6	[11]

ΣτεατικόΟξύ							
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25.8	125.9	15	Καπριλικό Οξύ-Παλμιτικό Οξύ-	19.93	129.4	[10]
	25.5	148	104	ΣτεατικόΟξύ Λαυρινικό Οξύ-Μυριστικό Οξύ-ΣτεατικόΟξύ	29.29	140.9	[11]
K ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O	18.5	231	104	Καπριλικό Οξύ-1-Δωδεκανόλη	27	126.9	[10]
FeBr ₃ ·6H ₂ O	21	105	104	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O-Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	30	136	[17]
LiNO ₃ ·2H ₂ O	30	296	104	CH ₃ COONa·3H ₂ O + NH ₂ CONH ₂	30	200.5	[17]
LiBO ₂ ·8H ₂ O	25.7	289	104	CaCl ₂ + NaCl +KCl+H ₂ O	26-28	188	[17]
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29	191	104	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O-Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	32.52	226.9	[10]

2.4. Βελτίωση της θερμικής απόδοσης

Η χρήση ΥΑΦ στερεού-υγρού παρεμποδίζεται σημαντικά από ορισμένα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, όπως η διαρροή της υγρής φάσης. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα ερευνώνται νέοι τύποι ΥΑΦ, όπως ενθυλακωμένα ΥΑΦ, δηλαδή εγκλεισμένα σε κάψουλες καθώς και σταθεροποιημένα ΥΑΦ [20].

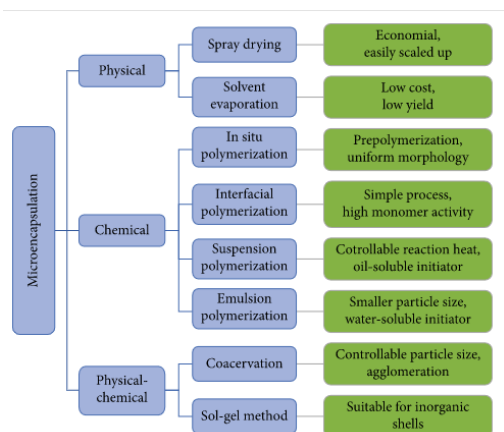
Με την ενθυλάκωση μπορούν να ξεπεραστούν τα προβλήματα διαρροής διατηρώντας το υλικό κατάλληλα προστατευμένο μέσα σε μια επικάλυψη, ένα περίβλημα ή μια μήτρα. Η ενθυλάκωση των ΥΑΦ μπορεί να επιφέρει μεγάλη βελτίωση στην σταθερότητα και της αποτελεσματικότητας της μεταφοράς θερμότητας του ΥΑΦ, καθώς και στη διευκόλυνση της χρήσης, της αποθήκευσης και της μεταφοράς του.

Η αποφυγή της αλληλεπίδρασης ΥΑΦ με το περιβάλλον, όχι μόνο αποτρέπει τη διαρροή του υλικού, αλλά προστατεύει και από την επαφή με στοιχεία του περιβάλλοντος που θα μπορούσαν να προκαλέσουν υποβάθμιση ή διάβρωση κατά τη διάρκεια των κύκλων ψύξης και θέρμανσης [2,21]. Επιπλέον, η ενθυλάκωση αυξάνει την επιφάνεια του ΥΑΦ, η οποία ενισχύει την αποτελεσματικότητα της μεταφοράς θερμότητας. Επιπλέον, η μορφή κάψουλας δίνει τη δυνατότητα ελέγχου των μεταβολών του όγκου κατά τη διάρκεια της τήξης, καθώς και τη δυνατότητα αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας με την εισαγωγή πρόσθετων, όπως νανοσωματίδια ή υλικά με βάση τον άνθρακα. Ένας ακόμη λόγος που καθιστά τα ενθυλακωμένα ΥΑΦ ιδιαίτερα ενδιαφέροντα είναι η ικανότητα εφαρμογής απευθείας σε εφαρμογές χωρίς επιπλέον συσκευές. Για παράδειγμα, η κατασκευή ενός ΥΑΦ μπορεί να είναι σε μορφές όπως σκόνες ή πάστες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως πρόσθετα σε κατασκευαστικά υλικά [21,22].

Τα ενθυλακωμένα ΥΑΦ αποτελούνται από το υλικό του πυρήνα που είναι το ΥΑΦ και το υλικό του κελύφους που μπορεί να είναι ανόργανο ή οργανικό. Το σχήμα τους μπορεί να είναι σφαιρικό, κυλινδρικό, οβάλ ή ακανόνιστο, και εξαρτάται από τα υλικά και τη διαδικασία κατασκευής. Επίσης, ένα ενθυλακωμένο σωματίδιο ή όπως αποκαλείται ένα σωματίδιο πυρήνα-κελύφους μπορεί να εμφανίζει μεγαλύτερη πολυπλοκότητα, όπως να έχει έναν ή περισσότερους πυρήνες μέσα σε ένα κέλυφος ή/και πολλαπλά κελύφη. Η ταξινόμηση των ενθυλακωμένων ΥΑΦ σχετίζεται με το μέγεθός τους. Τα ενθυλακωμένα ΥΑΦ μπορούν να χαρακτηριστούν ως μακρο-ενθυλακωμένα όταν το μέγεθός τους είναι μεγαλύτερο από 1000 μm, μικρο-

ενθυλακωμένα όταν το μέγεθός τους είναι μεταξύ 1 και 1000 μm και τέλος, νάνο-ενθυλακωμένα όταν το μέγεθός τους είναι μικρότερο από 1μm [21].

Τα ενθυλακωμένα ΥΑΦ που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον είναι τα μικρο-ενθυλακωμένα και τα νάνο-ενθυλακωμένα ΥΑΦ λόγω της υψηλότερης επιφάνειας ανά μονάδα όγκου, η οποία φαίνεται να διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας και να οδηγήσει σε καλύτερη θερμική απόδοση. Ένας άλλος λόγος είναι ότι το μικρό μέγεθος σωματιδίων είναι πιο ανθεκτικό σε μηχανική καταπόνηση [22].



Εικόνα 4: Φυσικές, χημικές και φυσικοχημικές μέθοδοι ενθυλάκωσης υλικών αλλαγής φάσης και τα βασικά πλεονεκτήματα της καθεμίας.

2.4.1.1. Μικρο-ενθυλάκωση

Τα μικρο-ενθυλακωμένα ΥΑΦ προκύπτουν από μια διαδικασία επικάλυψης του καθαρού ΥΑΦ. Σταγονίδια ή μεμονωμένα σωματίδια του ΥΑΦ επικαλύπτονται με κάποιο άλλο υλικό με σκοπό να σχηματίσουν κάψουλες μεγέθους 1-1000 μm. Το υλικό του πυρήνα μπορεί να είναι οποιοδήποτε στερεό-υγρό ΥΑΦ και το υλικό του κελύφους (δοχείο) μπορεί να είναι ένα ανόργανο ή πολυμερές υλικό. Τα ανόργανα κελύφη που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι το SiO₂ και το TiO₂ [23], ενώ τα οργανικά κελύφη που χρησιμοποιούνται είναι PMMA [24], πολυστυρένιο [25], μελαμίνη-φορμαλδεΐδη [26] και άλλες πιο περίπλοκες δομές [27].

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι μικρο-ενθυλάκωσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Εικόνα 4). Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου μικρο-ενθυλάκωσης εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών του πυρήνα και του κελύφους [22] και από το χημικό περιβάλλον για το οποίο προορίζονται να χρησιμοποιηθούν [28].

2.4.1.2. Μέθοδοι μικρο-ενθυλάκωσης

Στις φυσικές μεθόδους μικρο-ενθυλάκωσης το υλικό που δημιουργεί το κέλυφος δεν συμμετέχει σε καμία χημική αντίδραση. Το κέλυφος εφαρμόζεται μηχανικά στο υλικό πυρήνα με φυσικές διεργασίες, όπως δέσμευση λόγω προσκόλλησης, ξήρανσης κ.λπ. Υπάρχουν πολλές φυσικές μέθοδοι που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν, όπως: spray drying, vibrational nozzle, centrifugal extrusion, solvent evaporation κ.ά., αν και η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο για την μικρο-ενθυλάκωση ΥΑΦ είναι το spray drying. Τόσο ο εξοπλισμός, όσο και η τεχνολογία σε αυτήν τη μέθοδο είναι ευρέως διαθέσιμες. Επίσης, η μέθοδος μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα, με ικανοποιητικό μέσο μέγεθος μικρο-καψουλών περίπου μερικά μικρόμετρα και αποτελεσματική θερμική απόδοση. Ωστόσο, η μέθοδος παρουσιάζει μερικά μειονεκτήματά καθώς η ενθυλάκωση πραγματοποιείται σε ιδιαίτερα υψηλή θερμοκρασία, πράγμα που προκαλεί έντονη θερμική καταπόνηση, στον θάλαμο ξήρανσης παρατηρείται δημιουργία συσσωματωμάτων και τέλος, παραμένουν αρκετά μη επικαλυμμένα σωματίδια [22,29].

Στις μεθόδους φυσικής-χημικής σύνθεσης, η κάψουλα εμφανίζεται μέσω μιας φυσικής-χημικής διαδικασίας. Μια φυσική-χημική διαδικασία είναι ένας συνδυασμός φυσικών και χημικών μεθόδων. Οι φυσικές μέθοδοι περιλαμβάνουν διεργασίες όπως ψύξη, θέρμανση, διαχωρισμό φάσεων κ.λπ., ενώ οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν χημικές διεργασίες όπως συμπύκνωση, υδρόλυση, σταυροδέσιμο κ.λπ. Αυτές οι μέθοδοι συνδυάζονται ως αποτέλεσμα μικροενθυλάκωσης. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φυσικές-χημικές μέθοδοι είναι η σύνθετη τεχνική συντήρησης complex coacervation και η τεχνική λύματος-πηκτής (sol-gel).

Η σύνθετη μέθοδος συντήρησης complex coacervation είναι κατάλληλη για την κατασκευή μικρο-καψουλών με κέλυφος οργανικών υλικών όπως χιτοζάνη, αραβικό κόμμι, ζελατίνη. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στον διαχωρισμό φάσεων. Το πολυμερές του κελύφους διαλύεται σε ένα γαλάκτωμα με το ΥΑΦ (υλικό πυρήνα). Το κέλυφος σχηματίζεται γύρω από το σταγονίδιο του υλικού πυρήνα με εξάτμιση του διαλύτη. Με άλλο τρόπο, ο σχηματισμός της μικρο-κάψουλας μπορεί να αντιμετωπιστεί με ηλεκτροστατική συγχώνευση δύο διαφορετικών οργανικών πολυμερών γύρω από το σταγονίδιο και στη συνέχεια μειώνοντας τη θερμοκρασία και το pH του γαλακτώματος για να ξεκινήσει ο διαχωρισμός φάσης [30].

Από την άλλη πλευρά, η τεχνική λύματος-πηκτής (sol gel), χρησιμοποιείται για την κατασκευή ενθυλακωμένων σωματιδίων με ανόργανο πυρήνα SiO_2 , TiO_2 κ.ά. Η τεχνική sol gel περιλαμβάνει το λύμα (sol) που είναι διάλυμα της υδρολυμένης πρόδρομης ένωσης του κελύφους, και ένα γαλάκτωμα του ΥΑΦ. Όταν το διάλυμα προστίθεται στο γαλάκτωμα, ξεκινά ο πολυμερισμός της πρόδρομης ένωσης (του κελύφους) συμβαίνει στην επιφάνεια των σταγονιδίων του ΥΑΦ, παράγοντας σωματίδια με ενθυλακωμένο το ΥΑΦ [31].

Τέλος, οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν πολυμερισμούς γαλακτωμάτων, κατά τις οποίες το κέλυφος προκύπτει από τον πολυμερισμό στην επιφάνεια ενός σταγονιδίου ή διαχωριστικού του υλικού πυρήνα. Οι πιο σημαντικές μέθοδοι είναι ο πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion polymerization), ο πολυμερισμός εναιωρήματος (suspension polymerization), διεπιφανειακός πολυμερισμός (interfacial polymerization) ο πολυμερισμός πολυσυμπύκνωσης (polycondensation polymerization) και ο in situ πολυμερισμός [22,31]. Οι πολυμερισμοί εναιωρήματος και γαλακτώματος χρησιμοποιούνται ευρέως για κελύφη πολυ-μεθ-ακρυλικού οξέος (PMMA) και πολυστερολίου, ενώ ο διεπιφανειακός πολυμερισμός προτιμάται όταν το τελικό κέλυφος αποτελείται από δύο ή περισσότερα μονομερή. Σε in-situ πολυμερισμό, δεν χρησιμοποιούνται μονομερή, η πρόδρομη ένωση υδρολύεται in-situ και ξεκινά τον πολυμερισμό. Χρησιμοποιείται για τη σύνθεση οργανικών υλικών κελύφους όπως η πολυουρία-φορμαλδεΰδη και η μελαμίνη-φορμαλδεΰδη. Τέλος, ο πολυμερισμός

πολυσυμπύκνωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανόργανα κελύφη όπως το SiO₂ και συνήθως αποτελεί μέρος άλλων τεχνικών σύνθεσης όπως η τεχνική sol gel [32].

2.4.1.3. Νάνο-ενθυλάκωση

Οι πρόσφατες εξελίξεις στη νανοτεχνολογία, και συγκεκριμένα στις μεθόδους σύνθεσης των νανοσωματιδίων, επιτρέπουν την ενθυλάκωση των ΥΑΦ στην νανοκλίμακα. Τα συστήματα στη νανοκλίμακα έχουν ουσιαστικά διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα τους στην μακροκλίμακα. Τα φαινόμενα μεγέθους της νανοκλίμακας προσφέρουν εξαιρετικές ιδιότητες στα νανοενθυλακωμένα ΥΑΦ, τα οποία μπορούν να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα των υπαρχουσών εφαρμογών καθώς και να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις για νέες.

Για παράδειγμα, η νανοενθυλάκωση αποδεικνύεται ότι μειώνει δραματικά το φαινόμενο της υπέρψυξης. Επιπλέον, τα νανοενθυλακωμένα ΥΑΦ, λόγω του μεγέθους τους, είναι σε θέση να σχηματίσουν σταθερές διασπορές στα υγρά, γνωστά ως νανορευστά (nanofluids), χωρίς να αυξάνουν γρήγορα το ιξώδες τους, γεγονός που ανοίγει το δρόμο για νέες εφαρμογές. Επιπλέον, τα νανοενθυλακωμένα PCM έχουν αποδειχθεί ότι είναι πιο ανθεκτικά στην μηχανική καταπόνηση από μεγαλύτερες κάψουλες, πράγμα που είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε αρκετές εφαρμογές [22,32].

Η διάμετρος των νανοενθυλακωμένων ΥΑΦ αναμένεται να είναι μικρότερη από 1 μm, ενώ στα μικροενθυλακωμένα ΥΑΦ είναι συνήθως 5 έως 400 μm. Ως αποτέλεσμα, δεν μπορούν να υιοθετηθούν όλες οι μέθοδοι κατασκευής μικροενθυλάκωσης, που παρουσιάζονται στην προηγούμενη ενότητα, για κάψουλες ΥΑΦ στην νανοκλίμακα. Οι μέθοδοι που είναι κατάλληλες για την παραγωγή νανοκασουλών είναι κυρίως χημικές. Συγκεκριμένα, οι αποτελεσματικές τεχνικές σύνθεσης είναι πολυμερισμός γαλακτώματος, πολυμερισμός μικρο-γαλακτώματος, διεπιφανειακός πολυμερισμός, in situ πολυμερισμός και η τεχνική sol gel [22,32].

2.4.2. Σταθεροποιημένα ΥΑΦ

Τα ΥΑΦ στερεού-υγρού, όπως αναφέρεται και παραπάνω, παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα που σχετίζονται με την υγρή φάση, όπως διαρροή, αλλαγή όγκου, υπερψύξη κ.λπ. Μια προσέγγιση τροποποίησης για να ξεπεραστούν αυτά τα εμπόδια και να βελτιωθεί η απόδοση και η σταθερότητα, αποτελεί η παρασκευή σταθεροποιημένα ΥΑΦ (form-stable PCMs). Τα σταθεροποιημένα ΥΑΦ αποτελούνται από μια τριδιάστατη μήτρα ή μια πορώδη δομή, στο εσωτερικό του οποίου παγιδεύεται το ΥΑΦ. Η μήτρα ή η πορώδης δομή μπορεί να είναι στην μέγρο-, μικρο-, ή νάνο-κλίμακα[2,33].

Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας είναι ο περιορισμός της διαρροής υγρής φάσης, η ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας, ο έλεγχος της μεταβολής του όγκου κατά τη διάρκεια των κύκλων ψύξης/θέρμανσης, η μείωση της αλληλεπίδρασης των ΥΑΦ με το περιβάλλον, η αποφυγή χρήσης πρόσθετων συσκευών και η ικανότητα κατασκευής ενός συστήματος αποθήκευσης θερμικής ενέργειας με την επιθυμητή μορφή και τις επιθυμητές διαστάσεις για εύκολη εφαρμογή. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως μήτρα μπορούν να είναι πολυμερή ή ανόργανα πορώδη ορυκτά [11,34].

2.4.2.1. Σταθεροποιημένα ΥΑΦ πολυμερικής μήτρας

Στα σταθεροποιημένα ΥΑΦ πολυμερικής μήτρας, το ΥΑΦ εγκλωβίζεται μέσα σε ένα διασυνδεδεμένο πολυμερικό πλέγμα. Η σύνθεση της πολυμερικής μήτρας μπορεί να επιτευχθεί με πολλές διαφορετικές μεθόδους, παρέχοντας ποικιλία στις δομές που μπορούν να προκύψουν και ως εκ τούτου, την ικανότητα παρασκευής ενός προϊόντος με ειδικές προδιαγραφές, κατάλληλα σχεδιασμένο για την εκάστοτε εφαρμογή. Τα διασυνδεδεμένα πολυμερή, ως υποστρώματα, έχουν δείξει εξαιρετικά αποτελέσματα σχετικά με την ταχύτητα ενσωμάτωσης του πρόσθετου υλικού στο πλέγμα, που είναι πολύ σημαντική ιδιότητα [11].

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία στα πολυμερικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή τέτοιων δομών. Τα υλικά που έχουν μελετηθεί είναι πολυαιθυλένιο [35], πολυπροπυλένιο [36], πολυουρεθάνη [37], πολυμεθυλμεθακρυλικό [38], πολυβινυλοχλωρίδιο [39], στυρόλιο-βουταδιένιο-στυρόλιο συμπολυμερές [40] κ.λπ.

Για περιβαλλοντικούς λόγους, υπάρχει μεγάλη ανάγκη για μείωση της χρήσης μη ανανεώσιμων πολυμερών με βάση το πετρέλαιο. Αυτό οδήγησε στην έρευνα για λήψη και χρήση πρώτων υλών που μπορούν να ληφθούν από φυσικές πηγές, όπως είναι η βιομάζα, και είναι ανανεώσιμες, βιοαποικοδομήσιμες, φιλικές προς το περιβάλλον, βρίσκονται σε αφθονία και έχουν χαμηλό κόστος. Τέτοια υλικά είναι η κυτταρίνη, το άμυλο και διάφορα φυτικά έλαια. Πιο συγκεκριμένα, για την κατασκευή σταθεροποιημένων ΥΑΦ πολυμερικής μήτρας έχουν χρησιμοποιηθεί κυτταρίνη, αραρόζη, χιτοζάνη [41], καστορέλαιο [42] κ.λπ.

2.4.2.2. Σταθεροποιημένα ΥΑΦ ανόργανης μήτρας

Σταθεροποιημένα ΥΑΦ ανόργανης μήτρας μπορούν να κατασκευαστούν με την χρήση ανόργανων πορωδών ορυκτών υλικών όπως ο καολίνης, ο διατομίτης, ο βερμικουλίτης, ο σεπιόλιθος, ο μπεντονίτης, ο ατταπουλγίτης, η ιπτάμενη τέφρα, ο σπάλιος κ.λπ., καθώς και με υλικά όπως ο διογκωμένος γραφίτης (expanded graphite) και ο διογκωμένος περλίτη (expanded perlite). Η πορώδης δομή αυτών των υλικών τα καθιστά κατάλληλα ως μήτρα στην οποία θα ενθυλακωθούν τα ΥΑΦ. Η παρασκευή αυτών των συνθέτων ανόργανης μήτρας μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο εμπροτισμού (impregnation method), την μέθοδο ανάμειξης τήγματος (melting intercalation method) και τη μέθοδο προσρόφησης τήγματος (melting adsorption) [43].

