



TERMAL ENERJİ DEPOLAMADA POLİMER-NANO MALZEME KATKILI PARAFİN VAKSTAN ÜRETİLEN FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ ÜZERİNE BİR DEĞERLENDİRME

Çağrı Önder ÖZDEMİR * 

Hasret AKGÜN** 

Aysun ÖZKAN** 

Zerrin GÜNKAYA** 

Müfide BANAR** 

Alınma: 20.06.2021; düzeltme: 11.05.2022; kabul: 06.07.2022

Öz: Faz değişim malzemeleri (FDM) kullanılarak gizli ısının depolanması, termal enerji depolamada, oldukça etkili bir yoldur. Bu malzemeler, faz geçişi sırasında enerjiyi sabit sıcaklıkta gizli ısı formunda depolar ve depolanan aynı enerjiyi serbest bırakır. Parafin, kapsülleme gibi yöntemlerle sabit bir şekle getirilerek kullanılan önemli organik FDM'lerden birisidir. Herhangi bir teknik sınıf parafinin ekonomik maliyetinin yüksek olması, faz geçiş prosedürü sırasında sıvı sızıntısı, düşük termal iletkenlik ve düşük yüzey alanı gibi malzemenin termal performansını etkileyen birçok sınırlama, gizli ısı depolamada istenen fiziksel özellikleri ve termal performansı iyileştirmek için parafin vaks ile oluşturulan kompozit faz değişim malzemelerinin geliştirilmesini önemli kılmaktadır. Bu derleme makalede; parafin vaks kullanılarak elde edilmiş faz değişim malzemeleriyle ilgili çalışmalar özetlenmiş, küresel iklim değişikliği azaltım stratejileri çerçevesinde, çevrede aşırı miktarda olan, plastik, vaks, organik ve inorganik malzemelerin kompozit faz değişim malzemelerinde kullanılabilirliği ile ilgili öneriler sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Faz Değişim Malzemeleri, Parafin Vaks, Termal Enerji Depolama, Termoplastikler

A Review on Phase Change Materials Produced from Polymer-Nano Material Additive Paraffin Wax in Thermal Energy Storage

Abstract: The use of latent heat storage system using phase change materials (PCM) is an efficient way of storing thermal energy. These materials store energy in the form of latent heat at constant temperature during phase transition and release the same stored energy. Paraffin is one of the important organic PCMs used with methods such as shape stabilization and encapsulation. Due to many limitations affecting the thermal performance of the material, such as the high economic cost of any technical grade paraffin, fluid leakage during the phase transition procedure, low thermal conductivity and low surface area, in order to improve the desired physical properties and thermal performance in latent heat storage, it is important to develop composite phase change materials obtained with paraffin wax. This review paper summarizes studies on phase change materials obtained using paraffin wax, and recommendations on the use of plastic, wax and nanomaterial wastes, which are excessive in the environment, in composite phase change materials are presented within the framework of global climate change mitigation strategies.

Keywords: Paraffin Wax, Phase Change Materials, Thermal Energy Storage, Thermoplastics

* cagrionderozdemir@gmail.com

** Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 26555, Eskişehir, Türkiye
İletişim Yazarı: Aysun Özkan (aysunozkan@eskisehir.edu.tr)

1. GİRİŞ

Küresel sıcaklık artışının, sanayileşme dönemi öncesine göre 2°C'nin hatta 1,5°C'nin altına kadar sınırlanması hedefleri (UNFCCC, 2015) enerji sistemlerinde değişim ihtiyacını ortaya koymaktadır (IPCC, 2018). Enerji, toplumun ilerlemesini tüm dünyada teknolojik gelişme, çevre güvenliği ve ekonomik ilerleme gibi farklı açılardan gözden geçirmenin kritik bir bileşenidir. Fosil yakıtlara olan bağımlılığı ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için, verimli ve ucuz enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi şarttır (Magendran ve diğ. 2019, Rathod, 2018). Bu nedenle iklim değişikliğini kontrol etmek için enerji sistemlerinde yenilikçi yaklaşımlar, önemli araştırmalar yapılan bir alan haline gelmiş ve yenilenebilir kaynaklardan toplanan enerjiyi, yokluklarında başarıyla kullanmak/depolamak için yeni malzemeler ve teknolojiler geliştirmeye ihtiyaç duyulmuştur.

Enerjinin depolanması, sadece enerji arzı ve talebi arasındaki tutarsızlığı azaltmakla kalmaz, aynı zamanda enerji üretim sistemlerinin performansını iyileştirir ve diğer güvenilir biçimlere dönüştürerek enerji tasarrufunda önemli bir rol oynar. Enerji, mekanik (sıkıştırılmış hava, volan vb.), elektrik (ör., çift katmanlı kapasitörler), elektrokimyasal (ör. piller), kimyasal (ör. yakıtlar) ve termal enerji depoları gibi çeşitli şekillerde depolanabilir (Vakhshouri, 2020). Termal enerji depolama (TED), endüstrinin çeşitli alanlarında sayısız fayda sağladığı için pek çok mühendislik alanı için de büyük önem taşımaktadır (Hasnain, 1998). TED, ekonomik açıdan en çok güneş ışığı gibi uygulamalar için tercih edilmektedir (Katekar ve Deshmukh, 2020).

Termal enerjinin faydalı uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılması için, kullanılmayan enerjinin depolanabileceği ve gerektiğinde kullanılabilmesi bir termal enerji depolama sistemi gereklidir. TED işlemi; yükleme, depolama ve boşaltma olmak üzere en az üç adım içerir (Magendran ve diğ., 2019; Hasnain, 1998). Avantajları ve dezavantajları olan üç yaygın termal enerji depolama mekanizması vardır; gizli ısı depolaması, duyulur ısı depolaması ve kimyasal enerji depolaması (George ve diğ., 2020). TED'de en yaygın kullanılan yöntem olan duyulur ısının, gizli ısıya oranla yüksek sıcaklık farklılıkları veya büyük hacimler gerektirmesi, buna karşın gizli ısı depolamanın, faz değişim süreci sırasında sıcaklık ve hacimde çok az değişiklik olurken, büyük depolama kapasitelerine sahip olması sebebiyle son zamanlarda termal enerjinin gizli ısı şeklinde depolanması daha çok tercih edilmektedir (Aydın, 2010; George ve diğ., 2020).

Gizli ısı, maddenin faz değişimi esnasında çevreden aldığı veya verdiği ısıdır. Gizli ısı yoluyla TED, bir malzemenin katıdan sıvıya veya sıvıdan gazıya ve bir faz değişikliği olana kadar ısıtılmasını içerir. Malzeme, faz değişim sıcaklığına ulaştığında, duruma bağlı olarak füzyon veya buharlaşma gizli ısı olarak bilinen dönüşümü gerçekleştirmek için büyük miktarda ısıyı emer ve bu şekilde enerji depolanır. Genel olarak, gizli ısı depolama sistemleri depolama ortamının katı ve sıvı fazları arasındaki gizli ısıyı kullanır. Gizli ısı depolama sistemleri için kullanılan termal enerji depolama malzemeleri aynı zamanda Faz Değişim Malzemeleri (FDM) olarak bilinir.

2. FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ (FDM)

Katı-sıvı FDM'lerde; bir malzeme ısıtıldığında sıcaklık, erime sıcaklığına ulaşana kadar alınan enerjiyle doğru orantılı olarak artmaya başlar. Erime sıcaklığına ulaştıktan sonra ise malzemeye geçen enerji, sıcaklığı yükseltmez fakat bunun yerine katıdan sıvıya geçişi (gizli ısı) gerçekleştirmek için kullanılır, yani malzeme izotermal olarak alınan termal enerjiyi depolar. Dönüşüm tamamlandığında ve malzeme tamamen sıvı haldeyken, sıcaklık, faz değişikliğinde meydana gelen buharlaşma noktasına ulaşana kadar bir ısı girdisi aldığı için tekrar yükselmeye başlar. Soğutma işlemi de ısıtma işlemiyle aynı şekilde çalışır, yani depolanan enerjiyi gizli ısı olarak sabit bir sıcaklıkta çıkarmak mümkündür. Katı-sıvı faz değişiminde, diğer faz değişimlerine göre daha az hacim değişikliği gerçekleşir (%10 veya daha az) (Cárdenas ve Leon, 2013).