Η χημική συμβατότητα που υπάρχει μεταξύ των ΥΑΦ και των πορωδών ανόργανων υλικών οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους και είναι κυρίως η επιφανειακή τάση, ο δεσμός υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals κ.λπ. Λόγω αυτών των αλληλεπιδράσεων, το σύνθετο εμφανίζει αυξημένη θερμική σταθερότητα και αξιοπιστία. Ο ρυθμός απορρόφησης, ο οποίος συνδέεται με την λανθάνουσα θερμική ικανότητα, είναι υψηλός στην περίπτωση φορέων διογκωμένου γραφίτη, διατομίτη και διογκωμένου περλίτη. Η θερμική αγωγιμότητα είναι ζωτικής σημασίας για την απόδοση της αποθήκευσης και απελευθέρωσης ενέργειας. Στα ορυκτά υλικά η θερμική αγωγιμότητα είναι σχετικά χαμηλή, αλλά μπορεί εύκολα να βελτιωθεί με την προσθήκη διογκωμένου γραφίτη ως πρόσθετου [43,44].

2.4.3. Ενίσχυση θερμικής αγωγιμότητας

Η θερμική αγωγιμότητα σε ένα σύστημα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της αποθήκευσης και της απελευθέρωσης της ενέργειας. Τα ΥΑΦ, ειδικά τα οργανικά, έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, γεγονός που αποτελεί βασικό μειονέκτημα τους. Η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα μειώνει το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας που σημαίνει ότι η αποθηκευμένη ενέργεια δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά, θέτοντας περιορισμούς σε πολλές εφαρμογές. Ως αποτέλεσμα, η ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας των ΥΑΦ είναι εξαιρετικά σημαντική για την ενίσχυση της απόδοσης του συστήματος [45].

Η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί για την βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας βασίζεται κυρίως στη βελτίωση που προσφέρει η ενθυλάκωση [7,46,47], στην ενίσχυση με θερμικά αγωγικά πρόσθετα όπως τα νανοσιλικά με βάση τον άνθρακα [48,49], τα μεταλλικά [50] ή ανόργανα νανοσωματίδια [51] και στην κατασκευή συνθέτων ΥΑΦ με μήτρες από υλικά υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, όπως μεταλλικοί αφροί [52], διογκωμένοι γραφίτης [53] κ.λπ. Μια άλλη προσέγγιση είναι η κατασκευή νανορευστών ΥΑΦ, τα οποία είναι διασπορές θερμικών αγωγικών νανοσωματιδίων, για παράδειγμα TiO_2 , στο υγρό ΥΑΦ [54] (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Πρόσφατες εφαρμογές μικρο/νάνο ενθυλακωμένων ΥΑΦ με ενισχυμένη θερμική αγωγιμότητα.

Υλικό πυρήνα	Υλικό κελύφους	Μέθοδος ενθυλάκωσης	Μέγεθος κάψουλας	Θερμική αγωγιμότητα του καθαρού ΥΑΦ (W/(m.K))	Θερμική αγωγιμότητα του ενθυλακωμένου ΥΑΦ (W/(m.K))	Έτος	Ανά φ.
n-Eicosane	TiO_2	Interfacialpolycondensation	► Tubular: 1-5 μm length, 50-300 nm diameter ► Octahedral: 2-4 μm ► Spherical: 0.2-4 μm	0.161	► 1.244 (tubular) ► 1.023 (octahedral) ► 0.724 (spherical)	2019	[23]
N-octadecane	Poly(styrene-co-divinylbenzene-co-acrylamide)	Miniemulsionpolymerization	-	-	-	2019	[27]
myristicacid-palmiticaciddeutectic	PMMA	Emulsionpolymerization	0.1 - 70 μm	-	-	2019	[24]
StearicAcid	SiO_2/GO	Sol-gel	2 μm	0.16	► 0.24 (SiO_2) ► 0.28 (SiO_2/GO)	2018	[49]
n-Dodecane	CNTs reinforced	In situ polymerization	-	0.14	0.297	2020	[55]
Nanoalumina-Reinforced n-Dodecane	Melamine-Formaldehyde resin				0.219		
n-Octadecane	Boron Nitride reinforced Melamine-Formaldehyde	In-situ polymerization	5-10 μm	0.14	0.11	2020	[56]
Paraffin	GrapheneOxide/Graphenenanoplatelets	Self-assembly	-	0.25	0.90	2020	[57]
StearylAlcohol	SiO_2	Sol-gel	5-12 μm	0.14	0.15	2020	[58]

MethylLaurate-based	Polyurethane	Pickeringemulsioninterfacialpolymerization	8-10 μm			2020	[59]
n-Octadecane	SiO ₂ /graphene	Miniemulsionpolymerization	256-473 nm	0.6416	1.4941	2019	[60]
n-Octadecane	Crosslinked	Miniemulsionpolymerization	> 136 nm	> 0.22	> 0.12	2020	[61]
n-Eicosane	Polystyrene		> 134 nm	> 0.18	> 0.11		
n-Octadecane	SiO ₂	Miniemulsionpolymerization	335 nm	0.15	0.38	2018	[62]
n-Eicosane-Fe ₃ O ₄	SiO ₂ /Cu	Pickeringemulsioninterfacialpolymerization	428-631 nm	0.4716	1.3926	2020	[63]

2.4.3.1. Ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας με ενθυλάκωση

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, τα οργανικά PCM έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα που δεν επιτρέπει την αποτελεσματική χρήση τους σε πολλές εφαρμογές. Η σύνθεση ενθυλακωμένων καψουλών ΥΑΦ ή σύνθετων ΥΑΦ αυξάνει τη θερμική αγωγιμότητα, καθώς και τον ρυθμό μεταφοράς της θερμικής ενέργειας λόγω της αύξησης της επιφάνειας. Το μέγεθος των καψουλών ή των πόρων μιας μήτρας αποτελούν πολύ σημαντικό παράγοντα για την τιμή της θερμικής αγωγιμότητας. Η πολύ μεγάλη μείωση του μεγέθους των καψουλών αυξάνει τη θερμική αντίσταση λόγω του υψηλού βαθμού επαφής των καψουλών, επιφέροντας μη επιθυμητό αποτέλεσμα στην ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας [47]. Ένας άλλος παράγοντας που μελετάται είναι η αναλογία υλικού κελύφους προς υλικό πυρήνα. Υψηλή αναλογία κελύφους προς πυρήνα προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας, αλλά μειώνει τον ρυθμό αποθήκευσης ενέργειας λόγω της μικρότερης ποσότητας ΥΑΦ μέσα στην κάψουλα [46]. Η βέλτιστη αναλογία κελύφους προς πυρήνα, λαμβάνοντας υπόψη τη θερμική αγωγιμότητα, τη θερμική αποθήκευση και τη μηχανική αντοχή είναι σύμφωνα με την βιβλιογραφία, περίπου 1: 3 [64].

Τα ανόργανα κελύφη όπως το SiO₂ και το CaCO₃, παρουσιάζουν σημαντικότερη βελτίωση στη θερμική αγωγιμότητα από τα οργανικά κελύφη όπως το πολυμεθυλμεθακρυλικό οξύ (PMMA), αν και έχουν μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό, μελετάται η κατασκευή καψουλών ΥΑΦ με διπλό κέλυφος: ένα πολυμερικό κέλυφος για μηχανική αντοχή κι ένα ανόργανο για ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας [46]. Επίσης, μια άλλη άποψη είναι ο σχηματισμός ενός μεταλλικού δεύτερου κελύφους, το οποίο μπορεί να βελτιώσει τη θερμική αγωγιμότητα μαζί με τα προβλήματα μηχανικής αντοχής και συσσωμάτωσης. Πρόσφατες μελέτες μικρο/νάνο-ενθυλάκωσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 και στον Πίνακα 6, αντίστοιχα.

Πίνακας 6: Πρόσφατες εφαρμογές σταθεροποιημένων ΥΑΦ.

ΥΑΦ	Μήτρα	Μέθοδος προετοιμασίας	Θερμική αγωγιμότητα καθαρού ΥΑΦ (W/(m.K))	Θερμική αγωγιμότητα ενθυλακωμένου ΥΑΦ (W/(m.K))	Έτος	Ανάφ.
PEG 10000	Graphene Aerogel/Melamine Foam	Vacuum-assisted Impregnation	0.32	1.32	2020	[63]
Dodecane	Expanded graphite	Vacuum Infiltration	0.14	2.2745	2019	[65]

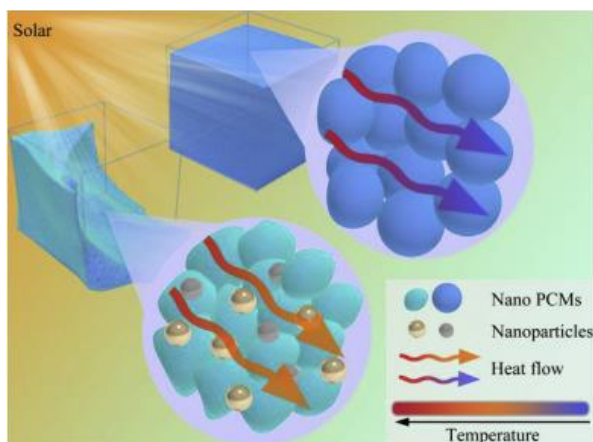
Lauric Acid	Carbonized	Vacuum	0.228	0.441	2019	[66]
Stearic Acid Eutectic	Corncob	Impregnation				
PEG 1000	Halloysite	Vacuum	0.293	0.902	2019	[67]
	Nano Tube reinforced with Ag nanoparticles	Impregnation				
Castor Oil	Polyurethane-Acrylate Oligomer	In situ polymerization	-	-	2019	[42]
<i>m</i> -Erythritol	Sepiolite and Exfoliated Graphite nanoplatelets	Vacuum Infiltration	0.372	0.756	2020	[68]
PEG 6000	Epoxy Resin porous Al ₂ O ₃ ceramic	High-temperature blending and curing	0.393	2.54	2020	[69]
Capric Acid-Palmitic Acid Eutectic	Silica Xerogel/ Exfoliated Graphite nanoplatelets	Sol-gel	0.22	0.70	2020	[70]
Lauric Acid-based	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Carbonblack/ calcium carbonate powder ➤ MWCNTs/ Calcium carbonate powder 	Dispersion of nano-incusions in sonication bath	0.042 0.033	0.268 0.024	2020	[71]
PEG 4000	Almondshell Biochar	Vacuum impregnation	0.251	0.402	2018	[72]

2.4.3.2. Ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας με προσθήκη νανοσωματιδίων

Η ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας των ΥΑΦ μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματικά με την κατασκευή σύνθετων ΥΑΦ, τα οποία αποτελούνται από το ΥΑΦ και μια διασπορά πρόσθετων υψηλής θερμικής αγωγιμότητας. Τα ΥΑΦ που ενισχύονται ως επί το πλείστον είναι οργανικά, όπως παραφίνες, λιπαρά οξέα, εστέρες λιπαρών οξέων, αλκοόλες και τα ευτηκτικά τους μίγματα. Τα πρόσθετα σωματίδια μπορεί να είναι νανοδομές με βάση τον άνθρακα [73,74], μεταλλικά νανοσωματίδια ή μη μεταλλικά νανοσωματίδια. Οι φυσικές ιδιότητες, το μέγεθος, το και το σχήμα των προσθέτων, καθώς και η ΥΑΦ-προσθέτων, είναι οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τον βαθμό βελτίωσης της θερμικής αγωγιμότητας.

Υλικά με βάση τον άνθρακα όπως ίνες άνθρακα (CF), νανοσωλήνες άνθρακα (CNT), γραφένιο, γραφίτης και όλα τα παράγωγά τους, διερευνώνται ευρέως ως πρόσθετα για την βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας, με πολύ ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Τα υλικά με βάση τον άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα απευθείας στο οργανικό ΥΑΦ, ή μπορούν να προστεθούν μέσα σε ένα σύνθετο ΥΑΦ, όπως ένα σταθεροποιημένο ΥΑΦ ή μια κάψουλα, για περαιτέρω βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας. Το μειονέκτημα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η έντονη τάση για δημιουργία συσσωματωμάτων και ως εκ τούτου παρουσιάζουν περιορισμένη ικανότητα διασποράς εντός του ΥΑΦ. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να ξεπεραστεί με επεξεργασία (CNT treatment), όπως οξείδωση ή το ντόπινγκ, που εξασθενεί τις ενδομοριακές δυνάμεις. Από την άλλη πλευρά, οι ίνες άνθρακα δείχνουν καλύτερη ικανότητα διασποράς και μπορούν να προστεθούν αποτελεσματικά χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η προσθήκη σωματιδίων γραφίτη μπορεί επίσης να επιτύχει μεγάλη βελτίωση. Τέλος, τα νανοσωματίδια γραφενίου είναι τα πιο αποτελεσματικά, λόγω της χαμηλής θερμικής αντίστασης που εμφανίζουν και της μεγάλης αναλογίας διαστάσεων [45,74].

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα για την ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια που έχουν μελετηθεί είναι νανοσωματίδια αργύρου, χαλκού, νικελίου και μαγνησίου. Όλα αυτά τα μεταλλικά πρόσθετα ενισχύουν αποτελεσματικά τη θερμική αγωγιμότητα, αλλά η πρακτική τους χρήση είναι περιορισμένη καθώς εμφανίζουν χαμηλή διασπορά λόγω υψηλής συσσωμάτωσης, χαμηλή θερμική σταθερότητα και υψηλή πυκνότητα [45,50].



Εικόνα 5: Στο σχήμα αναπαρίσταται η αυξημένη ροή θερμότητας σε υλικό ενισχυμένο με θερμικά αγωγικά νανοσωματίδια, σε σχέση με το ίδιο υλικό χωρίς την ενίσχυση.

Μη μεταλλικά νανοσωματίδια που μπορούν να προστεθούν για βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας είναι η αλούμινα (Al_2O_3), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), η τιτανία (TiO_2), η μεσοπορώδης πυριτία (mesoporous- SiO_2), το νιτρίδιο του αργιλίου (AlN), το νιτρίδιο του βορίου (BN) κ.λπ. Τα σωματίδια νάνο-αλούμινας ενισχύουν σημαντικά την θερμική αγωγιμότητα, την μεταφορά θερμικής ενέργειας και μειώνουν το

φαινόμενο της υπέρψυξης. Ωστόσο, τόσο η νάνο-αλούμινα όσο και η τιτανία, υποβαθμίζονται λόγω της χαμηλής διασποράς μέσα στο ΥΑΦ[51]. Για την αντιμετώπιση της συσσωμάτωσης έχουν καταγραφεί οι έρευνες των Samaneh Sami και Nasrin Etesami [75], οι οποίοι ρύθμισα το φαινόμενο της συσσωμάτωσης νανοσωματιδίων τιτανίας μέσα σε παραφίνη, προσθέτοντας την επιφανειοδραστική ένωση γαλακτικός στεαροϋλεστέρας (stearylactylate).

2.4.3.3. Βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας με μεταλλικούς αφρούς και διογκωμένο γραφίτη

Μια άλλη προσέγγιση για την ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας είναι η κατασκευή ενός σύνθετου υλικού που αποτελείται από το ΥΑΦ και μεταλλικό αφρό ως μήτρα. Οι μεταλλικοί αφροί που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό είναι αφρός χαλκού [76], αφρός νικελίου [77] και αφρός πορώδους γραφίτη [78]. Τα σύνθετα υλικά μπορούν να παρασκευαστούν με διήθηση υπό κενό (vacuum filtration) ή εμποτισμό κενού (vacuum impregnation). Οι δομές που προκύπτουν έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως υψηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, υψηλό πορώδες, χαμηλή πυκνότητα και υψηλή ειδική επιφάνεια. Η χαμηλή τους πυκνότητα και η υψηλή επιφάνεια τους είναι οι ιδιότητες που κάνουν τους μεταλλικούς αφρούς να επικρατούν έναντι των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η θερμική αγωγιμότητα εξαρτάται από τη διάταξη των δύο συστατικών στο σύνθετο υλικό, αναφέρεται ότι η θερμική αγωγιμότητα είναι υψηλότερη όταν το πορώδες είναι χαμηλό επειδή υπάρχουν λιγότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους και ως εκ τούτου η θερμική αντίσταση είναι χαμηλότερη. Αν και, η ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας βελτιώνεται όταν το πορώδες είναι υψηλότερο, επισημαίνεται ότι και τα δύο αυτά αποτελέσματα πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη βελτιστοποίηση του τελικού υλικού. Τα πορώδη σύνθετα αφρού γραφίτη και αφρού χαλκού παρουσιάζουν υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τα σύνθετα αφρού νικελίου [45].

Ο διογκωμένος γραφίτης (expanded graphite) είναι μια δομή που προκύπτει μέσω οξείδωσης και ξήρανσης του γραφίτη. Η δομή αυτή διαθέτει όλες τις επιθυμητές ιδιότητες που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας: χημική σταθερότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα, χαμηλή πυκνότητα και αναλογία πορώδους. Η παρασκευή σταθεροποιημένου ΥΑΦ με διογκωμένο γραφίτη μπορεί να επιτευχθεί με εμποτισμό του τηγμένου ΥΑΦ στην γραφιτική μήτρα. Η θερμική αγωγιμότητα του σύνθετου εξαρτάται από τον λόγο μάζας, την πυκνότητα ενθυλάκωσης, την επιφάνεια και το πάχος του διογκωμένου γραφίτη. Το υψηλό κλάσμα μάζας και η πυκνότητα ενθυλάκωσης οδηγούν σε υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα [45,79,80].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ

Τα ΥΑΦ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την θερμοκρασιακή ρύθμιση σε μια σειρά από εφαρμογές, όπως για την προστασία ηλεκτρικών μηχανών και ηλεκτρονικών διατάξεων, για την κατασκευή ψυγείων και καταψυκτών που χρησιμοποιούν λιγότερη ενέργεια, για την δημιουργία υφασμάτων υψηλών επιδόσεων που είναι κατάλληλα για πολύ υψηλές ή πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε δοχεία μεταφοράς προκειμένου να διατηρούν την επιθυμητή θερμοκρασία για μεγάλα διαστήματα, όπως δοχεία για τρόφιμα, φάρμακα, για την μεταφορά αίματος ή οργάνων για μεταμόσχευση. Τέλος, έχουν μελετηθεί εκτενώς για την χρήση τους σε κατασκευαστικά υλικά, με σκοπό να συμβάλλουν στην θερμοκρασιακή ρύθμιση μειώνοντας τα κόστη θέρμανσης και ψύξης.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η σύνθεση ενός μικρο-ενθλακωμένων ΥΑΦ για χρήση σε κτιριακές εφαρμογές, που είναι και ο τομέας για τον οποίο έχει γίνει ο μεγαλύτερος όγκος έρευνας. Η χρήση των ΥΑΦ στον κτιριακό τομέα για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας είναι μια βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον λύση που σίγουρα μπορεί να μειώσει την απαιτούμενη κατανάλωση ενέργειας για την θερμοκρασιακή ρύθμιση εντός του κτιρίου. Τα συστήματα θερμικής ενέργειας που χρησιμοποιούν ΥΑΦ χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: ενεργά και παθητικά συστήματα [14,81].

3.1. Ενεργά συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας

Τα ενεργά συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας που βασίζονται σε ΥΑΦ, απαιτούν μηχανικό εξοπλισμό ή πηγή πρόσθετης ενέργειας για τη λειτουργία τους, για παράδειγμα ηλεκτρική ενέργεια σε αντλίες ή ανεμιστήρες. Αυτά τα συστήματα είναι καταλληλότερα για περιπτώσεις όπου υπάρχει ανάγκη για μεγαλύτερη απόδοση μεταφοράς θερμότητας ή καλύτερο έλεγχο της εφαρμογής [64]. Τα ενεργά συστήματα θερμικής αποθήκευσης με ΥΑΦ περιλαμβάνουν συστήματα που βρίσκονται εντός του κελύφους του κτιρίου για συστήματα θέρμανσης, εξαερισμού και κλιματισμού που παρεμβάλλονται στη δομή του κτιρίου και λειτουργούν μέσω διανομής αέρα ή νερού, καθώς και συστήματα που βρίσκονται έξω από το κτιριακό κέλυφος, όπως δοχεία αποθήκευσης για ζεστό νερό οικιακής χρήσης κ.λπ. [81,82].

3.2. Παθητικά συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας

Τα συστήματα παθητικής εφαρμογής ΥΑΦ εκμεταλλεύονται τις φυσικά διαθέσιμες πηγές ενέργειας μαζί με τον αρχιτεκτονικό σχεδιασμό των δομικών στοιχείων για την ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων της λειτουργίας του κτιρίου. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των συστημάτων είναι ότι δεν υπάρχει καμία απαίτηση για μηχανικό εξοπλισμό ή πρόσθετη ενέργεια, λόγω του γεγονότος ότι η θερμότητα φορτίζεται ή εκφορτίζεται μόνο λόγω διακυμάνσεων της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Τα συστήματα παθητικής εφαρμογής ΥΑΦ στον τομέα των κτιρίων μπορούν να ταξινομηθούν σε συστήματα που έχουν ενσωματωθεί στα δομικά υλικά, όπως υλικά για τους τοίχους, το δάπεδο, την οροφή κ.λπ., και σε συστήματα που τοποθετούνται πρόσθετα στο κτιριακό κέλυφος, όπως περσίδες, ψευδοροφές κ.λπ. [16].

3.3. Εισαγωγή ΥΑΦ σε δομικά υλικά

Η πιο γενική και αποτελεσματική λύση για την οικοδόμηση εξοικονόμησης ενέργειας είναι η ενσωμάτωση PCM σε κατασκευαστικά υλικά που εφαρμόζονται είτε στην εσωτερική είτε στην εξωτερική επιφάνεια των τοίχων. Τα PCM μπορούν να ενσωματωθούν σε κονιάματα, γυψοσανίδες, τσιμεντόλιθους, τούβλα και πάνελ.

3.3.1. Σοβάδες

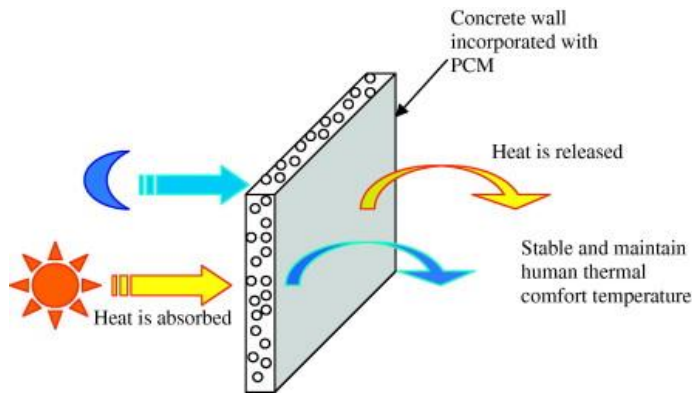
Οι σοβάδες κονιαμάτων έχουν διερευνηθεί διεξοδικά, λόγω της ευρείας χρήσης τους ως υλικά επίστρωσης για τις περισσότερες από τις οικοδομικές επιφάνειες, το χαμηλό κόστος τους, καθώς και της δυνατότητας που προσφέρουν σε ποικιλία συνθέσεων. Υπάρχουν διαφορετικά είδη κονιαμάτων, που εξαρτώνται από το συνδετικό υλικό, όπως γύψος, ασβέστης και τσιμεντοκονία [16]. Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε σχετικά με την ενσωμάτωση PCM σε κονιάματα και σοβάδες αφορά κυρίως σε ενθυλακωμένα ΥΑΦ, καθώς έχουν αξιοσημείωτα αποτελέσματα για την αποθήκευση ενέργειας, ωστόσο συνεπάγονται υψηλό κόστος. Μη ενθυλακωμένα ΥΑΦ που ενσωματώνονται στο κονίαμα δεν προκαλούν σημαντική βελτίωση στις ιδιότητες του κονιάματος[84]. Επιπλέον, η προσθήκη των προσθέτων ΥΑΦ πρέπει να πραγματοποιείται εντός κάποιων ορίων ούτως ώστε να μην υποβαθμίζονται οι μηχανικές ιδιότητες του δομικού υλικού[85,86,87].

3.3.2. Γυψοσανίδες

Ένα άλλο κατασκευαστικό στοιχείο που μπορεί να αξιοποιηθεί για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας είναι οι γυψοσανίδες. Η εφαρμογή της τεχνολογίας ΥΑΦ σε γυψοσανίδες μελετάται από το 1990 επειδή οι γυψοσανίδες είναι χαμηλού κόστους και χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές κατασκευαστικές εφαρμογές. Η προσθήκη ΥΑΦ προκαλεί μείωση της αντοχής σε θλίψη και κάμψη, καθώς το πορώδες του γύψου αυξάνεται. Όσο αφορά τις θερμικές ιδιότητες, η θερμική αγωγιμότητα είναι ανάλογη της ποσότητας ΥΑΦ που προστίθεται[73,88,89].

3.3.3. Τσιμέντο

Μια άλλη τεχνολογία που έχει διερευνηθεί είναι η ενσωμάτωση ΥΑΦ σε δομικά στοιχεία όπως τσιμεντόλιθους και τούβλα. Μελέτες δείχνουν ότι η προσθήκη ΥΑΦ σε τσιμέντο Πόρτλαντ και σκυρόδεμα γεωπολυμερούς μπορεί να επιφέρει βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 11% και 15% αντίστοιχα. Ωστόσο και πάλι προκύπτει το ζήτημα της μείωσης των μηχανικών ιδιοτήτων και κυρίως της θλιπτικής ικανότητας αναλογικά με την προσθήκη ΥΑΦ[90].



Εικόνα 6: Στο σχήμα αναπαρίσταται ο μηχανισμός απορρόφησης και απελευθέρωσης την θερμικής ενέργειας ενός δομικού στοιχείου στο οποίο έχουν ενσωματωθεί υλικά αλλαγής φάσης.

3.3.4. Εφαρμογές δαπέδου

Το δαπέδου είναι ακόμα ένα δομικό στοιχείο στο οποίο μπορεί να εφαρμοστεί η τεχνολογία ΥΑΦ για εξοικονόμηση ενέργειας μέσω της θερμοκρασιακής ρύθμισης. Υπάρχουν ποικίλες εφαρμογές που έχουν διερευνηθεί για τεχνολογίες δαπέδου. Η προσθήκη του ΥΑΦ στην κατασκευή μπορεί να γίνει είτε με την προσθήκη ενός στρώματος ΥΑΦ [91,92] ή με την προσθήκη πολλών στρώσεων διαφορετικών τύπων ΥΑΦ [93,94]. Επίσης, μια άλλη προσέγγιση είναι η δημιουργία πάνελ δαπέδου με τριχοειδές δίκτυο για κυκλοφορία των ΥΑΦ [95] ή η χρήση ΥΑΦ μαζί με ένα ηλεκτρικό σύστημα για τη μείωση της απαιτούμενης κατανάλωσης ενέργειας [96]. Τέλος, τα PCM μπορούν επίσης να ενσωματωθούν στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή, όπως το σκυρόδεμα [90].

3.3.5. Εφαρμογές οροφής

Η ανάπτυξη συστημάτων με βάση την τεχνολογία ΥΑΦ για εφαρμογές οροφής αποτελεί επίσης πεδίο έρευνας. Υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις για εφαρμογές ΥΑΦ σε οροφές, όπως η εισαγωγή πάνελ από ΥΑΦ στο εσωτερικό της κατασκευής της οροφής [97,98], και η δημιουργία πάνελ με τριχοειδές δίκτυο για την κυκλοφορία ΥΑΦ το οποίο εισάγεται στο εσωτερικό της κατασκευής της οροφής [99].

3.3.6. Εφαρμογές με παράθυρα και τζάμια

Ο μοντέρνος σχεδιασμός των κτιρίων περιλαμβάνει μεγάλους χώρους με τζάμια, όπως παράθυρα, γυάλινες προσόψεις και μερικές φορές γυάλινες οροφές, καθώς επιτρέπουν την είσοδο του φυσικού φωτός. Τα γυάλινα υλικά έχουν πολύ χαμηλή θερμική απόδοση που οδηγεί σε αυξημένη κατανάλωση ενέργειας του κτιρίου. Αυτό δείχνει την αναγκαιότητα επέκτασης των τεχνολογιών ΥΑΦ και σε υαλώδη υλικά. Το βασικό στοιχείο στις εφαρμογές αυτές είναι η διατήρηση των οπτικών ιδιοτήτων των γυάλινων υλικών [100-103].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Σύνθεση

4.1.1. Τεχνική Λύματος-Πηκτής (sol-gel)

Η μέθοδος sol gel αποτελεί μία χημική μέθοδο χαμηλής θερμοκρασιακής σύνθεσης κεραμικών και γυαλιών που περιέχουν ένα ή περισσότερα χημικά στοιχεία. Η μέθοδος παρουσιάζει έναν αρκετά μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων, που την κατατάσσουν σε μία από τις κυριότερες συνθετικές τεχνικές για την παραγωγή νανοσωματιδίων και μεσοπορώδων δομών. Βασικά πλεονεκτήματα αποτελούν οι χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες παραγωγής, τα υψηλά επίπεδα καθαρότητάς των προϊόντων, ο επιτυχής έλεγχος των προσμίξεων, η δυνατότητα παραγωγής πολύπλοκων προϊόντων, καθώς και το γεγονός ότι η διαδικασία είναι φιλική προς το περιβάλλον και καθόλου κοστοβόρα.

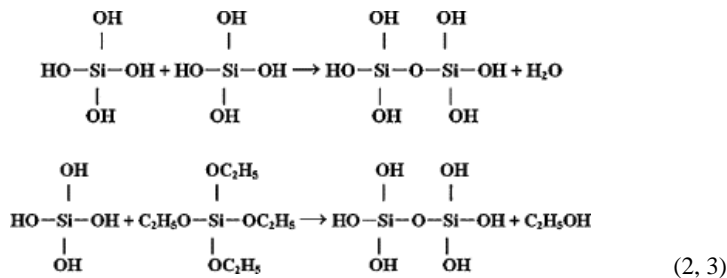
Η μέθοδος sol gel περιλαμβάνει ένα κολλοειδές (sol) και μια γέλη (gel). Το κολλοειδές είναι ένα ετερογενές σύστημα που αποτελείται από τα μονομερή μόρια διασπαρμένα μέσα σε ένα μέσο, δηλαδή ένα εναιώρημα του μονομερούς. Τόσο το μέσο διασποράς, όσο και η διασπαρμένη φάση μπορούν να είναι στην στερεή, στην υγρή ή στην αέρια φάση. Ένα εναιώρημα υγρών σωματιδίων σε ένα υγρό μέσο ονομάζεται γαλάκτωμα, ενώ ένα εναιώρημα σωματιδίων σε ένα αέριο (θύσανο αν τα σωματίδια είναι στερεά, ή νέφος αν τα σωματίδια είναι υγρά), ονομάζεται αερόλυμα. Η διασπαρμένη φάση έχει διάσταση τουλάχιστον προς μία διεύθυνση, η οποία μπορεί να είναι από 1 nm έως και 1 μm. Το κολλοειδές πρόκειται για ένα θερμοδυναμικά ασταθές σύστημα.

Με τον όρο γέλη (gel) ορίζεται ως ένα στερεό σύστημα τριών διαστάσεων που αποτελείται από ένα διασυνδεδεμένο πολυμερικό δίκτυο μέσα στο οποίο είναι εγκλωβισμένη μία υγρή φάση. Μία γέλη είναι δυνατόν να σχηματιστεί είτε μέσω της ανάπτυξης ενός δικτύου από την διάταξη ξεχωριστών κολλοειδών σωματιδίων, είτε μέσω του σχηματισμού ενός αλληλοσυνδεδεμένου τρισδιάστατου δικτύου, με ταυτόχρονη υδρόλυση και συμπύκνωση μίας οργανομεταλλικής πρόδρομης ένωσης.

Τα στάδια που ακολουθούνται κατά την μέθοδο sol-gel είναι: α) Παρασκευή του λύματος (sol) β) δημιουργία της ηκτικής ή γελοποίηση (gelation) γ) ωρίμανση (aging). Το στάδιο της ωρίμανσης διακρίνεται στα επιμέρους στάδια: 1) πολυμερισμός, 2) σκλήρυνση, 3) μετασχηματισμός φάσης, 4) ξήρανση, 5) πυροσυσσωμάτωση. Πιο αναλυτικά, στην μέθοδο sol gel αρχικά παρασκευάζεται το λύμα (sol), αναμιγνύονται τα μονομερή σε νερό ή/και αλκοόλη με σκοπό την δημιουργία εναιωρημάτων σε κατάλληλο pH, ούτως ώστε να εμποδίζεται η ανάπτυξη συσσωματωμάτων. Στο στάδιο αυτό είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν υγρές ενώσεις αλκοξειδίων, ως πρόδρομες ενώσεις των συστατικών της γέλης. Παραδείγματος χάριν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλκοξείδια τύπου M(OR)_n, όπως είναι το Si(OR)₄, με το R να είναι -CH₃, -CH₂CH₃ ή -CH₂CH₂CH₃. Κατά το στάδιο αυτό τα αλκοξείδια υδρολύονται με την ανάμιξή τους με το νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παραπάνω αντίδραση αποτελεί την πλήρη υδρόλυση του αλκοξειδίου. Γενικά, για να περιγραφεί η διαδικασία sol-gel χρησιμοποιούνται τρεις αντιδράσεις: η υδρόλυση, η οδοντική συμπύκνωση και η αλκοολική συμπύκνωση. Οι αντιδράσεις αυτές φαίνονται παρακάτω, όπου ως αλκοξείδιο (M) χρησιμοποιείται το πυρίτιο (Si):

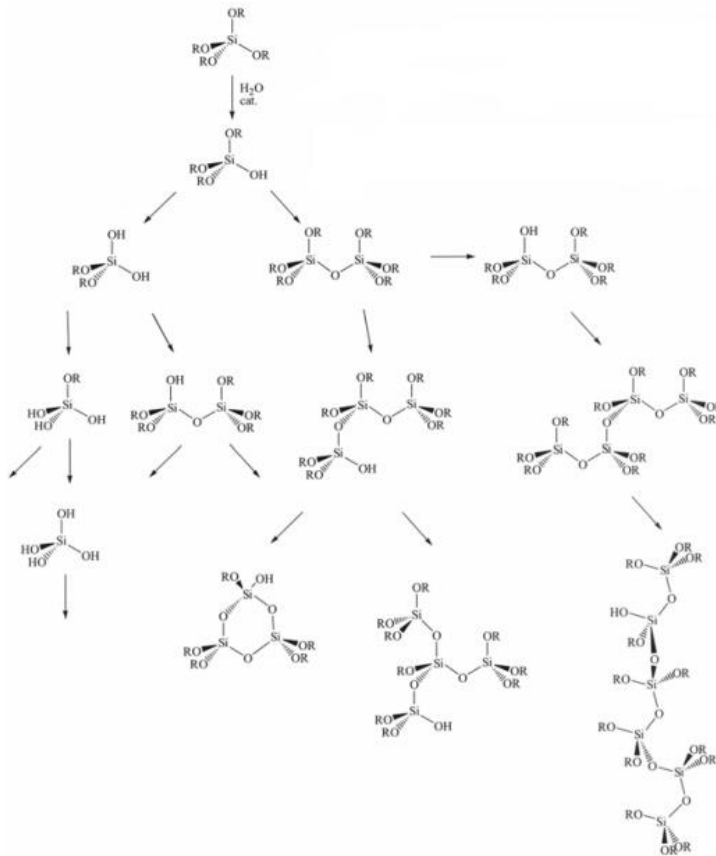


Αρχικά, κατά την υδρόλυση, μέσω της προσθήκης νερού, αντικαθίσταται μία ομάδα αλκοξειδίου (OR) με μία ομάδα υδροξυλίου (OH). Στη συνέχεια ακολουθούν οι αντιδράσεις συμπύκνωσης (νερού και αλκοόλης), από όπου παράγονται οι δεσμοί Si-O-Si και τα υποπροϊόντα νερού και αλκοόλης αντίστοιχα. Συνήθως, η αντίδραση της συμπύκνωσης ξεκινά πριν ολοκληρωθεί η αντίδραση της υδρόλυσης. Ωστόσο, παράγοντες όπως το pH, η αναλογία νερού/μεταλλικού αλκοξειδίου, και η παρουσία καταλύτη (π.χ. NH₃), μπορούν να αναγκάσουν την ολοκλήρωση της υδρόλυσης πριν να ξεκινήσει η συμπύκνωση. Ακόμα, επειδή το νερό και τα αλκοξείδια είναι μη αναμίξιμα, χρησιμοποιείται ως αμοιβαίος διαλύτης μία αλκοόλη (π.χ. αιθανόλη), έτσι ώστε να διευκολυνθεί η υδρόλυση.

Καθώς ο αριθμός των δεσμών σιλοξανίων (Si-O-Si) αυξάνεται, τα μεμονωμένα μόρια γεφυρώνονται και συσσωματώνονται από κοινού στο λύμα (Εικόνα 7). Όταν τα μόρια του λύματος συναθροιστούν, ή διαπλέκουν σε ένα δίκτυο, σχηματίζεται η γέλη. Κατά τη διαδικασία της ξήρανσης, παγιδευμένες πτητικές ουσίες (νερό, αλκοόλη κλπ.) οδηγούνται προς τα έξω και σχηματίζεται το τρισδιάστατο δίκτυο, το οποίο στη συνέχεια στενεύει, καθώς μπορεί να εμφανιστεί περαιτέρω συμπύκνωση.

Ακόμα, αξίζει να σημειωθεί ότι τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες ενός ανόργανου δικτύου που έχει συντεθεί με sol-gel συσχετίζονται με παράγοντες που επηρεάζουν το ποσοστό υδρόλυσης και συμπύκνωσης. Η σωστή ρύθμιση των παραγόντων αυτών είναι απαραίτητη καθώς διαφορετικά μπορούν να προωθηθούν οι αντιδράσεις εστεροποίησης και αποπολυμερισμού, σύμφωνα με την αντιστροφή των παραπάνω εξισώσεων. Οι παράγοντες που καθορίζουν το ποσοστό υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι η θερμοκρασία, η οποία σχετίζεται με τις σταθερές των αντιδράσεων υδρόλυσης (K_H) και συμπύκνωσης (K_C), το pH στο οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται, ο λόγος νερού/αλκοξειδίου, ο οποίος με την αύξησή του οδηγεί σε αύξηση της σταθεράς υδρόλυσης, ο τύπος του αλκοξειδίου, καθώς όσο πιο συμπαγές και παρεμποδισμένο μόριο είναι τόσο πιο αργή θα είναι η αντίδραση. Ακόμα επηρεάζει η φύση και η συγκέντρωση του καταλύτη και ο χρόνος γήρανσης και ξήρανσης.

Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά το λόγο νερού/αλκοξειδίου: όταν οι τιμές του κυμαίνονται από 0.5 έως 1.0, δείχνουν ένα γραμμικό ή ελαφριά διακλαδισμένο μόριο ή μία αλυσίδα. Αντίθετα, όταν η τιμή του είναι μεγαλύτερη από 2 ή εάν έχουν χρησιμοποιηθεί βασικοί καταλύτες, τότε τα μόρια στα διαλύματα που θα παραχθούν δεν θα έχουν τη δυνατότητα περιστροφής και θα είναι ιδιαίτερα ιξώδη.



Εικόνα 7: Οι διαφορετικές πορείες και τα προϊόντα της υδρόλυσης του αλκοξειδίου του πυριτίου.

Τέλος, στη πλειοψηφία των διαλυμάτων sol-gel, το μέταλλο M του αλκοξειδίου αντιστοιχεί σε πυρίτιο (Si) και τα προϊόντα της διαδικασίας ονομάζονται Οργανικά Τροποποιημένα Πυρίτια (ORMOSIL - Organic Modified Silicates). Ο υβριδικός οργανικός-ανόργανος χαρακτήρας των υλικών αυτών, τους προσδίδει πολύ χαρακτηριστικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα χαμηλή τιμή της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης (T_g), σκληρότητα και εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες. Τα ORMOSIL υλικά προτιμώνται λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα σε αυτές των πολυμερών και των υάλων και δεν μπορούν να παρέχονται μόνο από οργανικά πολυμερή ή γυαλιά.