Gizli ısı depolama sisteminin başarılı bir şekilde kullanılmasında uygun FDM seçimi oldukça önemlidir ve gizli ısı depolama birimi için uygun bir FDM belirlenirken, bazı termal, fiziksel, kinetik, kimyasal ve ekonomik özelliklerine dikkat edilmelidir (Tablo 1).

FDM'ler, organikler, inorganikler ve ötektikler olmak üzere, üç ana kategoriye ayrılırlar. Organikler parafin ve yağ asitlerini içerirken, inorganikler tuz hidratları ve metaliklerden oluşur, ötektikler ise iki veya daha fazla FDM'nin homojen bir karışımıdır. İnorganik FDM düşük maliyet, yüksek ısı depolama kapasitesi ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olsa da, organik FDM ile karşılaştırıldığında kimyasal olarak kararlı değildir. İnorganik FDM ayrıca organik FDM ile karşılaştırıldığında aşındırıcı davranış ve histerezis sergiler. Uygulamalarda organik FDM'ler içinde parafin en esnek erime sıcaklığı aralığına sahiptir. Parafin vaks (alkanlar) için kimyasal formül C_nH_{2n+2} olduğundan, karbon atomlarının sayısı artırılacak şekilde FDM seçilerek erime sıcaklığı ve gizli füzyon ısısı artırılabilir. Ayrıca parafin, kimyasal ve fiziksel olarak kararlıdır, endüstriyel olarak büyük ölçekte üretilir, ucuzdur ve güneş enerjisi endüstrisinde, inşaat malzemeleri ve endüstriyel atık yönetiminde çeşitli uygulamalarda kullanılır (Geoge ve diğ., 2020).

Tablo 1. Katı-Sıvı Faz Değişim Malzemelerinden Beklenen Özellikler (Rathod, 2018; Katekar ve Deshmukh, 2020)

Termal Özellikler	-Belirlenen uygulamalar için gerekli aralıkta erime noktası -Birim hacim başına yüksek gizli füzyon ısısı -Daha iyi ısı transferi için katı ve sıvı fazların yüksek ısı iletkenliği -İlave duyulur ısı depolama için daha yüksek özgül ısı
Fiziksel Özellikler	-Uygun faz dengesi -Faz geçişi sırasında hacimde küçük değişiklik -Düzenli faz değiştirme karakteristiği -Düşük buhar basıncı -Yüksek yoğunluk
Kinetik Özellikler	-Donma sırasında çok az aşırı soğuma veya hiç soğumama (birkaç dereceden fazla aşırı soğuma uygun ısı eldesini engeller) -Yüksek çekirdeklenme oranları ve yüksek oranda kristal büyümesi (eriyik, termodinamik donma noktasında kristalleşmelidir) -Özellikle izotermal koşullarda etkili ısı aktarımı
Kimyasal Özellikler	-Yüksek sayıda faz değiştirme döngüsü sonrası kimyasal bozunmaya uğramaması -Malzemenin aşındırıcı etkisinin bulunmaması -Zehirli, yanıcı, kirletici ve patlayıcı olmaması
Ekonomik Kriterler	-Düşük fiyat -Geri dönüşüm ve artıma kolaylığı -Malzemenin kolay temin edilebilmesi

TED sistemlerinde çalışma sıcaklıkları dört farklı aralığa bölünmüştür. Bu nedenle, mevcut FDM'ler ilgili sıcaklık aralıklarına uyacak şekilde kullanılır. Bu sıcaklık aralıklarına göre FDM'ler; i) tipik olarak ticari ve ev tipi soğutma için uygulanan düşük sıcaklık aralığındaki FDM'ler (-20 - 5°C); ii) tipik olarak binalarda ısıtma - soğutma uygulamaları için kullanılan orta-düşük sıcaklık aralığı (5 - 40°C) için FDM'ler; iii) elektronik ve sıcak su ile güneş enerjisine dayalı ısıtma uygulamaları için orta sıcaklık aralığı (40 - 80°C) için FDM'ler; iv) atık ısı geri kazanımı, absorpsiyonlu soğutma ve elektrik üretimi prosesleri için yüksek sıcaklık aralığı (80 - 200°C veya daha fazla) için FDM'ler olarak gruplandırılır. Pratik olarak, uygulandıkları TED uygulamasının belirlediği tüm fiziksel, kimyasal ve ekonomik gereksinimleri tam olarak karşılayabilecek hiçbir FDM mevcut değildir. Organik FDM'ler genel olarak termal ve kimyasal olarak kararlıdır. Geri dönüştürülebilirler, çoğu durumda metaller için aşındırıcı olmayabilirler ve yüksek gizli füzyon ısısına sahip olabilirler. Bununla birlikte, olumsuz yanı, yanıcı, uçucu ve diğer FDM türlerine göre nispeten daha düşük faz değişim entalpisine sahiptirler. Ayrıca düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Bazı durumlarda, mühendislik polimer kapları veya kapsülleme ortamı ile temas halindeyken kimyasal inertlikleri sorgulanabilir. İnorganik faz değişim malzemeleri ise daha düşük maliyete, daha yüksek termal iletkenliğe ve gizli füzyon ısısına sahiptir. Bununla birlikte,

doğaları gereği aşındırıcıdırlar, termal stabiliteleri düşüktür ve sıklıkla faz ayrışmasına uğrarlar (Okogeri ve Stathopulos, 2021).

Günümüzde TED'de kullanılmak üzere yeni malzemelerin araştırılmasına yönelik çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar dışında, mevcut FDM'ler kullanılarak, malzemelerin kullanım alanlarının genişletilmesi amacıyla uygulamaya yönelik çalışmalar da yürütülmektedir. Güneş enerjisi, endüstriyel ısı geri kazanımı, elektrik enerjisi kapasite düzenlemesi, tekstil, sağlık hizmetleri, sıvılaştırılmış doğal gaz, sera tarımı, havacılık ve binalarda ısıtma ve soğutma amaçlı kullanımları gibi enerjiye bağımlı alanlara ait FDM uygulamaları ve fizibilitesi ile ilgili literatürde farklı derleme makaleleri mevcuttur.