4.1.2. Υλικά και αντιδραστήρια

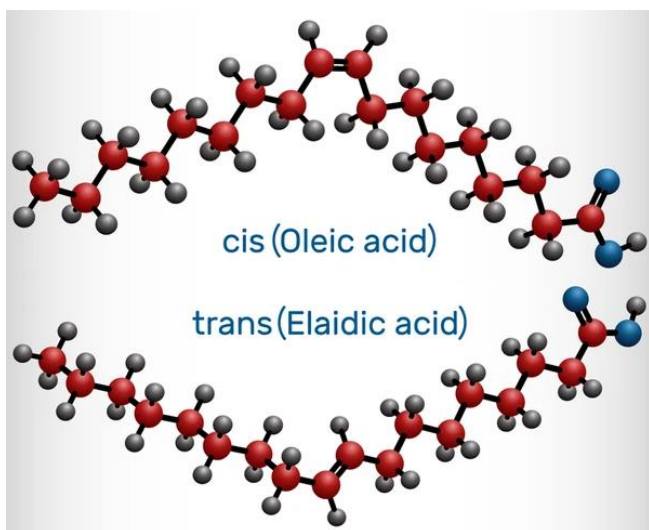
Τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των μικροσωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ και Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO είναι: Oleic acid (Ελαϊκό οξύ) Analytical grade από Fluka, Palmitic acid (Παλμυτικό οξύ) 95% από Alfa Aesar, Pluronic PE 10400 συσταδικό

συμπολυμερές (block copolymer) από Basf, Tetraethylorthosilicate–TEOS (Τέτρα-αίθοξυσιλάνιο) 98% από Acros Organics, Αιθανόλη (Ethanol) 98% από Sigma Aldrich, Προπυλο-μεθακρυλικό 3-τριμεθοξυ-σιλύλιο (3-trimethoxy-silyl propyl-methacrylate) 98% από Sigma Aldrich, Οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide - GO).

4.1.2.1. Υλικά αλλαγής φάσης: Ελαϊκό και Παλμιτικό Οξύ

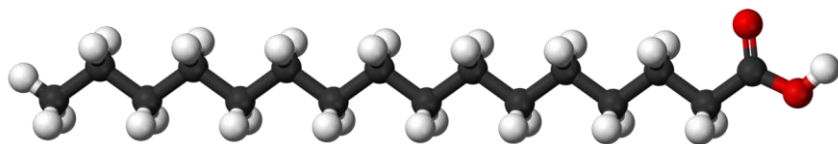
Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως ΥΑΦ είναι δύο λιπαρά οξέα: το ελαϊκό οξύ και το παλμιτικό οξύ.

Το ελαϊκό οξύ, που φαίνεται στην Εικόνα 8, είναι ένα λιπαρό οξύ που συναντάται σε πολλά ζωικά και φυτικά λίπη και έλαια. Αποτελείται από ανθρακική αλυσίδα 16 ατόμων άνθρακα με έναν διπλό δεσμό στο ένατο άτομο άνθρακα και φυσικά την καρβοξυλική ομάδα στο άκρο της αλυσίδας. Ο χημικός του τύπος είναι: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.



Εικόνα 8: Το μόριο του ελαϊκού οξέος.

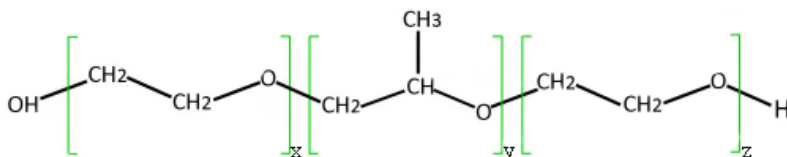
Το παλμιτικό ή δεκαεξανοϊκό οξύ, που φαίνεται στην Εικόνα 9, είναι ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ που αποτελείται από 16 άτομα άνθρακα και αποτελεί σημαντικό συστατικό του φοινικέλαιου. Ακόμα συναντάται σε ζωικά και γαλακτοκομικά προϊόντα. Ο χημικός του τύπος είναι $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$.



Εικόνα 9: Το μόριο του παλμιτικού οξέος.

4.1.2.2. Επιφανειοδραστική Ένωση: Pluronic 10400

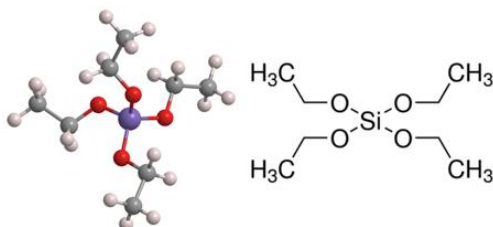
Το Pluronic PE, όπως φαίνεται στην Εικόνα 10, από χημικής άποψης αποτελεί ένα συσταδικό συμπολυμερές με κεντρική ομάδα την πολυπροπυλενογλυκόλη, διϋποκατεστημένη από ομάδες πολυαιθυλενογλυκόλης. Στην αντίδραση χρησιμοποιείται ως μη ιοντική επιφανειοδραστική ουσία. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι μόρια που αποτελούνται από ένα υδρόφιλο άκρο και μία λιπόφιλη ανθρακική αλυσίδα. Χρησιμοποιούνται στα γαλακτώματα για την σταθεροποίηση των μικκυλίων.



Εικόνα 10: Η δομική μονάδα του συσταδικού συμπολυμερούς PLURONIC PE.

4.1.2.3. Πρόδρομη ένωση SiO₂: Τέτρα-αιθοξυσιλάνιο

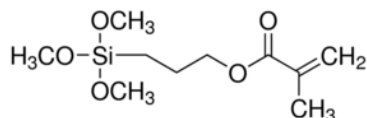
Το τέτρα-αιθοξυσιλάνιο (Tetraethylorthosilicate - TEOS) είναι μία ένωση αλκοξειδίου του πυριτίου. Αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο πυριτίου το οποίο είναι τετραϋποκατεστημένο με αιθοξυ ομάδες, σχηματίζοντας ένα τετραεδρικό μόριο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Στην αντίδραση χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση για τον σχηματισμό διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂).



Εικόνα 11: Το μόριο του τετρα-αιθοξυσιλάνιου (TEOS).

4.1.2.4. Πρότυλο-μεθακρυλικό 3-τριμεθοξυ-σιλύλιο

Το πρότυλο-μεθακρυλικό 3-τριμεθοξυ-σιλύλιο (3-trimethoxy-silyl-propyl-methacrylate) έχει την μοριακή δομή που φαίνεται στην Εικόνα 12. Το άτομο του πυριτίου είναι τριϋποκατεστημένο με μέθοξυ ομάδες και στην τέταρτη θέση είναι υποκατεστημένο με ένα μόριο μεθακρυλικού προπυλίου. Η ένωση αυτή χρησιμοποιήθηκε για την προσκόλληση του οξειδίου του γραφενίου στο κέλυφος των σωματιδίων.

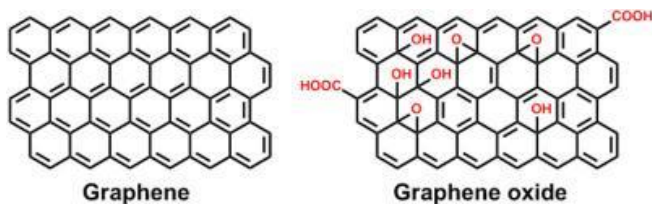


Εικόνα 12: Το μόριο του πρόπυλο-μεθακρυλικού 3-τριμεθοξυ-σιλϋλιου (3-trimethoxysilylpropylmethacrylate).

4.1.2.5. Οξείδιο του γραφενίου

Το τελευταίο υλικό που χρησιμοποιείται είναι το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO). Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα 2-D ανθρακούχο υλικό το οποίο αποτελεί παράγωγο του γραφενίου (Εικόνα 13). Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει από την εισαγωγή διαφόρων οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στην δομή του, όπως υδροξυλομάδων (-OH), καρβοξυλομάδων (-COOH), καρβονυλομάδων (-C=O) και εποξυομάδων (-C-O-C). Με την εισαγωγή των ομάδων αυτών καταστρέφεται η αρωματικότητα του γραφενίου που έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων του, καθώς και την αύξηση της υδροφιλικότητάς του [105].

Στην σύνθεση του Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO, προστίθεται στο κέλυφος των σωματιδίων για την βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητάς τους.



Εικόνα 13: Οι δομές του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου.

4.1.3. Σύνθεση Oleic acid/Palmitic acid@SiO₂ και Oleic acid/Palmitic acid@SiO₂/GO

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση μικρο-σωματιδίων πυρήνα/κέλυφους. Στην σύνθεση των Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂, το κέλυφος αποτελείται διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) και ο πυρήνας, που αποτελεί το ΥΑΦ, από ευτηκτικό μίγμα ελαϊκού και παλμιτικού οξέος. Το κέλυφος των σφαιριδίων προέκυψε με την μέθοδο sol-gel, μέσω υδρόλυσης και συμπύκνωσης πρόδρομης ένωσης πυριτικού αλκοξειδίου, συγκεκριμένα του τετρα-αιθοξυσιλανίου (Tetraethylorthosilicate ή TEOS) μέσα σε μίνι-γαλάκτωμα (100 – 1000 nm) μικκυλίων του ευτηκτικού μίγματος των λιπαρών οξέων.

Στην σύνθεση των σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία. Αφού παραλαμβάνεται το προϊόν Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂, υφίσταται επιπλέον επεξεργασία για την προσκόλληση μορίων οξειδίου του γραφενίου στο κέλυφος διοξειδίου του πυριτίου.

4.2. Χαρακτηρισμός

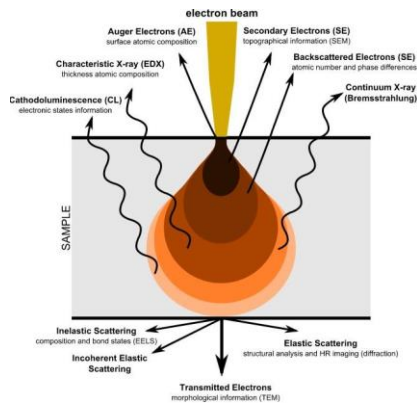
Τα προϊόντα που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με μια σειρά από μεθόδους προκειμένου να προσδιοριστούν οι ιδιότητες τους. Πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός με την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και στο μικροσκόπιο διερχόμενη δέσμης (TEM) μέσω των οποίων προσδιορίστηκε το μέγεθος και η στοιχειακή ανάλυση τους. Ακόμα, προσδιορίστηκε η χημική και κρυσταλλογραφική δομή τους με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD). Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες που είναι και το ζητούμενο για την χρήση τους ως ΥΑΦ, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για τον προσδιορισμό της χημικής σταθερότητας του υλικού, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό των θερμικών χαρακτηριστικών και της θερμικής απόδοσης και σταθερότητας σε πολλούς κύκλους ψύξης/θέρμανσης. Τέλος, για την σύγκριση της θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ των δύο προϊόντων, αυτή μετρήθηκε με την μέθοδο θερμαινόμενου δίσκου (hotdisc) σε σύνθετα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης και αξιολογήθηκε ποιοτικά συγκριτικά.

4.2.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) αποτελεί παραλλαγή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και παρέχει εικόνες υψηλής ανάλυσης. Τα σύγχρονα μικροσκόπια SEM φέρουν εξαρτήματα διάθλασης ακτίνων X και μπορούν συγχρόνως να δώσουν πληροφορίες για τη σχετική στοιχειακή ανάλυση και κρυσταλλογραφική δομή. Με το SEM μπορεί να γίνει ανάλυση δείγματος μεγέθους έως και 10nm και λιγότερο, επίσης να εντοπιστούν κρυσταλλικοί δεσμοί και να προσδιορισθεί ακόμη και το σύστημα κρυστάλλωσης δειγμάτων σε τάξη μεγέθους 1 nm. Η διακριτικότητα είναι της τάξεως των 10 nm, πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των καλύτερων οπτικών μικροσκοπίων.

Για τη λήψη εικόνας, η επιφάνεια του στερεού εξετάζεται με παλινδρομική σάρωση με μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η παλινδρομική σάρωση είναι ένας τρόπος σάρωσης παρόμοιος με αυτόν που χρησιμοποιείται στους σωλήνες καθοδικών ακτίνων ή στους δέκτες τηλεόρασης. Μια δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει μια επιφάνεια σε ευθεία γραμμή (τη διεύθυνση x), επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σάρωσης, λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας (διεύθυνση z) και αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα. Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο είδη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση x και το άλλο στη διεύθυνση y.

Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών (Εικόνα 14). Όλα αυτά τα σήματα αλλά κυρίως των δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση της δέσμης η οποία προσπίπτει στη φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση η οποία οδηγεί τη δέσμη του μικροσκοπίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι να εμφανίζεται μεγεθυμένη εικόνα στη φθορίζουσα οθόνη της επιφάνειας που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου [106,107].

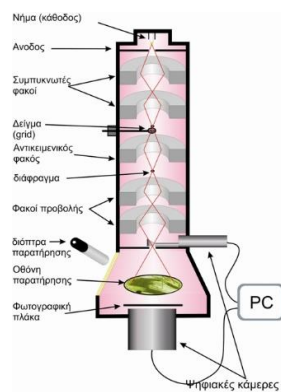


Εικόνα 14: Απεικόνιση της αλληλεπίδρασης του δείγματος και της δέσμης ηλεκτρονίων και των φαινομένων που προκύπτουν.

4.2.2. Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) παρέχει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι του SEM. Αρχικά παρέχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα της τάξης των 0.2 nm (2Å), λόγω του μικρότερου μήκους κύματος ηλεκτρονίων που εκπέμπονται, άρα και μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Επομένως, χρησιμοποιούνται και υψηλότερες τάσεις προκειμένου να επιτευχθεί το υψηλότερο μήκος κύματος, που είναι της τάξης των 200 kV. Με αυτόν τον τρόπο η δέσμη που δημιουργείται είναι πολύ μικρότερη με αποτέλεσμα να παρέχονται πιο ρεαλιστικές αναλύσεις (Εικόνα 15).

Το βασικό όμως πλεονέκτημα που παρέχει το TEM είναι η ανίχνευση του κρυσταλλικού πλέγματος. Αν το δοκίμιο έχει περιοδική δομή όπως του κρυστάλλου τότε η δέσμη μπορεί να αλληλοεπιδράσει με τη δομή αυτή με τέτοιο τρόπο ώστε να περιθλαστεί. Αυτό παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή, τη συμμετρία και τον προσανατολισμό του υλικού που μελετάται [106].

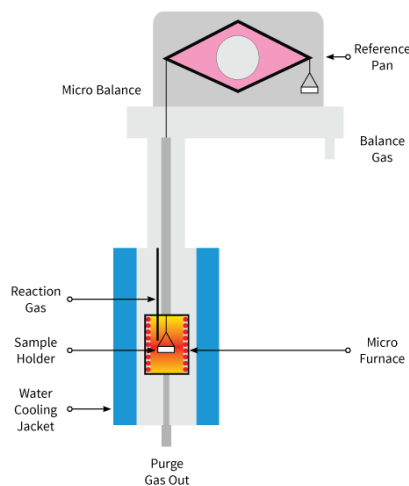


Εικόνα 15: Αναπαράσταση της διάταξης του μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης.

4.2.3. Μέθοδος Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) αποτελεί μία αναλυτική τεχνική κατά την οποία καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο). Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ονομάζεται θερμογράφημα (thermogram) ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curve).

Μία τέτοια μέτρηση δίνει πληροφορίες για χημικές και φυσικές μεταβολές του δείγματος που συμβαίνουν κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Το θερμογράφημα δίνει απευθείας πληροφορίες για τη μάζα του δείγματος που μετράται, αλλά εν συνεχεία και για ενθαλπικές αλλαγές, που μπορεί να οφείλονται σε εξάτμιση πτητικών ουσιών, σε οξειδώσεις, σε θερμική ή οξειδωτική διάσπαση της ύλης, σε ετερογενείς χημικές αντιδράσεις ή σε αλλαγή στις μαγνητικές ιδιότητες. Το όργανο αποτελείται από έναν ευαίσθητο αναλυτικό θερμοζυγό, ένα φούρνο, ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου και έναν υπολογιστή/μικροεπεξεργαστή για έλεγχο του οργάνου και για τη συλλογή και παρουσίαση των δεδομένων, όπως φαίνονται στην Εικόνα 16.



Εικόνα 16: Η διάταξη του οργάνου θερμοσταθμικής ανάλυσης.

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές της θερμοσταθμικής ανάλυσης βρίσκεται στη μελέτη των πολυμερών. Τα θερμογραφήματα παρέχουν πληροφορίες για τους μηχανισμούς αποσύνθεσης των διαφόρων πολυμερικών υλικών. Επιπλέον, τα διαγράμματα αποσύνθεσης είναι χαρακτηριστικά για κάθε είδος πολυμερούς και σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίησή τους[106,107].

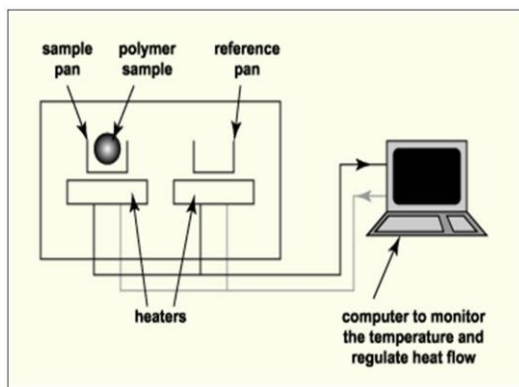
4.2.4. Μέθοδος Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται

ευρέως για τη μελέτη θερμοδυναμικών φαινομένων κατά τις μεταβάσεις φάσης ενός μεγάλου αριθμού υλικών που περιλαμβάνει πολυμερή, κεραμικά κ.ά.

Η αρχή λειτουργίας της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς της ροής θερμότητας προς ένα δοκίμιο και ενός αδρανούς υλικού αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενη θέρμανση ή/και ψύξη (Εικόνα 17).

Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό. Στη μία κυψελίδα τοποθετείται το υλικό αναφοράς ενώ στην άλλη το δοκίμιο. Κατά τη διάρκεια του πειράματος οι θερμοκρασίες του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς παραμένουν συνεχώς ίσες μεταξύ τους, καθώς και οι δύο αυξάνονται ή μειώνονται γραμμικά με τον χρόνο. Μετρείται η ισχύς που απαιτείται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του δοκιμίου ίση με την θερμοκρασία του υλικού αναφοράς. Όταν το υπό μελέτη δοκίμιο υπόκειται σε μεταβολή φάσης προσφέρεται σε αυτό περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του υλικού αναφοράς.



Εικόνα 17: Πειραματική διάταξη Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).

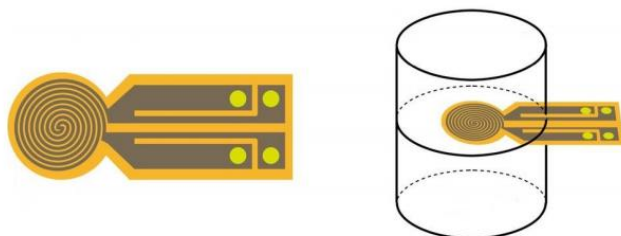
Παρατηρώντας τις διαφορές της ροής θερμότητας ανάμεσα στο δοκίμιο και το υλικό αναφοράς μπορούν να καταγραφούν τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των φάσεων, να προσδιοριστεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών, τιμές θερμοχωρητικότητας, ενθαλπίας τήξης και κρυστάλλωσης [106].

4.2.5. Θερμική Αγωγιμότητα με την μέθοδο θερμαινόμενου δίσκου (Hot Disc)

Η μέθοδος θερμαινόμενου δίσκου αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας στερεών δοκιμίων. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι παρόμοια με της μεθόδου θερμαινόμενου σύρματος, κατά την οποία καταγράφεται η αύξηση της θερμοκρασίας ενός πολύ λεπτού σύρματος εμβαπτισμένου στο μετρούμενο υλικό. Το σύρμα και το υλικό αρχικά βρίσκονται στην

ίδια θερμοκρασία και η αύξηση της θερμοκρασίας προκύπτει από την εφαρμογή τάσης σταθερού βήματος στα άκρα του σύρματος, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ως μία γραμμική πηγή θερμότητας σταθερού μεγέθους ανά μονάδα μήκους.

Αντίστοιχα και στην μέθοδο θερμαινόμενης πλάκας η πηγή θέρμανσης αποτελεί και τον αισθητήρα μέτρησης της θερμοκρασίας. Στη μέθοδο του θερμαινόμενου δίσκου ο αισθητήρας είναι επίπεδος και τοποθετείται στο μέσον δύο παρόμοιων δοκιμίων, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 18. Εφαρμόζοντας σταθερό ηλεκτρικό ρεύμα στον αισθητήρα αυτός θερμαίνεται και η θερμότητα διαχέεται μέσα στο δείγμα, αυξάνοντας τη θερμοκρασία και τη θερμική του αντίσταση. Η μεταβολή της θερμικής αντίστασης του δείγματος καταγράφεται σε σχέση με το χρόνο κι έτσι υπολογίζεται η θερμική αγωγιμότητα [108].



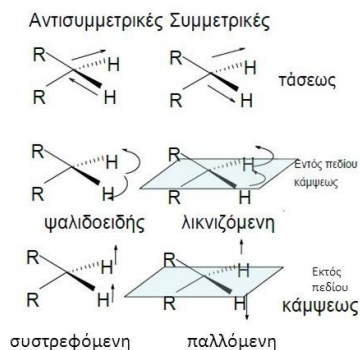
Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση του αισθητήρα (αριστερά) και της τοποθέτησης μεταξύ δύο δοκιμίων για την μέτρηση.

4.2.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Φουριέ θεωρείται μία από τις σημαντικότερες φασματοσκοπικές τεχνικές λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της δυνατότητας πιστοποίησης της χημικής δομής και της καθαρότητας μιας ουσίας.

Στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών ενώσεων με μόνιμη διπολική ροπή. Δίνονται πληροφορίες για τον προσδιορισμό της ακριβούς δομής και γεωμετρίας των χημικών ενώσεων καθώς και για τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις από δεσμούς και ομάδες.

Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί διεγέρσεις των δονητικών και περιστροφικών στάθμων των μορίων. Τα φάσματα παρουσιάζουν ταινίες απορρόφησης μικρού εύρους. Εκτός από τις δονήσεις έκτασης (ασύμμετρη και συμμετρική) και τις δονήσεις κάμψης (παλλόμενη και συστρεφόμενη) υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδοειδή κίνηση (scissoring) κ.λπ. Τα είδη δονήσεων απεικονίζονται στην Εικόνα 19 [106].



Εικόνα 19: Είδη δονήσεων των δεσμών που απορροφούν στο υπέρυθρο.

4.2.7. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών Χ (XRD)

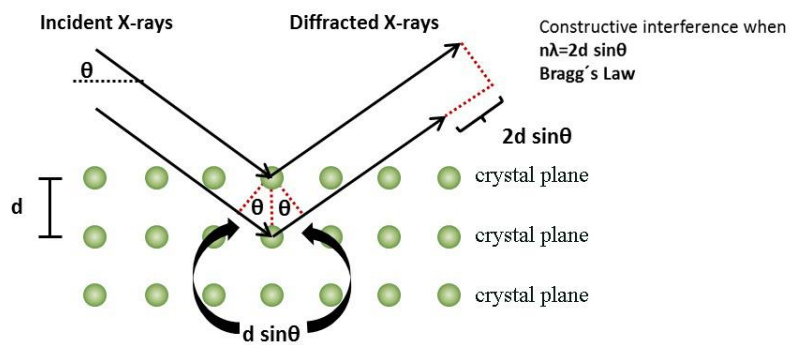
Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών Χ αποτελεί μία αναλυτική τεχνική που εκμεταλλεύεται την αλληλεπίδραση της ύλης και της ακτινοβολίας Χ, κάτω από ορισμένες συνθήκες, κάνοντας δυνατή τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής και τον χαρακτηρισμό υλικών τόσο σε ερευνητικές όσο και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Η φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών Χ μπορεί να εφαρμοσθεί είτε σε παγοκρυστάλλους είτε σε σκόνες.

Όπως και στους άλλους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας Χ και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση. Με την πρόπτωση των ακτινών πάνω στο κρυσταλλικό στερεό, μπορεί είτε οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες να μην είναι ομοφασικές (καταστρεπτική συμβολή) είτε οι ανακλώμενες δέσμες για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόπτωσης θ (γωνία Bragg) να είναι όμοιας φάσης (οπότε να συμβάλλουν με αποτέλεσμα την ενίσχυση της εξερχόμενης ακτινοβολίας). Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας. Η σχέση μεταξύ της γωνίας θ , του μήκους κύματος λ , των ακτινών Χ αλλά και της διαπλεγματικής απόστασης d , η οποία στα κρυσταλλικά στερεά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δίνεται από την εξίσωση Bragg: $n\lambda = 2d\mu\theta$ (Εικόνα 20).

Η συσκευή περιθλασιμετρίας ακτινών Χ αποτελείται από την πηγή ακτινών Χ, μια διάταξη περιορισμού της περιοχής μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωμάτορας), τον χώρο τοποθέτησης του δείγματος, έναν ανιχνευτή ή μεταλλάκτη της ακτινοβολίας, ένα γωνιόμετρο και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ καταγράφεται.

Αν και η γνώση των κρυσταλλογραφικών παραμέτρων ενός υλικού αποτελεί τον απόλυτο χαρακτηρισμό των διαφορετικών φάσεων μιας ουσίας, ωστόσο υπάρχουν περιορισμοί στη χρήση της εξαιτίας της δυσκολίας παρασκευής του μονοκρυστάλλου. Γι' αυτό το λόγο, η τεχνική η οποία χρησιμοποιείται κατά κόρον για αναλύσεις όσον αφορά τον προσδιορισμό των φάσεων ενός υλικού, είναι η περίθλαση ακτινών Χ (X ray diffraction - XRD) κόνεων. Στην πραγματικότητα, οι περισσότερες ουσίες λαμβάνονται κατά την παρασκευή τους ως μικροκρυσταλλικά στερεά, τα οποία δεν αποτελούνται από τέλειους κρυστάλλους και επομένως δε είναι δυνατό να

προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας. Ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται κάτι τέτοιο είναι απλά με τη σύγκριση των φασμάτων της περίθλασης ακτίνων X που προκύπτουν από τις διάφορες κόνεις, με δεδομένο ότι διαφορετικές φάσεις θα δώσουν διαφορετικά φάσματα [109].



Εικόνα 20: Ο νόμος του Bragg.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Σύνθεση Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ και Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO

Η σύνθεση των σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την παρακάτω πειραματική διαδικασία:

Αρχικά, στήθηκε η διάταξη του αντιδραστήρα ως εξής: χρησιμοποιήθηκε μία τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 ml με εσυρρισμένες υποδοχές. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε μανδύα πάνω σε θερμαντική πλάκα. Στον κεντρικό λαιμό τοποθετήθηκε ο μηχανικός αναδευτήρας. Οι πλαϊνοί λαιμοί παρέμειναν πωματισμένοι κατά την αντίδραση και χρησιμοποιήθηκαν μόνο για την εισαγωγή των αντιδραστηρίων.

Στη συνέχεια, προστέθηκαν στην σφαιρική φιάλη 160ml απιονισμένου νερού μαζί με 0,5 g της επιφανειοδραστικής ένωσης Pluronic PE και το διάλυμα τέθηκε σε μηχανική ανάδευση 450 rpm και θερμοκρασία 80 °C για περίπου 30 λεπτά. Στην συνέχεια παρασκευάστηκε μίγμα των λιπαρών οξέων ελαϊκό οξύ και παλμιτικό οξύ σε αναλογία 4:1 αντίστοιχα. Προστέθηκε στην φιάλη αντίδρασης ποσότητα 10ml από το μίγμα λιπαρών οξέων και το διάλυμα αφέθηκε υπό σταθερή ανάδευση και θερμοκρασία για περίπου 1 ώρα προκειμένου να σταθεροποιηθεί το γαλάκτωμα.

Σε μία πωματισμένη κωνική φιάλη θερμάνθηκαν στους 80 °C 160 ml αιθανόλης και με την βοήθεια σύριγγας παρελήφθησαν 10 ml τετρα-αιθοξυ-σιλανίου και προστέθηκαν στην αιθανόλη. Στην συνέχεια, το διάλυμα προστέθηκε στάγδην στην φιάλη αντίδρασης. Με την εισαγωγή του τετρα-αιθοξυ-σιλανίου ξεκινούν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης στην επιφάνεια των μικκυλίων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του κελύφους SiO₂. Η αντίδραση αφήνεται για 2 ώρες υπό σταθερή ανάδευση και θερμοκρασία. Όσο περνάει η ώρα το διάλυμα γίνεται ακόμα πιο λευκό και πιο ιξώδες.

Με το πέρασμα των δύο ωρών, το περιεχόμενο της σφαιρικής φιάλης μεταφέρθηκε στην φιάλη της φυγοκέντρου. Πραγματοποιήθηκαν 5 φυγοκεντρίσεις των 10 λεπτών στα 8500 rpm με απιονισμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν αντιδρόντα ή παραπροϊόντα. Το προϊόν λήφθηκε και αφέθηκε για ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου σε ξηραντήριο με Silica υπό κενό.

Σημειώνεται ότι ρυθμίζοντας τις αναλογίες επιφανειοδραστικής ένωσης και μίγματος λιπαρών οξέων, είναι εφικτό να παρασκευαστούν μικκύλια διαφορετικών διαστάσεων τα οποία στη συνέχεια δίνουν σωματίδια Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ διαφορετικού μεγέθους. Κατά τις πειραματικές μελέτες, συντέθηκαν σωματίδια Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ διαφόρων μεγεθών. Στην παρούσα εργασία όμως επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν δύο είδη μεγεθών, ένα μέγεθος που ανήκει στη ναοκλίμακα και ένα μέγεθος που ανήκει στη μικροκλίμακα (Εικόνες 21, 22).

Για την σύνθεση των σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη 250 ml προστέθηκαν 50 ml απιονισμένου νερού, 50 ml αιθανόλης, 2 g Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ και 4 ml πρότυλο-μεθακρυλικό 3-τριμεθοξυ-σιλάνιο. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε μανδύα πάνω σε θερμαντική πλάκα

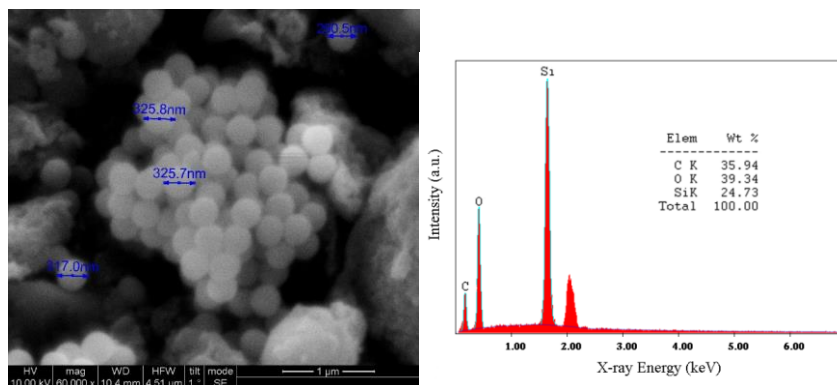
και στον λαιμό της τοποθετήθηκε ο μηχανικός αναδευτήρας. Αφέθηκε για 1 ώρα σε θερμοκρασία 80 °C και ανάδευση 350 rpm.

Στην συνέχεια παρασκευάστηκε εναιώρημα οξειδίου του γραφενίου. Το οξύ του γραφενίου λειοτριβήθηκε επαρκώς σε γουδί αχάτη και ζυγίστηκαν 0,35 g. Η ποσότητα αυτή προστέθηκε σε κωνική φιάλη με 50 ml απιονισμένο νερό και τέθηκε σε υπερήχους για 15 λεπτά. Στην συνέχεια προστέθηκαν 20ml από εναιώρημα στην αντίδραση και αφέθηκε υπό ανάδευση και θερμοκρασία για 24 ώρες. Το προϊόν παρελήφθη με φυγοκέντριση και αφέθηκε για ξήρανση σε ξηραντήριο με Silica υπό κενό.

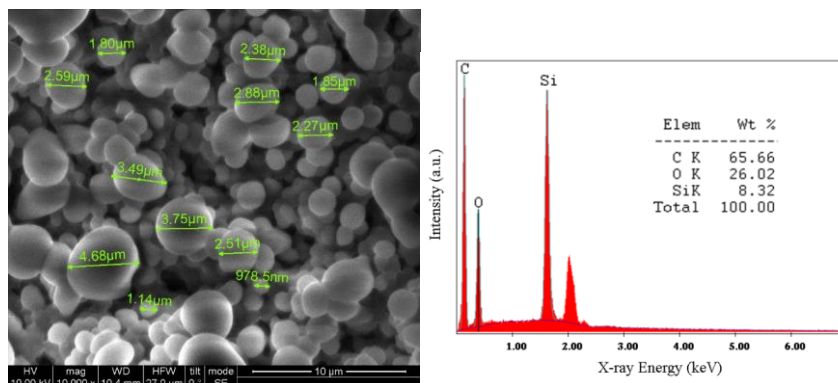
Σημειώνεται ότι επειδή το μέγεθος των GO είναι σε διαστάσεις από 500 nm έως και 1,5 μm (Εικόνα 25), για τη σύνθεση των σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν σωματίδια Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ που είχαν διαστάσεις στη μικροκλίμακα (Εικόνα 22, 23).

5.1.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Για να διαπιστωθεί η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ και Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Οι εικόνες παρελήφθησαν από ένα όργανο Hitachi Electron Microscope TM3030 συζευγμένο με ένα Ultra-High Resolution Scanning Electron Microscope (UHR-SEM) με NOVA NANOSEM 230 (FEI Company) και με ένα Energy Dispersive X-Ray Spectrophotometer (EDS) (QUANTAX 70). Οι εικόνες παρατίθενται παρακάτω (Εικόνα 21, 22).



Εικόνα 21: Εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (αριστερά) και στοιχειακή ανάλυση διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων X (δεξιά) του υλικού Oleicacid/Palmiticacid@SiO₂.

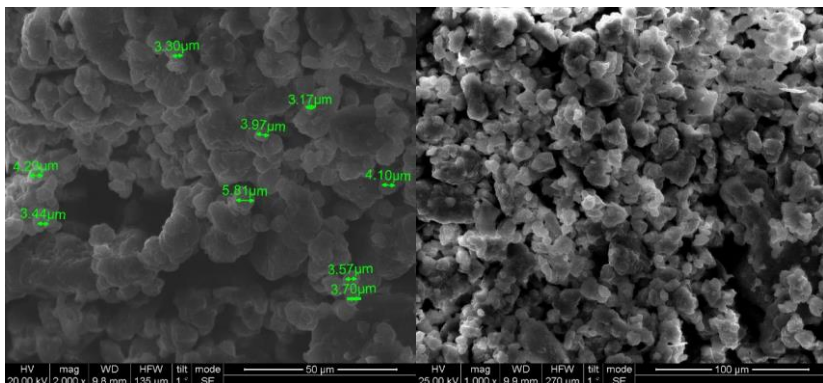


Εικόνα 22: Εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (αριστερά) και στοιχειακή ανάλυση διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων X (δεξιά) του υλικού Oleicacid/Palmiticacid@SiO₂.

Από την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορεί να επιβεβαιωθεί η σύνθεση των υλικών. Η μορφολογία των σωματιδίων είναι είτε σφαιρική με διαστάσεις στη νανοκλίμακα που κυμαίνονται από 270 nm έως 320 nm, είτε ωσειδής/ ελλειψοειδής μορφή με διαστάσεις στη μικροκλίμακα που κυμαίνονται από 970 nm έως 4,7 μm.

Από την στοιχειακή ανάλυση διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων X (Εικόνες 21 και 22) επιβεβαιώνεται αφενός ο σχηματισμός του κελύφους διοξειδίου του πυριτίου καθώς το πυρίτιο και το οξυγόνο εμφανίζονται σε υψηλό ποσοστό, και αφετέρου ότι το μίγμα των λιπαρών οξέων υπάρχει εντός του σφαιριδίου καθώς υπάρχει και το στοιχείο του άνθρακα σε υψηλό ποσοστό.

Η εικόνα 23 απεικονίζει τις φωτογραφίες ΣΕΜ για το δείγμα OleicAcid/PalmiticAcid@SiO₂/GO. Παρατηρείται ότι το υλικό έχει διαστάσεις στη μικροκλίμακα.

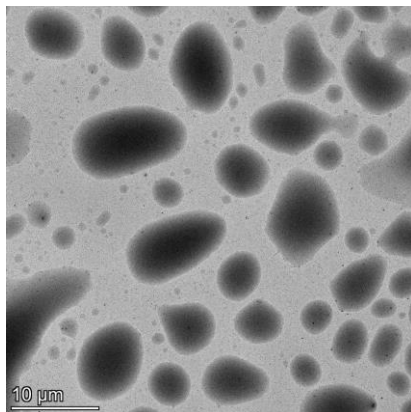


Εικόνα 23: Εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του υλικού Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO.

Η σφαιρική δομή των σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ στις εικόνες SEM δεν επιβεβαιώνεται, πιθανώς εξαιτίας της παρουσίας του οξειδίου του γραφενίου.

5.1.2. Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

Για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και του μεγέθους των σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ και Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO πραγματοποιήθηκε και παρατήρηση στο μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM). Οι εικόνες παρελήφθησαν από ένα όργανο FEI CM20, 200 kV. Οι εικόνες παρατίθενται παρακάτω (Εικόνα 24, 25, 26, 27).

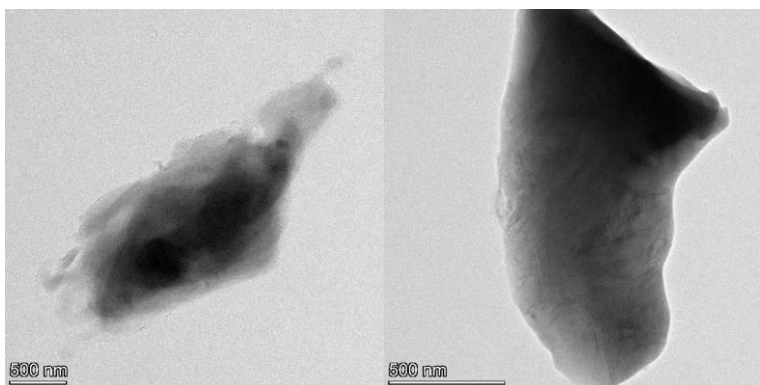


Εικόνα 24: Εικόνα από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης του υλικού Oleic acid/Palmitic acid@SiO₂.

Στην Εικόνα 24 παρατίθεται μία απεικόνιση του Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂. Τα σφαιρίδια μαύρου χρώματος είναι τα σωματίδια που έχουν συντεθεί.

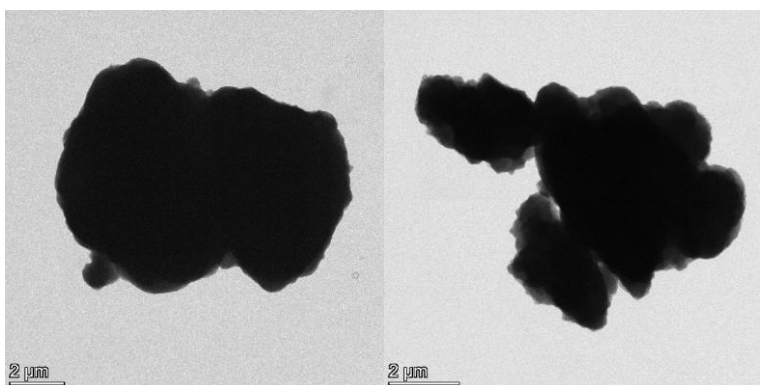
Οι διαστάσεις τους αντιστοιχούν με τις διαστάσεις που παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε για την παρατήρηση του Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO, καθώς η μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης μας δίνει την δυνατότητα παρατήρησης σε πολύ μικρές διαστάσεις κι επομένως δίνει την δυνατότητα παρατήρησης του οξειδίου του γραφενίου. Στην Εικόνα 25 απεικονίζονται οι εικόνες TEM του GO. Παρατηρείται ότι οι διαστάσεις του είναι από 500 nm έως και 1,5 μm.