3. PARAFİN VAKS BAZLI KOMPOZİT FAZ DEĞİŞİM MALZEMELERİ

Parafin FDM'ler, kimyasal bileşimlerine göre saf düz zincirli alkanların ve yaygın olarak "parafin vaks" olarak adlandırılan diğer hidrokarbonların karışımları olarak iki kategoriye ayrılabilir. Karışımlar, saf alkanlardan daha ucuz olduklarından ve geçiş sıcaklıkları farklı zincir uzunluklarındaki alkanların karıştırılmasıyla belirli bir uygulamaya göre ayarlanabildiğinden, TED uygulamalarında daha yaygın şekilde kullanılırlar (Kahwaji, 2018). Genel olarak, alkil zincirindeki karbon atomu sayısı arttıkça parafinin hem füzyon ısısı hem de erime sıcaklıkları artar (Yadav ve diğ., 2021). Araştırmacılar parafini fiziksel durumuna ve molekülündeki karbon atomu sayısına göre sınıflandırmıştır. Bu kategorilerde, oda sıcaklığında 1-4 karbon, gaz fazındaki saf alkanlara karşılık gelir; 5-17 karbon sıvı parafindir; 17'den fazla katı karbondan oluşan daha ağır moleküller ise katı vakslardır. Bu katı vakslar, doğrusal, izo veya dallanmış doymuş hidrokarbonların ve sikloalkan yapısının bir karışımına karşılık gelmektedir. (Okogeri ve Stathopulos, 2021). Parafinler, düşük kütlelerine göre yüksek enerji depolama yoğunluğu sağlar ve ihmal edilebilir aşırı soğuma ile uygun erime ve katılma gösterirler. Bununla birlikte, uygulamaları sınırlayan düşük termal iletkenlikleri ($\sim 0,2$ W/m²C) vardır (Aydın, 2010). Kimyasal olarak çok kararlıdırlar ve çoğu kimyasal ile reaksiyon vermezler. Saf parafinin pahalı bir madde olması nedeniyle, bugün gizli ısı depolama için çoğunlukla teknik sınıf parafinler kullanılmaktadır. Parafin vaksın erime noktası 30 ila 90°C arasında ve spesifik erime entalpisi ise 180-270 kJ/kg arasında değişmektedir (Okogeri ve Stathopulos, 2021). 55°C civarında eriyen ticari parafin vakslar en çok çalışılan türdür (Farid ve diğ., 2004). Artan zincir uzunluğu ile erime sıcaklığı ve gizli ısı değerleri yükselir. Yaklaşık 200 kJ/kg civarında iyi bir termal depolama kapasitesine sahiptirler. Aşırı soğumaları ihmal edilebilir düzeydedir. Maliyetinin düşük olmasının yanı sıra faz geçişleri sırasında faz ayrılmaları oluşmaması ve 500°C'nin altında kararlı yapısı bu malzemelerin en büyük avantajıdır. Erimeye küçük hacim değişiklikleri gösterirler ve eriyik formda düşük buhar basıncına sahiptirler (Sharma ve diğ., 2009).

Parafin vakslarının faz değişimleri katı ve sıvı arasında olduğu ve erimiş haldeyken sistemden sızma eğiliminde oldukları için uygulamalarda doğrudan kullanılamaz. Parafin vaks sızıntısını önlemek, destekleyici bir matris olarak çeşitli polimerlerle karıştırılarak gerçekleştirilebilir (Abdelrazeq ve diğ., 2019). Polimer ve vaksın birlikte eritilip karıştırılmasıyla birlikte polimer, vaksı sararak üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur (Mu ve diğ., 2016). FDM eridiğinde polimer matrisi içinde kalması için polimerin daha yüksek bir erime noktasına sahip olması gerekir. Sıkça kullanılan organik FDM türleri sızdırmazlığı zorlaştıran hidrokarbonlar içermesi sebebiyle birçok polimer ile uyumsuzdur. Bununla birlikte, çalışmalardan yüksek yoğunluklu polietilenin (HDPE) birçok farklı organik FDM türü ile uyum sağladığı görülmüştür (Freeman ve diğ., 2021). Polimerler paslanmadıkları, üretimleri kolay ve ucuz oldukları ve düşük yoğunluklu oldukları için ilgi çekici bir kapsülleme malzemesidir (Trigui ve diğ., 2014).

Parafin FDM'ler birçok olumlu özelliği bir araya getirir ve sonuç olarak ticari ölçekte ısı depolama uygulamaları için yaygın olarak kullanılır, ancak ham petrole olan bağımlılığı artıran fosil yakıtların bir yan ürünü olmaları ve dolayısıyla çevre dostu bir malzeme olmaması dikkat çekicidir. Dünya çapında çevre dostu ticari malzemelere yönelik artan ilginin aksine; parafinlerin FDM'ler olarak kullanımı ciddi bir zorluk teşkil eder. Ek olarak, parafinler doymuş hidrokarbon

karışımlarıdır ve bu nedenle molekülleri üzerinde mikroorganizmaların olası etkisi için aktif bir bölgeye sahip değildir. Bu, FDM'nin ömrü açısından bir avantaj olarak kabul edilirken, bu materyaller bir atık depolama sahasına atıldığında biyolojik olarak bozunmadığı için çevresel tehdit de oluşturur. Bu nedenle, ticari olarak kullanılan parafinlere alternatif, sürdürülebilir faz değişim malzemeleri hakkında daha yoğun araştırmalara ihtiyaç vardır (Okogeri ve Stathopoulos, 2021).

İstenilen mekanik ve termal özelliklere sahip termoplastik yapıdaki polimer matrisler oldukça fazla sayıdadır. Wu ve diğ. (2020) tarafından yayınlanan derleme makalede; stabilize şekilli FDM'lerde, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), polipropilen (PP), polimetil metakrilat gibi çok sayıda polimer (PMMA) ve poliüretan, destekleyici malzeme olarak kullanılabilenleri belirtilmiştir. Bu makalede diğer araştırmacıların yaptıkları çalışmalar şu şekilde özetlenmiştir: Trigui ve diğ. (2014) eritme yöntemi ile LDPE/PA'ya dayalı form-kararlı FDM hazırlamışlar ve sonuçlar, LDPE matrisinin, PA'nın katıdan sıvıya faz geçişi sırasında makroskopik düzeyde kompozitleri kompakt biçimde tutabildiğini göstermiştir. Mu ve diğ. (2016) yüksek ve düşük erime noktalı parafin vaksları ile yüksek erime viskoziteli HDPE karışımlarını araştırmışlardır. Yüksek erime noktalı parafine sahip karışımlar, düşük erime noktalı olanlardan mekanik olarak üstün özelliklere sahiptir ve her iki parafin vaks da HDPE üzerinde güçlü bir plastikleştirme etkisine sahiptir. Molefi ve diğ. (2010), yumuşak Fischer-Tropsch parafin ve üç farklı polietilen (HDPE, LDPE ve LLDPE) ile hazırlanan FDM'lerde, parafinin polimer matrisi içinde homojen bir şekilde dağıldığını ve polietilenlerin erime ve kristalleşme davranışını etkilediğini ortaya koymuşlardır. Alkan ve diğ. (2009), iyi termal güvenilirliğe ve kimyasal stabiliteye sahip parafin/PP kompozitlerini hazırlamak için çözelti döküm yöntemini kullanmışlardır. Bununla birlikte, geleneksel polimer bazlı stabilize şekilli FDM, yüksek şekil stabilitesi sergilemesine rağmen, yine de güçlü sertlik ve esneklik olmamasından kaynaklanan problemlerle karşılaşmıştır (Wu ve diğ. 2020).

PE, yüksek yapısal ve kimyasal benzerlikleri nedeniyle, FDM olarak parafin vakslarla karıştırmak için en yaygın kullanılan polimer olup, bu iki bileşen yüksek uyumluluğa sahiptir (Abdelrazeq, 2016). Ayrıca PE, toplam plastikler arasında %29'luk pazar payı ile en çok kullanılan polimerdir (Arnaiz ve diğ., 2013). Düşük fiyatına ek olarak, PE'nin temel özellikleri, çok çeşitli frekanslarda çok iyi kimyasal direnç, iyi işlenebilirlik, tokluk, esneklik ve şeffaf ince filmlerde mükemmel elektrik yalıtımına sahip olmasıdır (Ronca, 2017). PE'nin sınıflandırılması yoğunluk ve kimyasal özellikleri baz alınarak çeşitli kategorilerde yapılmasına karşın en fazla HDPE ve LDPE olarak üretilmektedir. Oluşan HDPE ve LDPE atıkları ise, uygun olması halinde eritilerek granül haline getirilebilmektedir (Arena ve diğ., 2006). Parafin vaksların bu polimerlerle karıştırılması, faz değişim malzemelerini kontrollü bir yapı ile kullanma fırsatı sağlar. Bir polimerik matris, bir faz değişim malzemesini, erimesinden sonra bile sabit formda sabitler ve sızıntıyı durdurur. Bu tür malzemeler kolayca şekillendirilir ve polimerik faz kendi spesifik özelliklerini gösterir (Abdou ve diğ., 2016).