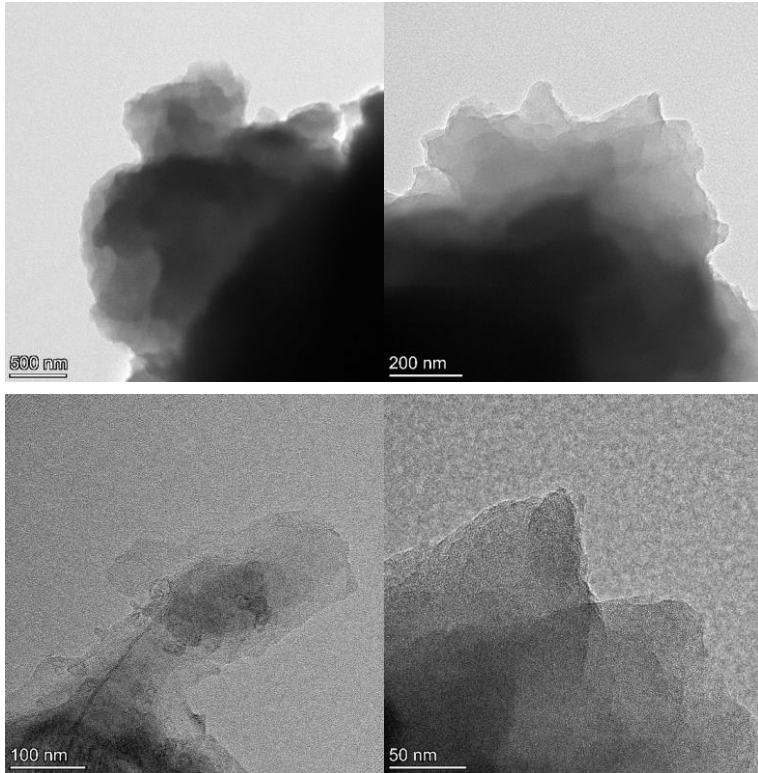


Εικόνα 25: Εικόνες από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης του υλικού GO.

Στην Εικόνα 26 παρατίθενται οι εικόνες TEM που λήφθηκαν από το δείγμα του Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO. Παρατηρείται ότι το υλικό που παρασκευάστηκε έχει διαστάσεις μικροκλίμακας από 3 μm έως και 6 μm.

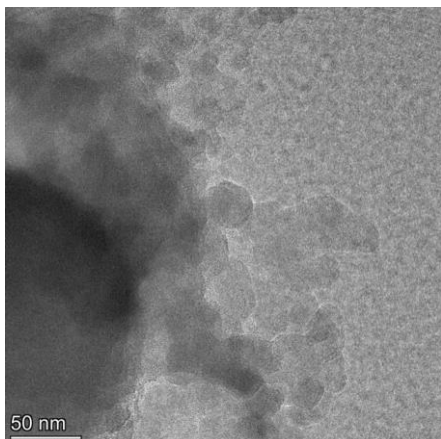


Εικόνα 266: Εικόνες από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης του υλικού Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO.



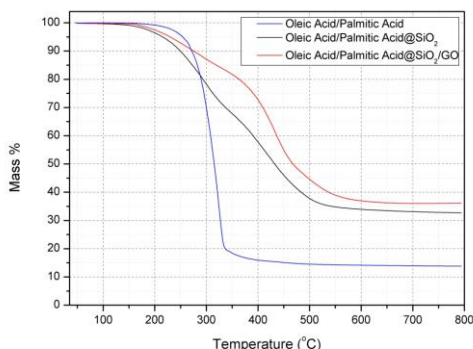
Εικόνα 27: Εικόνες από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης του υλικού OleicAcid/PalmiticAcid@SiO₂/GO

Στην Εικόνα 27 παρατίθενται εικόνες που λήφθηκαν από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης για το υλικό OleicAcid/PalmiticAcid@SiO₂/GO. Σε αυτές τις εικόνες είναι εμφανής η μικροδομή του υλικού και είναι δυνατόν να παρατηρηθεί το οξείδιο του γραφενίου όπου είναι εμφανή τα αντίστοιχα πλακίδια/ νανοφύλλα του GO (βλέπε επίσης εικόνα 26).



άλυσης (TGA)

Για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση μέσω της συσκευής STA 449 F5 Jupiter. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αζώτου σε εύρος θερμοκρασιών από 48 °C έως 795 °C, σε δείγματα μάζας περίπου 25 mg, με τη μορφή σκόνης. Ο ρυθμός θέρμανσης ρυθμίστηκε στους 15 °C/min.



Διάγραμμα 1: Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) του μίγματος λιπαρών οξέων (μπλε), των ενθυλακωμένων σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ (μαύρο) και Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO(κόκκινο).

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα TGA του μίγματος ελαϊκού και παλμιτικού οξέος, των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂ και των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂/GO. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Η καμπύλη του μίγματος των λιπαρών οξέων που φαίνεται στο Διάγραμμα 2 (μπλε) παρουσιάζει ένα διακριτό βήμα αποικοδόμησης που ξεκινάει στους 208°C και φθάνει στον μέγιστο βαθμό αποικοδόμησης περίπου στους 370°C. Το μίγμα των λιπαρών οξέων δεν αποικοδομείται πλήρως αλλά χάνει το 87,19% της αρχικής του μάζας. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στην διάσπαση των αλυσίδων του ελαϊκού και παλμιτικού οξέος και την καύση των ατόμων υδρογόνου και οξυγόνου που αυτές διαθέτουν. Έτσι, παραμένει μία ποσότητα στερεού υπολείμματος που αντιστοιχεί στο 13,81% της αρχικής μάζας του μίγματος και που αποτελείται κυρίως από άνθρακα.

Τα δείγματα των ενθυλακωμένων σωματιδίων Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ (μαύρο) και Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO(κόκκινο) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Αρχικά, δεν παρατηρείται κάποια απώλεια μάζας κάτω από τους 100 °C που θα υποδείκνυε την ύπαρξη υπολειμμάτων από διαλύτες ή υγρασία. Σε θερμοκρασία περίπου 180 °C παρατηρείται η έναρξη της απώλειας μάζας των δειγμάτων, η οποία ολοκληρώνεται περίπου στην θερμοκρασία των 550 °C. Από την βιβλιογραφία είναι γνωστό πως το διοξείδιο του πυριτίου υφίσταται καύση σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 700°C [1], επομένως η απώλεια μάζας των δύο δειγμάτων σχετίζεται με την αποικοδόμηση των συστατικών του πυρήνα των σωματιδίων, δηλαδή του ελαϊκού και παλμιτικού οξέος. Ένα ακόμα συμπέρασμα που προκύπτει από την μορφή της καμπύλης είναι πως η επικάλυψη διοξειδίου του πυριτίου παρέχει στα λιπαρά οξέα προστασία από την θερμοκρασία και επιβραδύνει την θερμική αποδόμηση τους[110,111].

Όσον αφορά τα σωματίδια Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ (μαύρο), παρατηρείται απώλεια μάζας κατά 67,31% της αρχικής μάζας, ενώ για τα σωματίδια Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO (κόκκινο) 63,87% της αρχικής μάζας. Το αποτέλεσμα αυτό είναι το αναμενόμενο καθώς το GO δεν αποικοδομείται θερμικά σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών[110,111].

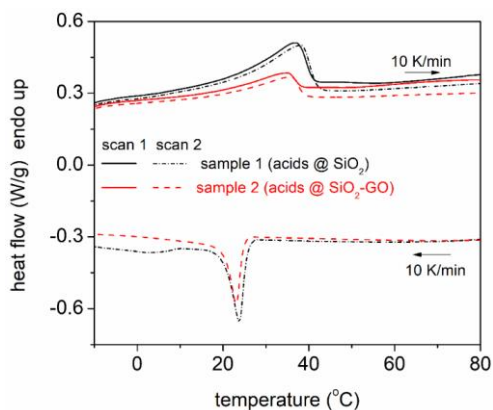
Πίνακας 7: Πίνακας αποτελεσμάτων μετρήσεων TGA.

Δείγματα	T _{max} (°C)	Απώλεια μάζας (%)	Υπόλειμμα (%)
Oleic Acid/Palmitic Acid	370	86,19	13,81
Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO ₂	560	67,31	32,69
Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO ₂ /GO	560	63,87	36,13

5.1.4. Μέθοδος Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Οι μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για την εκτίμηση των θερμικών φαινομένων, πραγματοποιήθηκε μέσω της συσκευής TAQ200 DSC (TA Instruments, USA), η οποία είναι βαθμονομημένη με Ίνδιο για την θερμοκρασία και την ενθαλπία και με Σάφπειρο για την θερμοχωρητικότητα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αζώτου υψηλής καθαρότητας (99,9995%) σε εύρος θερμοκρασιών από -15 έως 90 °C, σε δείγματα μάζας περίπου 10 mg, με τη μορφή σκόνης, στο εσωτερικό δειγματοφορέα TZero αλουμινίου. Ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης ρυθμίστηκε στα 10 K/min και πραγματοποιήθηκαν επιτυχείς διαδοχικές σαρώσεις θέρμανσης-ψύξης.

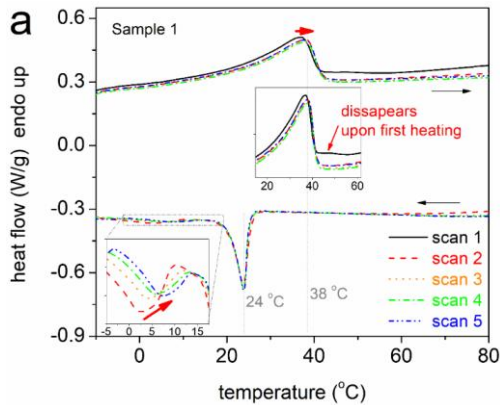
Commented [IK1]: Χριστίνα, εμπλούτισε σε παρακαλώ την ανάλυση και από αυτά που πρόσθεσε ο Κλώνος στο άρθρο.



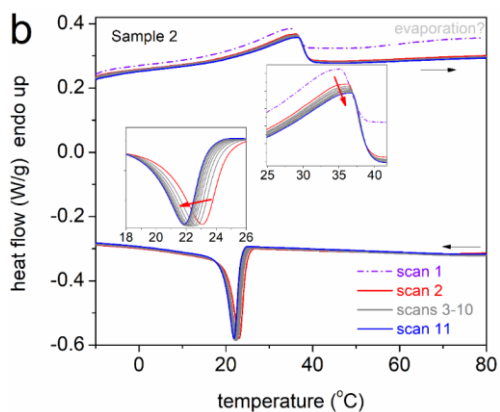
Διάγραμμα 2: Συγκριτικές καμπύλες DSC για τα δείγματα Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ (sample 1) και Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO (sample 2) για θέρμανση (scan 1) και για ψύξη/θέρμανση (scan 2).

Τα αποτελέσματα από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης δείχνουν πως το Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ (sample 1) κατά την θέρμανση εμφανίζει μέγιστη τιμή ενέργειας σε θερμοκρασία T_{endo}= 37 °C για την πρώτη σάρωση. Στην θερμοκρασία αυτή το υλικό μεταβαίνει από την στερεή κατάσταση στην υγρή απελευθερώνοντας ενέργεια ίση με ΔH_{endo,total} = 19 J/g. Κατά τη ψύξη εμφανίζει μέγιστη τιμή ενέργειας σε θερμοκρασία T_{exo}= 23.8 °C κατά την πρώτη σάρωση. Στην θερμοκρασία αυτή το υλικό μεταβαίνει από την υγρή κατάσταση στην στερεή απορροφώντας ενέργεια ίση με ΔH_{endo,total} = 14 J/g για την πρώτη σάρωση.

Το Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO (sample 2), κατά την θέρμανση εμφανίζει μέγιστη τιμή ενέργειας σε θερμοκρασία T_{endo}= 34 °C για την πρώτη σάρωση. Στην θερμοκρασία αυτή το υλικό μεταβαίνει από την στερεή κατάσταση στην υγρή απελευθερώνοντας ενέργεια ίση με ΔH_{endo,total} = 7 J/g. Κατά τη ψύξη εμφανίζει μέγιστη τιμή ενέργειας σε θερμοκρασία T_{exo}= 25 °C κατά την πρώτη σάρωση. Στην θερμοκρασία αυτή το υλικό μεταβαίνει από την υγρή κατάσταση στην στερεή απορροφώντας ενέργεια ίση με ΔH_{endo,total} = 7 J/g για την πρώτη σάρωση.



Διάγραμμα 3: Συγκριτικές καμπύλες DSC για το δείγμα Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ (sample 1) κατά τη διάρκεια διαδοχικών σαρώσεων ψύξης και θέρμανσης. Η ροή θερμότητας έχει κανονικοποιηθεί στη μάζα του δείγματος. Τα ένθετα διαγράμματα παρέχουν περαιτέρω λεπτομέρειες σχετικά με συγκεκριμένες θερμικές μεταβάσεις.



Διάγραμμα 4: Συγκριτικές καμπύλες DSC για το δείγμα Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO (sample 2) κατά τη διάρκεια διαδοχικών σαρώσεων ψύξης και θέρμανσης. Η ροή θερμότητας έχει κανονικοποιηθεί στη μάζα του δείγματος. Τα ένθετα διαγράμματα παρέχουν περαιτέρω λεπτομέρειες σχετικά με συγκεκριμένες θερμικές μεταβάσεις.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα των μετρήσεων διαφορικής θερμιδομετρίας μάζας.

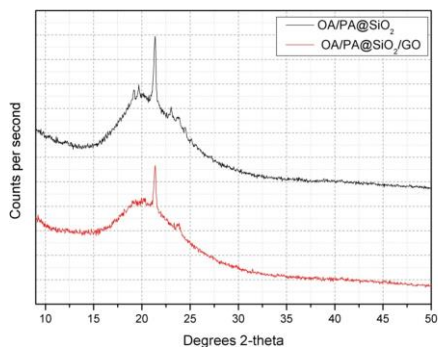
Δείγματα	Scan	$T_{exo,low}$ (°C)	$T_{exo,high}$ (°C)	$\Delta H_{exo,total}$ (J/g)(±2)	T_{endo} (°C)	$\Delta H_{endo,total}$ (J/g)(±1)
Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO ₂	1	-	-	-	37*	19
	2	3	23.8	14	38	19
	3	4	23.8	13	38	19
	4	6	23.8	12.5	38	19
	5	8	23.9	12	38	19
Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO ₂ /GO	1	-	-	-	34	7
	2	-	25	7	36	7
	11	-	22	7	37	8

* Εξαφανίζεται μετά την πρώτη μέτρηση.

Στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν διαδοχικοί κύκλοι ψύξης/ θέρμανσης προκειμένου να προσδιοριστεί η θερμική σταθερότητα τους. Στα Διαγράμματα 3 και 4, παρατίθενται συγκριτικές καμπύλες των διαδοχικών κύκλων ψύξης/ θέρμανσης για το Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ (sample 1) και το Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO (sample 2) αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 9.

Από τις καμπύλες που προέκυψαν παρατηρείται πως το Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂ (sample 1) παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα κατά τους διαδοχικούς κύκλους καθώς και τήξη και η κρυστάλλωση πραγματοποιείται στην ίδια θερμοκρασία σε όλους τους κύκλους. Αντιθέτως, οι θερμοκρασίες στο δείγμα του Oleic Acid/Palmitic Acid@SiO₂/GO (sample 2) εμφανίζουν μετατοπίσεις όσο προχωρούν οι κύκλοι.

5.1.5.Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών X (XRD)



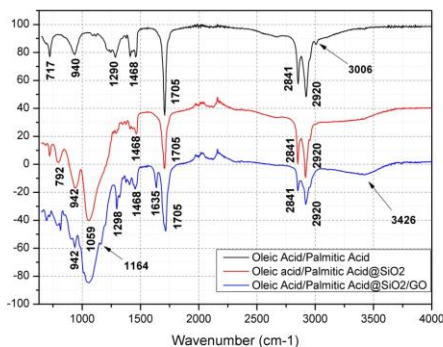
Διάγραμμα 5: Φάσματα XRD των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂ (μαύρο) και των σωματιδίων OA/PA@SiO₂/GO(κόκκινο).

Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂ και των σωματιδίων OA/PA@SiO₂/GO πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας περίθλασης ακτινών X. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ένα όργανο X Bruker D8 Advance Twin Twin, ακτινοβολίας Cu-Kα (λ=1.5418 Å). Τα φάσματα περίθλασης λήφθηκαν με ρυθμό 0,4 και 0,8 s/ βήμα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 6.

Τα φάσματα περίθλασης των OA / PA @ SiO₂ (μαύρο) και OA / PA @ SiO₂ / GO (κόκκινο) περιλαμβάνουν και τα δύο μια ευρεία κορυφή περίπου στις 2θ = 22°, η οποία είναι χαρακτηριστική για το άμορφο SiO₂[112], υποδεικνύοντας πως το κέλυφος διοξειδίου του πυριτίου έχει άμορφη δομή. Επιπλέον, και στα δύο σχήματα υπάρχει μια ισχυρή και οξεία κορυφή περίθλασης στις 2θ=21,38° και μια μικρότερη στις 2θ=23,11°. Οι δύο αυτές κορυφές αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης του ελαϊκού και του παλμιτικού οξέος [113,114].

Commented [IK2]: Χριστίνα, εμπλούτισε σε παρακαλώ την ανάλυση και από αυτά που πρόσθεσε η Αφροδίτη στο άρθρο.

5.1.6.Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR)



Διάγραμμα 6: Φάσματα FTIR του μίγματος ελαϊκού και παλμιτικού οξέων (μαύρο), των σωματιδίων OA/PA@SiO₂ (κόκκινο) και των σωματιδίων OA/PA@SiO₂/GO(μπλε).

Στο Διάγραμμα 7 δύο παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR του μίγματος ελαϊκού και παλμιτικού οξέος, των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂ και των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂/GO. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Cary 630 spectrometer (Agilent).

Στο φάσμα του μίγματος των λιπαρών οξέων (Διάγραμμα 7, μαύρο), παρατηρούνται οκτώ κορυφές στους 3006cm⁻¹, 2920cm⁻¹, 2841cm⁻¹, 1705cm⁻¹, 1468cm⁻¹, 1270cm⁻¹, 940cm⁻¹ και 717cm⁻¹. Οι έντονες κορυφές που παρατηρούνται στους 2920 cm⁻¹ και 2841 cm⁻¹ αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης (stretching vibrations) του δεσμού C-H. Η χαρακτηριστική κορυφή που εμφανίζεται στους 1705cm⁻¹ οφείλεται στην δόνηση τάσης της καρβοξυλομάδας (C = O). Η κορυφή στους 1468 cm⁻¹ αντιστοιχεί στην δόνηση παραμόρφωσης (deformation vibration) των ομάδων -CH₂ και -CH₃. Η κορυφές στους 1270 cm⁻¹ και 940cm⁻¹ αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης εντός του επιπέδου (in-plane bending vibration) του δεσμού -OH. Η κορυφή στους 717 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δόνηση αιώρησης εντός του επιπέδου (in-plane rocking vibration), του δεσμού -CH₂[115,116]. Ακόμα, η ασθενής κορυφή που εμφανίζεται στους 3006 cm⁻¹ οφείλεται στην δόνηση τάσης του δεσμού O-H [117].

Στο φάσμα των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂ (Διάγραμμα 7, κόκκινο), παρατηρούνται επίσης οκτώ κορυφές, στους 2920cm⁻¹, 2841cm⁻¹, 1705cm⁻¹, 1468cm⁻¹, 1059cm⁻¹, 942cm⁻¹, 792cm⁻¹ και 717cm⁻¹. Οι κορυφές στους 2920cm⁻¹, 2841cm⁻¹, 1705cm⁻¹, 1468cm⁻¹ και 717cm⁻¹, είναι οι ίδιες με τις κορυφές που εμφανίστηκαν στο φάσμα του μίγματος των λιπαρών οξέων. Η κορυφή στους 1059 cm⁻¹ αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης (asymmetric stretching vibration) του Si-O-Si. Η κορυφή στους 942 cm⁻¹ οφείλεται στην δόνηση τάσης της ομάδας της σιλανόλης (Si-OH) και η κορυφή στους 792 cm⁻¹ αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση τάσης (symmetric stretching vibration) του Si-O-Si [118].

Στο φάσμα των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂/GO παρατηρούνται όλες οι κορυφές που εμφανίζονται και στο φάσμα των σωματιδίων OA/PA@SiO₂, όπως είναι αναμενόμενο. Το σήμα είναι πολύ αδύναμο στην ευρεία χαρακτηριστική ζώνη του GO στους 3426 cm⁻¹ που σχετίζεται με τις δονήσεις τάσης του δεσμού ομάδας του υδροξυλίου (O-H), ωστόσο αυτό είναι λογικό λόγω της πολύ μικρής ποσότητας που υπάρχει στο υλικό. Η κορυφή στους 1635 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική και αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσεις των διπλών δεσμών μεταξύ ανθράκων (C=C) των γραφιτικών αρωματικών δακτυλίων του GO. Η μικρή πλευρική κορυφή στους 1164 cm⁻¹ υποδεικνύει τη δόνηση τάσης του δεσμού C-OH [119,120,121].

Οι κορυφές του μίγματος λιπαρών οξέων στους 2920cm⁻¹, 2841cm⁻¹, 1705cm⁻¹, 1468cm⁻¹ και 717 cm⁻¹ εξακολουθούν να εμφανίζονται στα φάσματα των ενθυλακωμένων σωματιδίων, υποδεικνύοντας ότι το κέλυφος σχηματίζεται και συγκρατείται στην επιφάνεια των σταγονιδίων του μίγματος των λιπαρών οξέων μέσω φυσικής αλληλεπίδρασης και χωρίς την δημιουργία χημικού δεσμού.

5.1.7. Θερμική Αγωγιμότητα με την μέθοδο θερμαινόμενου δίσκου (Hot Disc)

Για την εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας των ενθυλακωμένων σωματιδίων OA/PA@SiO₂ και των σωματιδίων OA/PA@SiO₂/GO πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με την μέθοδο θερμαινόμενου δίσκου με το όργανο Hot Disk TPS 500 Thermal Constants Analyser. Η θερμική αγωγιμότητα των δειγμάτων δεν μετρήθηκε άμεσα, καθώς δεν υπήρχε δυνατότητα λόγω της μορφής του υλικού (κόνις).

Για την εκτίμηση της θερμικής αγωγιμότητας παρασκευάστηκαν δύο δοκίμια σύνθετου υλικού των δύο προϊόντων (10%) σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης και μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα αυτών των δύο δοκιμίων. Πιο συγκεκριμένα, για την παρασκευή των δοκιμίων προστέθηκε 1 g από το κάθε προϊόν σε 10 g εποξειδικής ρητίνης resoltech 1050. Τα δύο μίγματα τέθηκαν υπό ανάδευση με ρυθμό 300 rpm για 20 λεπτά. Στην συνέχεια προστέθηκε ο σκληρυντής 1054s, τα μίγματα αναδεύτηκαν για μερικά λεπτά ακόμα στο χέρι και στην συνέχεια χυτεύθηκαν σε δύο καλούπια.



Εικόνα 28: Σύνθετα δοκίμια των OA/PA@SiO₂ και OA/PA@SiO₂/GO.

Όταν τα δοκίμια στερεοποιήθηκαν, απομακρύνθηκε το καλούπι και μετρήθηκε η θερμική αγωγιμότητα του καθενός. Στον Πίνακα 10 παρατίθενται οι μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας του συνθέτου με το OA/PA@SiO₂ και στον Πίνακα 11 παρατίθενται οι μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας του συνθέτου με το OA/PA@SiO₂/GO. Παρατηρείται πως το σύνθετο με το OA/PA@SiO₂/GO έχει θερμική αγωγιμότητα υψηλότερη κατά 10% σε σχέση με το σύνθετο που περιέχει το OA/PA@SiO₂. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως το GO πράγματι βελτίωσε την θερμική αγωγιμότητα των σωματιδίων.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας του συνθέτου με OA/PA@SiO₂.

File	Description	Th. Conductivity
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\ref2o.hotb	ref2o_Row1.0.0	0,1853 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\ref2o.hotb	ref2o_Row1.1.0	0,1843 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\ref2o.hotb	ref2o_Row1.2.0	0,1867 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\ref2o.hotb	ref2o_Row1.3.0	0,1788 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\ref2o.hotb	ref2o_Row1.4.0	0,1871 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\ref2o.hotb	Average (3:7)	0,1845 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\ref2o.hotb	StandardDeviation (3:7)	0,0030 W/mK

Πίνακας 10Q Αποτελέσματα μετρήσεων θερμικής αγωγιμότητας του συνθέτου με
 OA/PA@SiO₂/GO.

File	Description	Th. Conductivity
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\Enhanced2o.hotb	enhanced_2o_Row1.0.0	0,2020 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\Enhanced2o.hotb	enhanced_2o_Row1.1.0	0,2024 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\Enhanced2o.hotb	enhanced_2o_Row1.2.0	0,2031 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\Enhanced2o.hotb	enhanced_2o_Row1.3.0	0,2027 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\Enhanced2o.hotb	enhanced_2o_Row1.4.0	0,1999 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\Enhanced2o.hotb	Average (3:7)	0,2020 W/mK
C:\Users\R Nano\Desktop\Μετρήσεις\Thesis Podara\Enhanced2o.hotb	StandardDeviation (3:7)	0,0011 W/mK

Συμπεράσματα

Η μελέτη για την ανάπτυξη συστημάτων αποθήκευσης θερμικής ενέργειας με την χρήση υλικών αλλαγής φάσης (ΥΑΦ) είναι υψηλής σημασίας για τις σύγχρονες κοινωνίες για την εξισορρόπηση ενεργειακής κατανάλωσης με την μείωση

κατανάλωσης καυσίμου και ηλεκτρικής ενέργειας. Η τεχνολογία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε κτιριακές εφαρμογές καθώς τα ΥΑΦ μπορούν να ενσωματωθούν σε δομικά υλικά παρέχοντας σταθερή θερμοκρασία στο εσωτερικό του κτιρίου ή να χρησιμοποιηθούν παρέχοντας ενέργεια σε κάποιο άλλο σύστημα. Τα οργανικά ΥΑΦ συγκεντρώνουν έναν αριθμό πλεονεκτημάτων για την χρήση τους σε πληθώρα εφαρμογών, ωστόσο, η απόδοση τους περιορίζεται από την χαμηλή θερμική τους αγωγιμότητα.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός δύο διαφορετικών ενθυλακωμένων ΥΑΦ. Ως ΥΑΦ χρησιμοποιήθηκε ένα ευτηκτικό μίγμα λιπαρών οξέων, συγκεκριμένα ελαϊκού και παλμιτικού οξέος. Και στις δύο συνθέσεις το ΥΑΦ ενθυλακώθηκε σε κέλυφος διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) δημιουργώντας σωματίδια πυρήνα/κελύφους στην μικρο-κλίμακα. Η ενθυλάκωση πραγματοποιήθηκε επιτυχώς με την μέθοδο λύματος-πηκτής και διεπιφανειακής πολυσυμπύκνωσης. Στην δεύτερη σύνθεση, τα σωματίδια επεξεργάστηκαν περαιτέρω για την προσκόλληση οξειδίου του γραφενίου (GO) στο κέλυφος τους, προκειμένου να ενισχυθεί η θερμική τους αγωγιμότητα.

Τα σωματίδια που προέκυψαν, Oleic acid/Palmitic acid@ SiO_2 και Oleic acid/Palmitic acid@ SiO_2 /GO χαρακτηρίστηκαν με μια σειρά από μεθόδους προκειμένου να προσδιοριστούν οι ιδιότητες τους. Πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός με την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), σύμφωνα με την οποία τα σωματίδια που συντέθηκαν είχαν διάμετρο κατά μέσον όρο 292nm. Η ενθυλάκωση επιβεβαιώθηκε πως πραγματοποιήθηκε, καθώς η στοιχειακή ανάλυση σε σημείο του σωματιδίου έδειξε μεγάλο ποσοστό άνθρακα. Τα σωματίδια παρατηρήθηκαν και στο μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM), στο οποίο παρατηρήθηκαν τα σωματίδια με το GO.

Ο προσδιορισμός της χημικής και κρυσταλλογραφικής δομής τους πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Φουριέ (FTIR) και φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών X (XRD) αντίστοιχα. Η φασματοσκοπία FTIR επιβεβαιώνει τον σχηματισμό του διοξειδίου του πυριτίου, με τις χαρακτηριστικές κορυφές στους 1059 cm^{-1} αποδίδεται της ασύμμετρης δόνησης τάσης του Si-O-Si, στους 942 cm^{-1} της δόνησης τάσης της ομάδας της σιλανόλης (Si-OH) και στους 792 cm^{-1} της συμμετρικής δόνησης τάσης του Si-O-Si. Η φασματοσκοπία XRD επιβεβαιώνει επίσης τον σχηματισμό του SiO_2 με την εμφάνιση χαρακτηριστικής ευρείας κορυφής στις $2\theta=22^\circ$ που υποδηλώνει άμορφο SiO_2 .

Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, που είναι και το ζητούμενο για την χρήση τους ως ΥΑΦ, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για τον προσδιορισμό της χημικής σταθερότητας του υλικού, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) για τον προσδιορισμό των θερμικών χαρακτηριστικών και της θερμικής απόδοσης και σταθερότητας σε πολλούς κύκλους ψύξης/θέρμανσης. Από την θερμοσταθμική ανάλυση αρχικά επιβεβαιώνεται η ύπαρξη και το ποσοστό SiO_2 και GO στα δύο είδη σωματιδίων και επιπλέον παρατηρείται πως η επικάλυψη επιβραδύνει την θερμική αποδόμηση των λιπαρών οξέων, προσδίδοντας μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα στα υλικά. Η ανάλυση DSC έδειξε πως η θερμοκρασία μεταβολής φάσης των Oleic acid/Palmitic acid@ SiO_2 και Oleic acid/Palmitic acid@ SiO_2 /GO ήταν 23,8 και 25 αντίστοιχα και η ενθαλπία τήξης 19 kJ και 7 kJ. Τα υλικά παραμένουν σταθερά σε 10 κύκλους ψύξης/θέρμανσης.

Τέλος, για την σύγκριση της θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ των δύο προϊόντων, παρασκευάστηκαν σύνθετα δοκίμια των προϊόντων σε μήτρα εποξειδικής

ρητίνης, τα οποία μετρήθηκαν για την θερμική αγωγιμότητα τους με την μέθοδο θερμαινόμενου δίσκου (hot disc). Με τον τρόπο αυτόν λήφθηκε μία ποιοτική ανάλυση για την βελτίωση των σωματιδίων με την προσθήκη του GO, η οποία βρέθηκε πως είναι της τάξης του 10%.

Βιβλιογραφία

1. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. Sustainability 2018, 10, 191, doi:10.3390/su10010191.

2. Shchukina, E.M.; Graham, M.; Zheng, Z.; Shchukin, D.G. Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems. *Chem Soc Rev* 2018, 47, 4156-4175, doi:10.1039/c8cs00099a.
3. Sharma, A.; Tyagi, V.V.; Chen, C.R.; Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009, 13, 318-345, doi:10.1016/j.rser.2007.10.005.
4. Nematpour Keshteli, A.; Sheikholeslami, M. Nanoparticle enhanced PCM applications for intensification of thermal performance in building: A review. *Journal of Molecular Liquids* 2019, 274, 516-533, doi:10.1016/j.molliq.2018.10.151.
5. Incropera F.P., DeWitt D.P., «Introduction to Heat Transfer», John Wiley and Sons Publishing Co., New York, 1990
6. Χ. Τζιβανίδης, Λέκτορας Ε. Μ. Πολυτεχνείου, Σημειώσεις Ε.Μ.Π, σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Θερμότητας, «Σημειώσεις για το μάθημα Θερμική Συμπεριφορά Κτιρίων», Μάιος 2006
7. Drissi, S.; Ling, T.-C.; Mo, K.H. Thermal efficiency and durability performances of paraffinic phase change materials with enhanced thermal conductivity – A review. *Thermochimica Acta* 2019, 673, 198-210, doi:10.1016/j.tca.2019.01.020.
8. Nazir, H.; Batool, M.; Bolivar Osorio, F.J.; Isaza-Ruiz, M.; Xu, X.; Vignarooban, K.; Phelan, P.; Inamuddin; Kannan, A.M. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2019, 129, 491-523, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.126.
9. Drissi, S.; Ling, T.-C.; Mo, K.H.; Eddhahak, A. A review of microencapsulated and composite phase change materials: Alteration of strength and thermal properties of cement-based materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 110, 467-484, doi:10.1016/j.rser.2019.04.072.
10. Cui, Y.; Xie, J.; Liu, J.; Wang, J.; Chen, S. A review on phase change material application in building. *Advances in Mechanical Engineering* 2017, 9, 168781401770082, doi:10.1177/1687814017700828.
11. Zhu, N.; Li, S.; Hu, P.; Wei, S.; Deng, R.; Lei, F. A review on applications of shape-stabilized phase change materials embedded in building enclosure in recent ten years. *Sustainable Cities and Society* 2018, 43, 251-264, doi:10.1016/j.scs.2018.08.028.
12. Leong, K.Y.; Abdul Rahman, M.R.; Gurunathan, B.A. Nano-enhanced phase change materials: A review of thermo-physical properties, applications and challenges. *Journal of Energy Storage* 2019, 21, 18-31, doi:10.1016/j.est.2018.11.008.
13. de Gracia, A.; Cabeza, L.F. Phase change materials and thermal energy storage for buildings. *Energy and Buildings* 2015, 103, 414-419, doi:10.1016/j.enbuild.2015.06.007.
14. Abdul Karim, S.A.; Aziz, N.A.; Amin, N.A.M.; Majid, M.S.A.; Zaman, I.; Zainuddin, N.; Yusof, M.H.; Sa'ad, N. Thermal energy storage (TES) technology for active and passive cooling in buildings: A Review. *MATEC Web of Conferences* 2018, 225, 03022, doi:10.1051/mateconf/201822503022.
15. Khadiran, T.; Hussein, M.Z.; Zainal, Z.; Rusli, R. Advanced energy storage materials for building applications and their thermal performance characterization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016, 57, 916-928, doi:10.1016/j.rser.2015.12.081.

16. da Cunha, S.R.L.; de Aguiar, J.L.B. Phase change materials and energy efficiency of buildings: A review of knowledge. *Journal of Energy Storage* 2020, 27, 101083, doi:10.1016/j.est.2019.101083.
17. Cabeza, L.F.; Castell, A.; Barreneche, C.; de Gracia, A.; Fernández, A.I. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011, 15, 1675-1695, doi:10.1016/j.rser.2010.11.018.
18. Kahwaji, S.; White, M.A. Edible Oils as Practical Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Applied Sciences* 2019, 9, 1627, doi:10.3390/app9081627.
19. Ghadim, H.B.; Shahbaz, K.; Al-Shannaq, R.; Farid, M.M. Binary mixtures of fatty alcohols and fatty acid esters as novel solid-liquid phase change materials. *International Journal of Energy Research* 2019, 10.1002/er.4852, doi:10.1002/er.4852.
20. Rodríguez-Cumplido, F.; Pabón-Gelves, E.; Chejne-Jana, F. Recent developments in the synthesis of microencapsulated and nanoencapsulated phase change materials. *Journal of Energy Storage* 2019, 24, 100821, doi:10.1016/j.est.2019.100821.
21. Milián, Y.E.; Gutiérrez, A.; Grágeda, M.; Ushak, S. A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 73, 983-999, doi:10.1016/j.rser.2017.01.159.
22. Jamekhorshid, A.; Sadrameli, S.M.; Farid, M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 31, 531-542, doi:10.1016/j.rser.2013.12.033.
23. Liu, H.; Wang, X.; Wu, D.; Ji, S. Morphology-controlled synthesis of microencapsulated phase change materials with TiO₂ shell for thermal energy harvesting and temperature regulation. *Energy* 2019, 172, 599-617, doi:10.1016/j.energy.2019.01.151.
24. Sari, A.; Bicer, A.; Alkan, C.; Özcan, A.N. Thermal energy storage characteristics of myristic acid-palmitic eutectic mixtures encapsulated in PMMA shell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2019, 193, 1-6, doi:10.1016/j.solmat.2019.01.003.
25. Sánchez, L.; Sánchez, P.; de Lucas, A.; Carmona, M.; Rodríguez, J.F. Microencapsulation of PCMs with a polystyrene shell. *Colloid and Polymer Science* 2007, 285, 1377-1385, doi:10.1007/s00396-007-1696-7.
26. Fabrication and thermal properties of microPCMs: Used melamine-formaldehyde resin as shell material. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 101, 1522-1528, doi:10.1002/app.23151.
27. Kahraman Döğüşcü, D.; Damlıoğlu, Y.; Alkan, C. Poly(styrene-co-divinylbenzene-co-acrylamide)/n-octadecane microencapsulated phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2019, 198, 5-10, doi:10.1016/j.solmat.2019.04.008.
28. Giro-Paloma, J.; Al-Shannaq, R.; Fernandez, A.I.; Farid, M.M. Preparation and Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials for Use in Building Applications. *Materials (Basel)* 2015, 9, doi:10.3390/ma9010011.

29. Alva, G.; Lin, Y.; Liu, L.; Fang, G. Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review. *Energy and Buildings* 2017, 144, 276-294, doi:10.1016/j.enbuild.2017.03.063.
30. Onder, E.; Sarier, N.; Cimen, E. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics. *Thermochimica Acta* 2008, 467, 63-72, doi:10.1016/j.tca.2007.11.007.
31. Su, W.; Darkwa, J.; Kokogiannakis, G. Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 48, 373-391, doi:10.1016/j.rser.2015.04.044.
32. Liu, C.; Rao, Z.; Zhao, J.; Huo, Y.; Li, Y. Review on nanoencapsulated phase change materials: Preparation, characterization and heat transfer enhancement. *Nano Energy* 2015, 13, 814-826, doi:10.1016/j.nanoen.2015.02.016.
33. Kenisarin, M.M.; Kenisarina, K.M. Form-stable phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16, 1999-2040, doi:10.1016/j.rser.2012.01.015.
34. Alkan, C.; Sari, A. Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage. *Solar Energy* 2008, 82, 118-124, doi:10.1016/j.solener.2007.07.001.
35. Sobolciak, P.; Karkri, M.; Al-Maadeed, M.A.; Krupa, I. Thermal characterization of phase change materials based on linear low-density polyethylene, paraffin wax and expanded graphite. *Renewable Energy* 2016, 88, 372-382, doi:10.1016/j.renene.2015.11.056.
36. Alkan, C.; Kaya, K.; Sari, A. Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Form-Stable Paraffin/Polypropylene Composite for Thermal Energy Storage. *Journal of Polymers and the Environment* 2009, 17, 254-258, doi:10.1007/s10924-009-0146-7.
37. Tang, B.; Wang, L.; Xu, Y.; Xiu, J.; Zhang, S. Hexadecanol/phase change polyurethane composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2016, 144, 1-6, doi:10.1016/j.solmat.2015.08.012.
38. Wang, L.; Meng, D. Fatty acid eutectic/polymethyl methacrylate composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Applied Energy* 2010, 87, 2660-2665, doi:10.1016/j.apenergy.2010.01.010.
39. Jin, X.; Li, J.; Xue, P.; Jia, M. Preparation and characterization of PVC-based form-stable phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2014, 130, 435-441, doi:10.1016/j.solmat.2014.07.013.
40. Chen, P.; Gao, X.; Wang, Y.; Xu, T.; Fang, Y.; Zhang, Z. Metal foam embedded in SEBS/paraffin/HDPE form-stable PCMs for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2016, 149, 60-65, doi:10.1016/j.solmat.2015.12.041.
41. Şentürk, S.B.; Kahraman, D.; Alkan, C.; Gökçe, İ. Biodegradable PEG/cellulose, PEG/agarose and PEG/chitosan blends as shape stabilized phase change materials for latent heat energy storage. *Carbohydrate Polymers* 2011, 84, 141-144, doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.015.
42. Wu, B.; Zhao, Y.; Liu, Q.; Zhou, C.; Zhang, X.; Lei, J. Form-stable phase change materials based on castor oil and palmitic acid for renewable thermal energy storage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2019, 137, 1225-1232, doi:10.1007/s10973-019-08041-x.