Bu bölümde, kapsülleme malzemesi olarak en yoğun olarak kullanılan LDPE ve HDPE ile ilgili çalışmalar ve hazırlanan FDM'lerin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan katkı malzemeleriyle ilgili çalışmalar ele alınmıştır.

3.1. Polimer Bazlı Stabilize Şekli Kompozit FDM'ler

Son yıllarda, stabilize şekilli FDM'lerin hazırlanmasında, LDPE, HDPE veya PP gibi yüksek mekanik mukavemeti ve sürekli ağ yapısına sahip polimer malzemeler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ayrılmaz kristal fazları olan bu tür polimerlerin moleküler zincir yapılarında fiziksel çapraz bağlanma yoktur ve genellikle yüksek mekanik mukavemet ve düşük esneklik sergilerler (Hu ve diğ., 2022). Stabilize şekilli kompozitlerdeki FDM'lerin oranı ağırlıkça %70-80'e kadar çıkmaktadır. Polimer bazlı kompozit FDM'ler, çalışma sıcaklığı, polimerin erime noktalarının altında olması koşuluyla, FDM'ler katıdan sıvıya bir faz değişikliğine uğradığında şekillerini koruyabilir. Bununla birlikte, polimer bazlı stabil şekilli FDM'lerdeki parafin, yüzeye yayılma ve

kademeli olarak kaybolma eğilimindedir, bu da kullanım sürecinde sızıntı, donma ve termal özelliklerin hızlı bozulması gibi sorunlara yol açar. Olası sızıntıyı önlemek için ürün üzerinde aşılama, çapraz bağlama gibi yüzey işlemleri yapılabilir. Genel olarak, polimer bazlı stabilize şekilli FDM'lerin termal iletkenlikleri, ana bileşenlerinin tümü organik maddeler olduğu için düşüktür (Li ve diğ., 2009).

3.1.1. LLDPE/LDPE-Parafin Vaks Kompozit FDM'ler

Polietilen ve parafin vaks kompozitler, çok iyi ısı depolama özelliklerine sahiptir (George ve diğ., 2020). Materyal içindeki enerji depolaması, parafin miktarının bir fonksiyonu olacağından, materyalin mümkün olduğunca az polimerle stabilize edilmesi istenir. Kalıplanacak ve muhafaza yapısı olmadan kullanılacaksa, bu malzemelerin fiziksel mukavemetini anlamak çok önemlidir (Trigui ve diğ., 2014). Ancak, birçok FDM'nin termal iletkenliği nispeten düşük olduğundan (~0,1 W/(mK)), yüksek enerji depolama yalnızca FDM yüksek termal iletkenlik matrisiyle entegre edildiğinde mümkündür (Moon ve diğ., 2020). Geliştirilmiş özelliklere sahip malzemeler, farklı kimyasal bileşime ve fiziksel özelliklere sahip iki veya daha fazla polimerin karıştırılmasıyla elde edilebilir. Farklı polimerlerin karıştırılması yeni polimerlerin geliştirilmesine ekonomik bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) iyi mekanik özelliklere sahiptir. Alışveriş torbaları, ağır yük taşıma çuvalları, tarım filmleri, borular, astarlar, atık depolama sahaları ve atık havuzları LDPE'nin kullanıldığı malzemelere ve yerlere birkaç örnektir (Krupa ve Luyt, 2000). Plastik atık miktarındaki artış, özellikle farklı sınıflardaki polietilen plastiklerin kullanımı için yeni olasılıkların araştırılması ihtiyacını ortaya koymaktadır. Literatürde, LLDPE'nin FDM üretiminde kullanıldığı farklı çalışmalar mevcuttur. LLDPE/LDPE ile ilgili çalışmalar Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. LLDPE/LDPE-Parafin Vaks Bazlı Kompozit FDM'ler

Referans	Kapsülleme Malzemesi	Parafin Vaks İçeriği (%)	Karıştırma Şartları	Analizler
Krupa ve Luyt (2000)	LLDPE	2, 5, 10, 20, 30, 40	Birkaç dakika mekanik olarak karıştırma işleminden sonra 180°C'de 10 dakika süreyle presleme	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA).
Krupa ve Luyt (2001)	LLDPE	10, 20, 30, 40, 50	Ekstrüderde 180°C'de 100 rpm hızla karıştırıldıktan sonra yine 180°C'de 3 dakika süreyle presleme	DSC, Çekme Deneyleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).
Krupa ve diğ. (2007)	LDPE	30, 40, 50, 60	Bir plastikorderde 30 mililitrelik bir bölmede 160°C'de 10 dakika süreyle 35 rpm hızla karıştırma	DSC, TGA, SEM, Dinamik Mekaniksel Analiz (DMA).
Trigui ve diğ. (2014)	LDPE	10, 20, 30, 40, 50, 60	Bir plastikorderde 30 mililitrelik bir bölmede 140°C'de 10 dakika süreyle 35 rpm hızla karıştırma	DSC, Çekme ve Sertlik Deneyleri, Yüzey Sertliği Analizi.
Abdou ve diğ. (2016)	LDPE	2, 4, 6, 8, 10, 15	Bir plaztografda 150°C'de 30 rpm hızla 10 dakika süreyle karıştırma	DSC, TGA, Erime Akış İndeksi Analizi, Bozunma Kinetik Analizi
Elnahas ve diğ. (2018)	LDPE	2, 4, 6, 8, 10, 15	Bir plaztografda 150°C'de 30 rpm hızla 10 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra 120°C'de presleme	X ışını kırınımı (XRD), SEM.

LDPE, endüstride en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden birisidir. Yüksek frekanslı izolatörler, sıkma şişeleri, kimyasal tank kaplamaları, ağır yük torbaları ve su borularının imalatında ve ambalajlarda uygulama bulan çok kullanımlı bir malzemedir. Parafin vaksı LDPE ile karıştırmak; hafiflik, iyi işlenebilirlik ve düşük maliyet gibi birçok yararlı özellik sağlar (Elnahas ve diğ., 2018). Abdou ve diğ. (2016), yaptıkları bir çalışmada LDPE ile karıştırılmış yüksek vaks konsantrasyonlarının, elde edilen malzemenin erime sıcaklığında bir azalmaya yol açtığını göstermiş ve vaksın LDPE için plastikleştirici bir madde olduğunu belirtmişlerdir. Polimer/parafin vaks karışımlarının dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekliliğinin yanı sıra incelenen materyallerin morfolojisini ve faz davranışını belirlemek de önemlidir. Bu açıdan sadece DSC ölçümlerine dayanan karakterizasyon yeterli değildir (Krupa ve diğ., 2007). Krupa

ve diğ. (2007), LDPE ve sert, oksitlenmiş Fischer – Tropsch parafin vaks ve yumuşak parafin vaks olmak üzere iki tip parafin vaksına dayanan faz değişim malzemelerini incelemiştir. Örnekleri Brabender Plasticorder kullanarak hazırlamışlar ve örneklerin yapısını ve özelliklerini belirlemek için DSC ölçümleri, Dinamik Mekaniksel Analiz (DMA), TGA ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanmışlardır. Sert parafin vaksın, yumuşak parafin vakstan daha fazla, birlikte kristallenme gerçekleştirdiği için LDPE ile çok daha karışabilir olduğunu belirtmişlerdir. DMA sonuçlarından; özellikle vaks erimesinin üzerindeki sıcaklıklarda yumuşak vaks içeren karışımların zayıf malzeme mukavemetini doğrulamışlardır.

Polimerler paslanmadığından, üretilmesi kolay ve ucuz olduğundan ve düşük yoğunluğa sahip olduklarından dolayı FDM'ler için ilgi çekici bir kapsülleme malzemesi haline gelmişlerdir. Polimer ve FDM bileşiklerinin düşük yoğunluklu ve yüksek termal depolama kapasitesine sahip olduğu düşünülmektedir. Çalışmada Ekstrüderde LDPE/vaks FDM kompozitleri üretilerek pasif bir güneş duvarında, FDM kompoziti entegre bileşen olarak kullanılmıştır. Araştırmacılar, önerilen kompozit trombe duvarının, güneş enerjisinin bir bina kaplamasında günlük olarak depolanmasına olanak sağladığını belirtmişlerdir. Bu kompozitlerin termal taleplere karşı termal tepkisini belirlemek için bir deney düzeneği oluşturmuşlar ve ek olarak DSC ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar doğrultusunda, önerilen sistemin performansının, FDM'nin termal etkinliğinden etkilendiğini ve önemli miktarda enerji tasarrufu sağlanabileceğini belirtmişlerdir (Trigui ve diğ., 2014).

Polimerik malzemeler, gama ışınları gibi farklı iyonlaştırıcı radyasyon türlerinden etkilenir. Bu ışınların nükleer bilimdeki potansiyel uygulamaları nedeniyle bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkisi büyük önem taşımaktadır. Elnahas ve diğ. (2018) bu çalışmada, eritip karıştırarak LDPE/vaks karışımlarını elde etmişler ve daha sonra malzemeleri gama ışınlarına maruz bırakmışlardır. Gama radyasyonunun yapı, yüzey morfolojisi ve mekanik özellikler üzerindeki etkisini X-ışını kırınımı (XRD), SEM ve mekanik testler kullanarak araştırmışlardır. Parafin vaksı ve gama ışınları ile emilen dozun artırılmasının LDPE'nin morfolojisini etkilediğini ve mekanik özelliklerin büyük ölçüde artırıldığını belirtmişlerdir. Çalışmada, yoğunluğu $0,925\text{g/cm}^3$, erime noktası $130\text{ }^\circ\text{C}$ ve $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 7 g/10 dk erime akış indeksli, LDPE ve $0,88\text{ g/cm}^3$ yoğunluğa ve $65\text{ }^\circ\text{C}$ erime noktasına sahip parafin vaks, 30 rpm vida hızlı $150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bir ekstrüderde 10 dk süre ile eritilerek karıştırılmış ve ardından $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de preslenmiştir. Karışımlar $1,0\text{ mm}$ kalınlığında ince tabakalar halinde, sıcak bir preste kalıplanarak hazırlanmıştır. LDPE ve parafin vaks ağırlıkça $100/0$, $98/2$, $96/4$, $94/6$, $92/8$, $90/10$ ve $85/15$ oranları ile hazırlanmıştır. LDPE içeriğindeki vaks miktarının %15'in üzerine artırılması, faz ayrılmasına yol açmıştır. Vaks ile doyurulan LDPE amorf alanları, DSC ve TGA ile doğrulanmıştır. Hazırlanan numuneler ile, ASTM D-2765 metoduna göre çözücü ekstraksiyon yöntemi kullanılarak jel içeriği, XRD, SEM, mekanik testler ve ASTM D-2240 metoduna göre yüzey sertliği analizleri yapılmıştır. Araştırmacılar ayrıca, numuneleri gama ışınlarına maruz bırakarak gama radyasyonunun etkisi üzerinde çalışmıştır. Parafin vaks içeriğinin değişmesi LDPE'nin morfolojisini etkilemiştir. SEM görüntülerine göre LDPE'nin amorf doğası, polimer zincirlerinin daha az paketlenmesi anlamına gelir ve küçük moleküler ağırlıklı vaks zincirlerinin LDPE zincir ağına kolayca nüfuz etmesine izin verir. Parafin vaks, oranının düşük olması ve yüksek erime viskozitesine sahip olması sebebi ile LDPE ağında toplu olarak dağılmıştır. %10'un altında vaks içeriği homojen ve iyi disperse olmuş LDPE molekülleri için bağlayıcı görevi görmüş ve dolayısıyla LDPE'nin mekanik özelliklerini değiştirmiştir (Elnahas ve diğ., 2018).

3.1.2. HDPE-Parafin Vaks Kompozit FDM'ler

HDPE, bir ticari termoplastik polimeridir ve düzenli zincir yapısı, düşük maliyet ve işleme için düşük enerji talebi kombinasyonu ve iyi mekanik özellikler gibi üstün özellikleri nedeniyle, farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. HDPE'nin mekanik, termal, işleme vb. özellikleri, polimer matrisine organik veya inorganik parçacıkların ilave edilmesiyle daha da geliştirilebilmektedir. Son zamanlarda, çeşitli ısı transfer uygulamaları için üstün termal iletkenliğe sahip HDPE malzemeleri dikkate alınmıştır (Chaudhry ve diğ., 2020). HDPE, polivinil

klorür (PVC) ve polipropilenden (PP) sonra hacimsel olarak dünyanın üçüncü büyük ticari plastik malzemesidir. HDPE'nin artan talebi ve üretimi, düşük kullanım ömrü nedeniyle nihai atık akışında büyük miktarların birikmesine yol açmıştır (Motawie ve diğ., 2015). HDPE ile ilgili çalışmalar Tablo 3'te özetlenmiştir.

Sotomayor ve diğ. (2014), plastik enjeksiyon kalıplama yöntemiyle HDPE/parafin vaks kullanarak faz değişim malzemeleri üretmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda, HDPE ve parafin vaksının enjeksiyonla kalıplanmış karışımlarının termal ve mekanik özellikleri nedeniyle FDM uygulamalarında oldukça uygun olduğunu belirlemişlerdir. Mu ve diğ. (2016), yüksek ve düşük erime noktalı parafin vaks ve HDPE'nin ekstrüzyonu ile FDM elde etmişlerdir. DSC analizinden FDM'lerin 89 J/g'a kadar gizli ısıları olduğu tespit edilmiş, bu nedenle bu kompozit malzemelerin gizli ısı termal depolama sistemleri uygulamaları için uygun bir seçenek olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek erime noktalı parafin vaks ve HDPE arasındaki beraber kristallenmenin sonucu olarak FDM karışımlarındaki yüksek erime noktalı parafin vaksın entalpisi azalırken, düşük erime noktalı parafin vaksın entalpisinin değişmeden kaldığını gözlemlemişlerdir. DMTA analizlerinden, her iki vaksın HDPE matrisi üzerinde plastikleştirici etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Molefi ve diğ. (2010), HDPE, LDPE ve LLDPE ile Fischer-Tropsch ticari parafin vaksını ayrı ayrı 50 mL'lik Brabender plaztografında karıştırarak faz değiştirme malzemeleri elde etmişler ve bu malzemelerin termal ve gerilme özelliklerini karşılaştırmışlardır. PE/vaks karışımlarında vaksın bulunmasının, üç polietilenin tamamının erime sıcaklıklarını düşürerek plastikleştirici etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Vaksın belirli bir polietilenin erime ve kristalleşme davranışını ne ölçüde etkilediğini, polietilen matrisinin morfolojisine ve kristallğine bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Çekme modülünün ise LDPE ve LLDPE içeren numunelerde artan vaks içeriği ile arttığını, HDPE içeren numunelerde ise azaldığını belirlemişlerdir. Polimer katkılı karışımların özellikleri, polimerin yapısına ve dallanma derecesine bağlıdır ve polietilene vaks ilave edilmesi durumunda kristallik önemli bir rol oynar (AlMaadeed ve diğ., 2015b). AlMaadeed ve diğ. (2015b), polietilenin zincir yapısının ve LDPE üretim işleminin bir yan ürünü olarak üretilen atık vaks içeriğinin, LDPE, LLDPE ve HDPE kompozitlerinin morfolojik, termal ve mekanik özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Polimer matrislere vaks ilavesinin, tüm karışımların mekanik performansını ve termal stabilitesini azalttığını ve farklı karışımların gerilme mukavemetinin genellikle artan vaks içeriği ile azaldığını belirtmişlerdir. Vaks içeriğinin arttırılmasının faz ayrımını arttırdığını bulmuşlardır. LDPE'nin, kısa ve uzun zincirli dallardan oluşan oldukça dallanmış yapısı nedeniyle daha az faz ayrılmasına maruz kaldığını ve vaksın polimer üzerinde belirgin bir plastikleştirici etkisi olmadığını belirlemişlerdir. LLDPE ve HDPE'nin, yüksek vaks konsantrasyonlarında (%30 ve %40) bir miktar etkilendiğini ve bunun nedeni olarak vaks yapısı ile etkileşime girebilen LLDPE ve HDPE kısa zincirli dallanmaların eşit olmayan dağılımından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Tablo 3. HDPE-Parafin Vaks Bazlı Kompozit FDMler