43. Lv, P.; Liu, C.; Rao, Z. Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 68, 707-726, doi:10.1016/j.rser.2016.10.014.
44. Umair, M.M.; Zhang, Y.; Iqbal, K.; Zhang, S.; Tang, B. Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—A review. *Applied Energy* 2019, 235, 846-873, doi:10.1016/j.apenergy.2018.11.017.
45. Qureshi, Z.A.; Ali, H.M.; Khushnood, S. Recent advances on thermal conductivity enhancement of phase change materials for energy storage system: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2018, 127, 838-856, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.049.
46. Salunkhe, P.B.; Shembekar, P.S. A review on effect of phase change material encapsulation on the thermal performance of a system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16, 5603-5616, doi:10.1016/j.rser.2012.05.037.
47. Zhang, H.; Wang, X.; Wu, D. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: a novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance. *J Colloid Interface Sci* 2010, 343, 246-255, doi:10.1016/j.jcis.2009.11.036.
48. Harish, S.; Ishikawa, K.; Chiashi, S.; Shiomi, J.; Maruyama, S. Anomalous Thermal Conduction Characteristics of Phase Change Composites with Single-Walled Carbon Nanotube Inclusions. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, 15409-15413, doi:10.1021/jp4046512.
49. Lin, Y.; Zhu, C.; Fang, G. Synthesis and properties of microencapsulated stearic acid/silica composites with graphene oxide for improving thermal conductivity as novel solar thermal storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2019, 189, 197-205, doi:10.1016/j.solmat.2018.10.005.
50. Lin, S.C.; Al-Kayiem, H.H. Evaluation of copper nanoparticles – Paraffin wax compositions for solar thermal energy storage. *Solar Energy* 2016, 132, 267-278, doi:10.1016/j.solener.2016.03.004.
51. Mohamed, N.H.; Soliman, F.S.; El Maghraby, H.; Moustfa, Y.M. Thermal conductivity enhancement of treated petroleum waxes, as phase change material, by α nano alumina: Energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 70, 1052-1058, doi:10.1016/j.rser.2016.12.009.
52. Huang, X.; Lin, Y.; Alva, G.; Fang, G. Thermal properties and thermal conductivity enhancement of composite phase change materials using myristyl alcohol/metal foam for solar thermal storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2017, 170, 68-76, doi:10.1016/j.solmat.2017.05.059.
53. Li, C.; Zhang, B.; Xie, B.; Zhao, X.; Chen, J.; Chen, Z.; Long, Y. Stearic acid/expanded graphite as a composite phase change thermal energy storage material for tankless solar water heater. *Sustainable Cities and Society* 2019, 44, 458-464, doi:10.1016/j.scs.2018.10.041.
54. Liu, Y.-D.; Zhou, Y.-G.; Tong, M.-W.; Zhou, X.-S. Experimental study of thermal conductivity and phase change performance of nanofluids PCMs. *Microfluidics and Nanofluidics* 2009, 7, 579-584, doi:10.1007/s10404-009-0423-8.
55. Akeiber, H.; Nejat, P.; Majid, M.Z.A.; Wahid, M.A.; Jomehzadeh, F.; Zeynali Famileh, I.; Calautit, J.K.; Hughes, B.R.; Zaki, S.A. A review on phase change material (PCM)

- for sustainable passive cooling in building envelopes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016, 60, 1470-1497, doi:10.1016/j.rser.2016.03.036.
56. Xia, Y.; Cui, W.; Ji, R.; Huang, C.; Huang, Y.; Zhang, H.; Xu, F.; Huang, P.; Li, B.; Sun, L. Design and synthesis of novel microencapsulated phase change materials with enhancement of thermal conductivity and thermal stability: Self-assembled boron nitride into shell materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, 586, 124225, doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124225.
 57. Zhou, Y.; Li, C.; Wu, H.; Guo, S. Construction of hybrid graphene oxide/graphene nanoplates shell in paraffin microencapsulated phase change materials to improve thermal conductivity for thermal energy storage. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, 597, 124780, doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124780.
 58. Zhu, C.; Lin, Y.; Fang, G. Preparation and thermal properties of microencapsulated stearyl alcohol with silicon dioxide shell as thermal energy storage materials. *Applied Thermal Engineering* 2020, 169, 114943, doi:10.1016/j.applthermaleng.2020.114943.
 59. Wang, Z.; Ma, W.; Hu, D.; Wu, L. Synthesis and characterization of microencapsulated methyl laurate with polyurethane shell materials via interfacial polymerization in Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, 600, 124958, doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124958.
 60. Zhu, Y.; Qin, Y.; Liang, S.; Chen, K.; Tian, C.; Wang, J.; Luo, X.; Zhang, L. Graphene/SiO₂/n-octadecane nanoencapsulated phase change material with flower like morphology, high thermal conductivity, and suppressed supercooling. *Applied Energy* 2019, 250, 98-108, doi:10.1016/j.apenergy.2019.05.021.
 61. Zhao, M.; Zhang, X.; Kong, X. Preparation and characterization of a novel composite phase change material with double phase change points based on nanocapsules. *Renewable Energy* 2020, 147, 374-383, doi:10.1016/j.renene.2019.08.117.
 62. Zhu, Y.; Qin, Y.; Wei, C.; Liang, S.; Luo, X.; Wang, J.; Zhang, L. Nanoencapsulated phase change materials with polymer-SiO₂ hybrid shell materials: Compositions, morphologies, and properties. *Energy Conversion and Management* 2018, 164, 83-92, doi:10.1016/j.enconman.2018.02.075.
 63. Liao, H.; Chen, W.; Liu, Y.; Wang, Q. A phase change material encapsulated in a mechanically strong graphene aerogel with high thermal conductivity and excellent shape stability. *Composites Science and Technology* 2020, 189, 108010, doi:10.1016/j.compscitech.2020.108010.
 64. Su, J.; Ren, L.; Wang, L. Preparation and mechanical properties of thermal energy storage microcapsules. *Colloid and Polymer Science* 2005, 284, 224-228, doi:10.1007/s00396-005-1368-4.
 65. Song, Y.; Zhang, N.; Jing, Y.; Cao, X.; Yuan, Y.; Haghghat, F. Experimental and numerical investigation on dodecane/expanded graphite shape-stabilized phase change material for cold energy storage. *Energy* 2019, 189, 116175, doi:10.1016/j.energy.2019.116175.
 66. Zhang, W.; Zhang, X.; Zhang, X.; Yin, Z.; Liu, Y.; Fang, M.; Wu, X.; Min, X.; Huang, Z. Lauric-stearic acid eutectic mixture/carbonized biomass waste corn cob composite phase change materials: Preparation and thermal characterization. *Thermochimica Acta* 2019, 674, 21-27, doi:10.1016/j.tca.2019.01.022.

67. Song, S.; Qiu, F.; Zhu, W.; Guo, Y.; Zhang, Y.; Ju, Y.; Feng, R.; Liu, Y.; Chen, Z.; Zhou, J., et al. Polyethylene glycol/halloysite@Ag nanocomposite PCM for thermal energy storage: Simultaneously high latent heat and enhanced thermal conductivity. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2019, 193, 237-245, doi:10.1016/j.solmat.2019.01.023.
68. Tan, N.; Xie, T.; Feng, Y.; Hu, P.; Li, Q.; Jiang, L.-M.; Zeng, W.-B.; Zeng, J.-L. Preparation and characterization of erythritol/sepiolite/exfoliated graphite nanoplatelets form-stable phase change material with high thermal conductivity and suppressed supercooling. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2020, 217, 110726, doi:10.1016/j.solmat.2020.110726.
69. Wu, B.; Lao, D.; Fu, R.; Su, X.; Liu, H.; Jin, X. Novel PEG/EP form-stable phase change materials with high thermal conductivity enhanced by 3D ceramics network. *Ceramics International* 2020, 46, 25285-25292, doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.321.
70. Tan, N.; Xie, T.; Hu, P.; Feng, Y.; Li, Q.; Zhao, S.; Zhou, H.-N.; Zeng, W.-B.; Zeng, J.-L. Preparation and characterization of capric-palmitic acids eutectics/silica xerogel/exfoliated graphite nanoplatelets form-stable phase change materials. *Journal of Energy Storage* 2020, 10.1016/j.est.2020.102016, 102016, doi:10.1016/j.est.2020.102016.
71. Mishra, A.K.; Lahiri, B.B.; Philip, J. Carbon black nano particle loaded lauric acid-based form-stable phase change material with enhanced thermal conductivity and photo-thermal conversion for thermal energy storage. *Energy* 2020, 191, 116572, doi:10.1016/j.energy.2019.116572.
72. Chen, Y.; Cui, Z.; Ding, H.; Wan, Y.; Tang, Z.; Gao, J. Cost-Effective Biochar Produced from Agricultural Residues and Its Application for Preparation of High Performance Form-Stable Phase Change Material via Simple Method. *Int J Mol Sci* 2018, 19, doi:10.3390/ijms19103055.
73. Zhang, Y.; Wang, K.; Tao, W.; Li, D. Preparation of microencapsulated phase change materials used graphene oxide to improve thermal stability and its incorporation in gypsum materials. *Construction and Building Materials* 2019, 224, 48-56, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.06.227.
74. Cheng, W.-L.; Li, W.-W.; Nian, Y.-L.; Xia, W.-d. Study of thermal conductive enhancement mechanism and selection criteria of carbon-additive for composite phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2018, 116, 507-511, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.09.032.
75. Sami, S.; Etesami, N. Improving thermal characteristics and stability of phase change material containing TiO₂ nanoparticles after thermal cycles for energy storage. *Applied Thermal Engineering* 2017, 124, 346-352, doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.06.023.
76. Zheng, H.; Wang, C.; Liu, Q.; Tian, Z.; Fan, X. Thermal performance of copper foam/paraffin composite phase change material. *Energy Conversion and Management* 2018, 157, 372-381, doi:10.1016/j.enconman.2017.12.023.
77. Hussain, A.; Tso, C.Y.; Chao, C.Y.H. Experimental investigation of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using nickel foam-paraffin composite. *Energy* 2016, 115, 209-218, doi:10.1016/j.energy.2016.09.008.

78. Moeini Sedeh, M.; Khodadadi, J.M. Thermal conductivity improvement of phase change materials/graphite foam composites. *Carbon* 2013, 60, 117-128, doi:10.1016/j.carbon.2013.04.004.
79. Sari, A.; Karaipekli, A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009, 93, 571-576, doi:10.1016/j.solmat.2008.11.057.
80. Tang, Y.; Lin, Y.; Jia, Y.; Fang, G. Improved thermal properties of stearyl alcohol/high density polyethylene/expanded graphite composite phase change materials for building thermal energy storage. *Energy and Buildings* 2017, 153, 41-49, doi:10.1016/j.enbuild.2017.08.005.
81. Gholamibozanjani, G.; Farid, M. A comparison between passive and active PCM systems applied to buildings. *Renewable Energy* 2020, 162, 112-123, doi:10.1016/j.renene.2020.08.007.
82. Cai, R.; Sun, Z.; Yang, J.; Meng, E.; Wang, J. Experimental study of the passive and active performance of real-scale composite PCM room in winter. *Applied Thermal Engineering* 2020, 10.1016/j.applthermaleng.2020.116418, 116418, doi:10.1016/j.applthermaleng.2020.116418.
83. Souayfane, F.; Fardoun, F.; Biwole, P.-H. Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review. *Energy and Buildings* 2016, 129, 396-431, doi:10.1016/j.enbuild.2016.04.006.
84. Cunha, S.; Lima, M.; Aguiar, J.B. Influence of adding phase change materials on the physical and mechanical properties of cement mortars. *Construction and Building Materials* 2016, 127, 1-10, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.09.119.
85. Cunha, S.; Leite, P.; Aguiar, J. Characterization of innovative mortars with direct incorporation of phase change materials. *Journal of Energy Storage* 2020, 30, 101439, doi:10.1016/j.est.2020.101439.
86. Guardia, C.; Barluenga, G.; Palomar, I.; Diarce, G. Thermal enhanced cement-lime mortars with phase change materials (PCM), lightweight aggregate and cellulose fibers. *Construction and Building Materials* 2019, 221, 586-594, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.06.098.
87. Abbasi Hattan, H.; Madhkhan, M.; Marani, A. Thermal and mechanical properties of building external walls plastered with cement mortar incorporating shape-stabilized phase change materials (SSPCMs). *Construction and Building Materials* 2020, 10.1016/j.conbuildmat.2020.121385, 121385, doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121385.
88. Srinivasaraonaik, B.; Singh, L.P.; Sinha, S.; Tyagi, I.; Rawat, A. Studies on the mechanical properties and thermal behavior of microencapsulated eutectic mixture in gypsum composite board for thermal regulation in the buildings. *Journal of Building Engineering* 2020, 31, 101400, doi:10.1016/j.jobbe.2020.101400.
89. Bravo, J.P.; Venegas, T.; Correa, E.; Álamos, A.; Sepúlveda, F.; Vasco, D.A.; Barreneche, C. Experimental and Computational Study of the Implementation of mPCM-Modified Gypsum Boards in a Test Enclosure. *Buildings* 2020, 10, 15, doi:10.3390/buildings10010015.
90. Cao, V.D.; Pilehvar, S.; Salas-Bringas, C.; Szczotok, A.M.; Rodriguez, J.F.; Carmona, M.; Al-Manasir, N.; Kjøniksen, A.-L. Microencapsulated phase change materials for enhancing the thermal performance of Portland cement concrete and geopolymer

- concrete for passive building applications. *Energy Conversion and Management* 2017, 133, 56-66, doi:10.1016/j.enconman.2016.11.061.
91. Entrop, A.G.; Brouwers, H.J.H.; Reinders, A.H.M.E. Experimental research on the use of micro-encapsulated Phase Change Materials to store solar energy in concrete floors and to save energy in Dutch houses. *Solar Energy* 2011, 85, 1007-1020, doi:10.1016/j.solener.2011.02.017.
 92. Royon, L.; Karim, L.; Bontemps, A. Optimization of PCM embedded in a floor panel developed for thermal management of the lightweight envelope of buildings. *Energy and Buildings* 2014, 82, 385-390, doi:10.1016/j.enbuild.2014.07.012.
 93. Sun, W.; Zhang, Y.; Ling, Z.; Fang, X.; Zhang, Z. Experimental investigation on the thermal performance of double-layer PCM radiant floor system containing two types of inorganic composite PCMs. *Energy and Buildings* 2020, 211, 109806, doi:10.1016/j.enbuild.2020.109806.
 94. Ansuini, R.; Larghetti, R.; Giretti, A.; Lemma, M. Radiant floors integrated with PCM for indoor temperature control. *Energy and Buildings* 2011, 43, 3019-3026, doi:10.1016/j.enbuild.2011.07.018.
 95. Lu, S.; Xu, B.; Tang, X. Experimental study on double pipe PCM floor heating system under different operation strategies. *Renewable Energy* 2020, 145, 1280-1291, doi:10.1016/j.renene.2019.06.086.
 96. Lin, K.; Zhang, Y.; Xu, X.; Di, H.; Yang, R.; Qin, P. Experimental study of under-floor electric heating system with shape-stabilized PCM plates. *Energy and Buildings* 2005, 37, 215-220, doi:10.1016/j.enbuild.2004.06.017.
 97. Velasco-Carrasco, M.; Chen, Z.; Aguilar-Santana, J.L.; Riffat, S. Experimental Evaluation of Phase Change Material Blister Panels for Building Application. *Future Cities and Environment* 2020, 6, doi:10.5334/fce.84.
 98. Pasupathy, A.; Athanasius, L.; Velraj, R.; Seeniraj, R.V. Experimental investigation and numerical simulation analysis on the thermal performance of a building roof incorporating phase change material (PCM) for thermal management. *Applied Thermal Engineering* 2008, 28, 556-565, doi:10.1016/j.applthermaleng.2007.04.016.
 99. Griffiths, P.W.; Eames, P.C. Performance of chilled ceiling panels using phase change material slurries as the heat transport medium. *Applied Thermal Engineering* 2007, 27, 1756-1760, doi:10.1016/j.applthermaleng.2006.07.009.
 100. Liu, C.; Wu, Y.; Zhu, Y.; Li, D.; Ma, L. Experimental investigation of optical and thermal performance of a PCM-glazed unit for building applications. *Energy and Buildings* 2018, 158, 794-800, doi:10.1016/j.enbuild.2017.10.069.
 101. Ismail, K.A.R.; Henríquez, J.R. Thermally effective windows with moving phase change material curtains. *Applied Thermal Engineering* 2001, 21, 1909-1923, doi:10.1016/s1359-4311(01)00058-8.
 102. Silva, T.; Vicente, R.; Amaral, C.; Figueiredo, A. Thermal performance of a window shutter containing PCM: Numerical validation and experimental analysis. *Applied Energy* 2016, 179, 64-84, doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.126.
 103. Fokaides, P.A.; Kylili, A.; Kalogirou, S.A. Phase change materials (PCMs) integrated into transparent building elements: a review. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 2015, 4, doi:10.1007/s40243-015-0047-8.

104. Gnanachelvam, S.; Ariyanayagam, A.; Mahendran, M. Fire resistance of LSF wall systems lined with different wallboards including bio-PCM mat. *Journal of Building Engineering* 2020, 32, 101628, doi:10.1016/j.jobbe.2020.101628.
105. Dimiev Ayrat M. Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide. in *Graphene Oxide* 36–84 (Wiley, 2016).
106. Skoog, Holler, Nieman, Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition.
107. Amelinckx S., van Dyck D., van Tendeloo G. *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*, Wiley – VCH, 1997.
108. Ashraf, Abdullah. (2014). Thermal Conductivity Measurement by Hot Disk Analyser. 10.13140/2.1.3655.2484.
109. R. Suryanarayanan, "X-Ray Powder Diffractometry", Chapter 7 in *Physical Characterization of Pharmaceutical Solids* (H. G. Brittain, ed.) Marcel Dekker, New York, 1995, pp. 199-2161.
110. Fabrication and Properties of Microencapsulated Paraffin@SiO₂ Phase Change Composite for Thermal Energy Storage
111. Synthesis and properties of microencapsulated stearic acid/silica composites with graphene oxide for improving thermal conductivity as novel solar thermal storage materials Liang, Yanjie & Ouyang, Jun & Wang, Hongyou & Wang, Weili & Chui, Pengfei & Sun, Kangning. (2011).
112. Synthesis and characterization of core-shell structured SiO₂@YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ Microspheres. *Applied Surface Science*. 258. 3689. 10.1016/j.apsusc.2011.12.006.
113. Guiyin Fang, Hui Li, Zhi Chen, Xu Liu, Preparation and properties of palmitic acid/SiO₂ composites with flame retardant as thermal energy storage materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 95, Issue 7, 2011, Pages 1875-1881, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.010>.
114. Yahya, M., Harun, M., Ali, A., Mohammad, M.F., Hanafiah, M., Ibrahim, S., Mustafa, M., Darus, Z.M., & Latif, F. (2006).
115. XRD and Surface Morphology Studies on Chitosan-Based Film Electrolytes. *Journal of Applied Sciences*, 6, 3150-3154. Ishak, S., Mandal, S., Lee, HS. et al. Microencapsulation of stearic acid with SiO₂ shell as phase change material for potential energy storage. *Sci Rep* 10, 15023 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71940-9>
116. Microencapsulated capric-stearic acid with silica shell as a novel phase change material for thermal energy storage, *Applied Thermal Engineering*, Volume 70, Issue 1, 2014, Pages 546-551, ISSN 1359-4311, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.05.067>.
117. nouar sofiane, Labidi & Abdelkader, Iddou. (2021). ADSORPTION OF OLEIC ACID ON QUARTZ /WATER INTERFACE.
118. P.Bilalis, L.-A. Tziveleka, S. Varlas, H. Iatrou *Polym. Chem.*, 2016, DOI: 10.1039/C5PY01841B Bera, Madhab & Yadav, Chandravati & Gupta, Pragma & Maji, Pradip. (2018).
119. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 18. 902-912. 10.1166/jnn.2018.14306.

120. Youning Gong, Delong Li, Qiang Fu, Chunxu Pan, Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors, Progress in Natural Science: Materials International, Volume 25, Issue 5, 2015, Pages 379-385, ISSN 1002-0071, <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.10.004>.
121. Valencia, C.; Valencia, C.H.; Zuluaga, F.; Valencia, M.E.; Mina, J.H.; Grande-Tovar, C.D. Synthesis and Application of Scaffolds of Chitosan-Graphene Oxide by the Freeze-Drying Method for Tissue Regeneration. *Molecules* 2018, 23, 2651. <https://doi.org/10.3390/molecules23102651>