Referans	Kapsülleme Malzemesi	Vaks İçeriği (%)	Karıştırma Şartları	Analizler
Molefi ve diğ. (2010)	LLDPE/LDPE HDPE	30, 40, 50	Bir plaztografda 160°C'de 70 rpm hızla 15 dakika süreyle karıştırma	DSC, TGA, Çekme Deneyleri
Sotomayor ve diğ. (2014)	HDPE	5, 10, 20, 30, 40, 50	Saf bileşenler ilk olarak bir karıştırıcıda 15 dakika mekanik olarak karıştırıldıktan sonra bir çift vidalı ekstrüderde 40 rpm hızla karıştırma	DSC, TGA, DMA, Çekme Deneyleri, Reolojik Davranış
AlMaadeed ve diğ. (2015b)	LLDPE LDPE HDPE	10, 20, 30, 40	Bir çift vidalı ekstrüderde 0,7 kg/saat verimle ve 110 rpm hızla karıştırıldıktan sonra 180°C'de presleme	DSC, TGA, SEM, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Çekme Deneyleri.
Mu ve diğ. (2016)	HDPE	Erime noktası yüksek parafin vaks; 50, 65, 75 Erime noktası düşük parafin vaks; 40, 50, 65	Yüksek erime noktalı parafin vaks içeren karışımlar bir çift vidalı ekstrüderde 170°C'de 175 rpm hızla karıştırılarak, düşük erime noktalı parafin vaks içeren karışımlar bir çift vidalı ekstrüderde 160°C'de 300 rpm hızla karıştırma	DSC, TGA, SEM, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, XRD, Çekme Deneyleri

3.2. Organik Katkı Malzemeleri ile Özellikleri Geliştirilmiş Kompozit FDM'ler

Bu bölümde enerji depolama ve dönüştürme alanında hızla gelişen organik katkı malzemelerinin kullanılmış olduğu kompozit FDM'lerle ilgili çalışmalara odaklanılmıştır. Yüksek yüzey alanları, büyük kapasiteleri, mükemmel termal iletkenlikleri ve ayarlanabilir fonksiyonel yüzeyleri nedeniyle 1B, 2B ve 3B karbon bazlı malzemeler, organik FDM'lerin özelliklerini geliştirmek için en uygun malzemelerdir (Tong ve diğ., 2019). Karbon bazlı FDM kompozitleri için katkı malzemeleri, karbon nanotüpler (CNT) ve karbon fiberler (CNF) gibi tek boyutlu katkı malzemeleri olarak kategorize edilebilir; grafit ve grafen levhalar gibi iki boyutlu katkı malzemeleri ve karbon köpük ve genişletilmiş grafit (GG) gibi üç boyutlu katkı malzemeleridir (Yadav ve diğ.2021). Organik FDM'ler için polimer kapsülleme, kaplama ve şekil stabilizasyonu teknolojileri, son zamanlarda araştırmacıların incelemelerinde kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve özetlenmiştir. Kaplama teknolojileri, karbon bazlı malzemeler tasarlanabilir geometrik yapıları ve yüksek iletkenlik, yüksek yüzey alanı ve geometrik özel yapılar gibi mükemmel ısıl özellikleri nedeniyle öne çıkmıştır (Tong ve diğ., 2019). Karbon bazlı malzemelerle birlikte, organik FDM'lerin fiziksel ve termal özellikleri, atık ısı kullanımı, güneş enerjisi kullanımı ve termal yönetim gibi uygulamalara yönelik ihtiyacı karşılamak için değiştirilebilir. Aşağıdaki bölümlerde, en fazla karşılaşılan karbon bazlı malzemelerden “Genleşmiş Grafit” ve “CNT” ile hazırlanan kompozit faz değişim malzemeleri ile ilgili araştırmalar özetlenmiştir.

3.2.1. Genleşmiş Grafit-Parafin Vaks Kompozit FDM'ler

Genleşmiş grafit (GG), son yıllarda özellikle parafin bazlı FDM'lerin zayıf olan termal iletkenliğini artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. GG, yüksek sıcaklıklarda hızla genişleyen doğal grafit pullarından oluşur. Yapısı gözenekli ve solucan benzeridir. Genleşmiş grafit ile ilgili yapılan çalışmalar Tablo 4'te özetlenmiştir.

Zhang ve Fang (2006), ağırlıkça %8 GG içeren parafin üzerinde çalışmış ve termal iletkenlikte önemli bir iyileşme bulmuşlardır. Krupa ve diğ. (2015), LLDPE, parafin vaks ve GG kullanarak elde ettiği termal iletkenliğe sahip faz değişim malzemelerinin fiziksel özelliklerini araştırmışlardır. Ağırlıkça %30, 40 ve 50 vaks içeren malzemelerin mekanik olarak kararlı ve yeterli mekanik mukavemete sahip olduğunu belirtmişlerdir. Depolanan enerji miktarının vaks içeriği ile orantılı olduğunu ve FDM karışımlarının termal iletkenliğinin, ağırlıkça %10 ve %15 GG ilavesiyle önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Mhike ve diğ. (2012), vaks, LDPE ve GG ile ürettikleri FDM'lerin morfolojilerini, termal iletkenliklerini, dinamik mekanik davranışlarını ve termal stabilitelelerinin yanı sıra vaks ve LDPE'nin birbirlerinin erime ve kristalleşme davranışları üzerlerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bununla beraber normal grafit ve GG'nin bu davranışlar üzerindeki etkilerini de incelemişlerdir. Vaks/LDPE/grafit kompozitlerinin termal iletkenliğinin, artan grafit içeriğiyle birlikte arttığını ve TGA sonuçlarından, vaks, LDPE ve grafitin karışımında ve farklı kompozitlerde iyi dağıldığını ve GG varlığının vaks/LDPE karışımının bozulmasını yavaşlattığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca DMA sonuçlarından, araştırılan farklı numunelerde vaksın yumuşatıcı etkisini ve grafitin güçlendirici etkisini doğrulamışlardır. Ling ve diğ. (2015)'nin çalışmasında, endüstriyel FDM'ye GG eklenmesinin termofiziksel özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kompozitlerin termal iletkenliğini tahmin etmek için EG-FDM kompozitinin yığın yoğunluğuna ve GG'nin FDM'deki ağırlık yüzdesine dayanan bir matematiksel model hazırlanmıştır. FDM'deki GG miktarı artmaya devam ettikçe, gizli ısı kapasitesi bir miktar azalmış, termal iletkenlikte yaklaşık 20 ila 60 kat artış olmuştur. Grafit parçacıklarının kullanımı, yüksek ısı iletkenliği, metallerin aksine düşük yoğunluk ve korozyona karşı yüksek direnç gibi avantajlara sahiptir (Lachheb ve diğ., 2014). AlMaadeed ve diğ. (2015), HDPE, parafin vaksı ve GG'den çift vidalı ekstrüderde faz değişim malzemeleri üretmişler ve GG'nin, kompozitler içinde iyi dağıldığını ve HDPE matrisinin erimesini veya kristalleşmesini etkilemediğini, zincir hareketliliğini azaltarak ve bozulmayı engelleyerek kompozitlerin termal stabilitesini arttırdığını belirlemişlerdir. Sobolciak ve diğ.

(2016), yaptıkları çalışmada LLDPE, vaks (erime noktası yaklaşık 42°C) ve GG'yi Brabender plaztografi kullanarak FDM üretmişler ve bu malzemelerin termal özelliklerini araştırmışlardır. Vaks ilavesinin, LLDPE/vaks karışımlarına dayanarak FDM'lerin hem termal iletkenliğini hem de termal yayılımını azalttığını, bununla birlikte, ağırlıkça %10 ve %15 GG ilave edilerek hazırlanan numunelerde termal iletkenlik ve termal yayılmada önemli bir artış sağlandığını belirlemişlerdir. Abdelrazeq (2016), sıcak kalıplama işlemi ile geri dönüştürülmüş bir bileşen olarak elde edilen atık HDPE'yi enerji depolama uygulamaları için uygun termal, mekanik ve elektriksel özelliklere sahip yeni bir kompozit elde etmek için parafin vaks ve GG ile karıştırmıştır. Çalışmada malzemeleri, uzun dönemli davranışlarını karakterize etmek için 100 güne kadar seçilen koşullarda (sıcaklık, UV ışını ve nem) yapay olarak yaşlandırmış ve GG bulunmayan örneklerin 10-20 günlük UV maruziyetinden sonra kırıldığını, GG ile karıştırılan numunelerin ise 100 günlük yaşlanmadan sonra bile bütünlüklerini kaybetmediği gözlemlenmiştir. FDM'lere GG eklenmesinin malzemelerin termal iletkenliğini geliştirdiği ve böylece ısı transfer oranını arttırdığı, ayrıca grafitin vaksın erime noktasına kadar ısıtıldığında sistemden parafin sızıntısını önemli ölçüde azalttığı belirtilmiştir. JianShe ve diğ. (2019), FDM olarak parafin ve destekleyici malzeme olarak GG ile eriyik karıştırma yöntemiyle farklı içeriklerde kompozit hazırlamışlardır. Sonuçlar, parafin ve GG arasında fiziksel absorpsiyonun olduğunu göstermiştir. GG'nin, FDM kompozitinin parafin sızıntısını azalttığı, faz değişim sıcaklığını ve gizli ısıyı düşürdüğü ve termal kararlılığı güçlendirdiği için faydalı olduğu görülmüştür. Malzemelerin katı-sıvı faz değişimi gizli ısıyı, katı-katı gizli ısısından daha büyük bulunmuştur. Saf parafinin termal iletkenliği 0,12 W/m-K olarak bulunmuş, parafin ağırlıkça %10 GG ile karıştırıldığında 1,257 W/m-K'ye yükselmiştir. GG miktarının artması kompozit malzemenin termal iletkenliğini %948 artırarak önemli ölçüde iyileştirmiştir. Qu ve diğ. (2020)'nin makalesinde, GG-Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (GG-MWCNT) ve GG-Karbon Nanofiber (GG-CNF) hibrit malzemelerin, parafin-HDPE stabilize şekilli faz değişim malzemesinin (SSPCM) termal iletkenliği üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sinerjik termal iyileştirme etkisi ve ara yüzey termal direnci açısından, Parafin-HDPE/EG-MWCNT ve Parafin-HDPE/GG-CNF kompozit FDM'lerin termal iletkenliğini artırma ilkesi analiz edilmiştir. Model tahmini ve deneysel veriler arasındaki uyumu da inceleyen çalışmada sinerji faktörü η ile değiştirilmiş bir Maxwell-Garnett modeli önerilmiştir. Tek CN katkı maddesi EG'nin ağırlıkça %5 yüklemesi ile karşılaştırıldığında, hibrit CNs dolgu maddelerinin (GG-MWCNT ve GG-CNF) Parafin-HDPE SSPCM'nin termal iletkenlikleri sırasıyla %60 ve %21,2 arttırmıştır. Bu makaledeki hibrit CNs dolgu maddelerinin kütle oranları kapsamında, Parafin-HDPE/GG-MWCNT kompozit FDM, GG ve MWCNT'nin optimal kütle oranı 4:1 olmak üzere ısı iletkenlikte Parafin-HDPE/GG-CNF'den daha üstün performans sergilemiştir. Chriaa ve diğ. (2021)'nin çalışmasında, destekleyici olarak stiren-b-(etilen-ko-bütülen)-b-stiren (SEBS) tri-blok kopolimeri ve LDPE, termal iletkenliği iyileştirmek için GG kullanmıştır. FTIR analizine göre SEBS, LDPE, Hexadecane ve GG arasında iyi bir uyumluluk gözlenmiştir. FDM kompozitlerinin sırasıyla termal özelliklerini ve termal stabilitesini değerlendirmek için geçici Korumalı Sıcak Plaka Tekniği (TGHPT) ve bir Termogravimetrik analizör kullanılmıştır. Ayrıca, sızıntı testi, kompozitin mükemmel bir form kararlılığı özelliğine sahip olduğunu kanıtlamıştır. Genişletilmiş grafit kullanımı ile literatürde bildirilen hemen hemen tüm kütle oranlarının üstünde FDM içeriğine sahip (%75 kütle fraksiyonunda) kompozitte sızıntı gözlenmemiştir. Lin ve diğ. (2022) tarafından FDM'lerin termal iletkenliğini arttırmak için kullanılan çeşitli katkı maddeleri arasında, GG düşük maliyetli ancak etkili bir seçim olduğu kanıtlanmıştır. Bu çalışma, ışık emici olarak küçük miktarlarda CNT ekleyerek GG-parafin vaks kompozit FDM'lerin güneş emme kapasitesini daha da artırmayı amaçlamıştır. Ağırlıkça %5 GG ve ağırlıkça %2 CNT ile hazırlanan kompozit PCM'ler, yüksek gizli ısıyı (159 kJ/kg) korurken üstün termal iletkenlik (2,05 W/m-K), yüksek güneş emme kapasitesi (%94,2) göstermiştir. Termal ve optik özellikler, 1000 erime-donma döngüsünden sonra korunmuştur. Sonuç olarak, güneş-termal dönüşüm uygulamalarında kullanılabilecek yüksek performanslı bir kompozit elde edildiği gösterilmiştir.

Tablo 4. Genleşmiş Grafit-Polietilen-Parafin Vaks Bazlı FDMler

Referans	Vaks İçeriği (%)	GG İçeriği (%)	Analizler
Mhike ve diğ. (2012)	60	5, 7, 10	DSC, TGA, SEM, Termal İletkenlik, DMA.
Ling ve diğ. (2015)	65, 75	25, 35	DSC, Termal İletkenlik, SEM
AlMaadeed ve diğ. (2015a)	30, 40, 50	5, 10, 15	DSC, TGA, SEM, Çekme Deneyleri, Termal İletkenlik.
Krupa ve diğ. (2015)	30, 40, 50	5, 10, 15	DSC, SEM, Termal İletkenlik, Çekme Deneyleri, Reolojik Analizler Sızıntı Analizi.
Abdelrazeq (2016)	40, 50, 60	5, 10, 15	DSC, TGA, SEM, Termal İletkenlik, Çekme Deneyleri, FTIR, Sızıntı Analizi.
Sobolciak ve diğ. (2016)	40, 50	5, 10, 15	DSC, SEM, Geçici Korunmalı Sıcak Plaka Tekniği (TGHT), Termal İletkenlik.
JianShe ve diğ. (2019)	90, 92, 94	6, 8, 10	XRD, SEM, Micro DSCIIIa
Qu ve diğ. (2020)	75	0, 2,5, 3, 4, 5	Termal iletkenlik
Chriaa ve diğ. (2021)	75	5, 10, 15	TGHPT, FTIR, Sızıntı Analizi, Şekil Stabilizasyonu için Fotoğraflama, Termal İletkenlik, TGA
Lin ve diğ. (2022)	93	5	SEM, XRD, Raman, Termal İletkenlik, Kızılötesi Görüntüleme

Kompozit FDM'ler geleneksel FDM sınırlamalarının üstesinden gelebilse, kompozit FDM'ler için büyük ölçekli ve güvenilir üretim yöntemleri hala büyük ölçüde eksiktir. FDM bazlı kompozitlerin büyük çoğunluğu, laboratuvar teknikleriyle karakterizasyon için çok az miktarda üretilmektedir. Bu yöntemler, gerçek koşullar altında gizli ısı depolama uygulamaları için ihtiyaç duyulan sürekli büyük hacimli üretim için uygun değildir. Büyük ölçekli üretim yöntemlerinin eksikliği, gerçekleştirilen uygulamalar ölçeğinde formülasyon, imalat süreci, cihaz ve sistem seviyesi performansı arasındaki bağlantının kurulmasını zorlaştırmaktadır (Sciacovelli ve diğ., 2018). Sciacovelli ve diğ. (2018), HDPE bazlı kompozit FDM ile karbon grafit kullanarak kompozit FDM'lerin üretilmesi için sürekli bir ekstrüzyon işleminin kullanımını önermişlerdir. Sürekli ekstrüzyonun yüksek performanslı kompozit FDM'leri güvenilir bir şekilde üretmek için nasıl kullanılabileceğini ve kompozit FDM'nin kalitesini sağlamak için üretim süreci parametrelerinin nasıl dikkatli bir şekilde seçilmesi gerektiğini göstermişlerdir.

3.2.2. CNT Parafin Vaks Kompozit FDM'ler

Nanomalzemeler arasında CNT'ler genellikle silindir formunda bir grafit tabakası olarak ifade edilirler. SWCNT'ler ve MWCNT'ler olarak bilinen, yüksek yapısal kusursuzluğa sahip iki temel CNT türü vardır (Aqel ve diğ., 2012). CNT'ler, FDM'lerin sadece termal iletkenliğini arttırmaya değil aynı zamanda belirli sıcaklıklarda soğutma seviyesini azaltmaya ve FDM'nin stabilite aralığını arttırmaya da yardımcı olurlar. CNT'ler, gizli ısı termal depolama sistemleri için termal iletkenliği artırmak açısından büyük bir potansiyele sahiptirler (Han ve Fina, 2011). CNT ile ilgili çalışmalar Tablo 5'te özetlenmiştir.

Chen ve diğ. (2012), 20-30 nm çapında, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle ürettikleri MWCNT ve parafin vaks ile bir faz değişim malzemesi hazırlamışlardır. CNT ile hazırlanan kompozitin gizli ısısı 148-152 J/g olarak bulunmuştur ve bu değer saf parafin vaksın gizli ısısından yaklaşık %10 daha fazladır. CNT'nin eklenmesi parafinin termal iletkenliğini yaklaşık altı kat iyileştirmiştir. Faz değişimi entalpisi ve termal iletkenlikteki artış, Lennard-Jones potansiyeline dayalı olarak karbon nanotüpler ve parafin arasındaki moleküller arası çekime atfedilmiştir. Hazırlanan kompozitte, 100 döngüden sonra sızıntı gözlemlenmemiş ve iyi bir termal döngü performansı göstermiştir. Kompozitlerin iki hafta boyunca sürekli olarak 60°C'de ısıtılması sonucunda sızıntı görülmemiş ve yeterli şekil stabilizasyonu sağlanmıştır (Shaikh ve diğ., 2008). Zou ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada, grafit ve MWCNT ile hazırlanan kompozit FDM'lerde sonuçlar, 3/7 MWCNT/grafit kütle oranındaki kompozit FDM'nin, grafite ve MWCNT ile hazırlanan kompozitle kıyaslandığında termal iletkenliğin %31,8, %55,4 ve %124 arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, grafitin termal iletkenliğinin, MWCNT'ninkinden daha büyük olmasıdır. Ayrıca, kompozit FDM'lerin, saf FDM'ye kıyasla yüksek sıcaklık artış/azalma oranına sahip olduğu görülmüştür (Zou ve diğerleri, 2018). Magendran ve diğ. (2019), parafin vaksı ile MWCNT kullanarak faz değişim malzemeleri elde etmişler ve bu malzemelerin mikroskopik, termal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Analiz sonuçlarına göre, CNT'lerin

organik faz değişim materyalleri ile mükemmel kimyasal uyumluluğu, termal kararlılığı ve dayanıklılığı sayesinde ve potansiyel enerji depolama uygulamalarının geliştirilmesinde kullanılabileceğini kanıtlamışlardır. Harmen ve diğ., 2020 sırasıyla FDM, destekleyici matris ve termal iletkenlik artırıcı olarak farklı oranlarda kullandıkları parafin, LDPE ve MWCNT paralel dönen çift vidalı mikro ekstrüder kullanarak eriyik karıştırma yöntemiyle kompozit FDM hazırlamışlardır. Kompozitler modülasyonlu Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (MDSC), TGA, FTIR ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, kompozitlerin bileşenlerinin iyi kimyasal ve fiziksel uyumluluk içinde olduğunu göstermiştir. Ayrıca LDPE, katı-sıvı geçişi sırasında erimiş parafini sabit bir biçimde tutmuştur. Ağırlıkça %70-29-1 oranında parafin-LDPE-MWCNT, 93 J/g gizli ısı ile en iyi termal özellikleri sergilemiştir. MWCNT'nin ağırlıkça %1'i parafin-LDPE'nin termal iletkenliğini %28 oranında artırmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, stabilize şekilli FDM'nin yapı malzemelerinin termal durumunu ve binalardaki termal konforu iyileştirme potansiyeli olduğunu göstermiştir.

Tablo 5. Genleşmiş Grafit-Polietilen-Parafin Vaks Bazlı FDMler

Referans	Vaks İçeriği (%)	CNT İçeriği (%)	Analizler
Chen ve diğ. (2012)	81,84, 88,91, 96	4, 9,12, 16, 19	BET, SEM, DSC, TGA
Karaipekli ve diğ. (2017)	60	0,3, 0,5, 1	Sızıntı Analizi, SEM, FTIR, DSC, Termal Çevrim Testi, Termal iletkenlik
Zou ve diğ. (2018)	98-99	0,2, 0,5, 0,8, 1,0, 1,2, 1,5	DSC, SEM, Termal İletkenlik, Kızılötesi Görüntüleme
Magendran ve diğ. (2019)	95, 97, 99	1, 3, 5	FESEM, EDX, TGA, Çekme Testi, FTIR.
Harmen ve diğ. (2020)	70	1	FESEM, Termal İletkenlik, EDX, TGA, FTIR, Mekanik Testler

3.3. İnorganik Katkı Malzemeleri ile Özellikleri Geliştirilmiş Kompozit FDM'ler

İnorganik nanomalzemelerin termal iletkenliği, FDM'lerin iletkenliğini geliştirmede önemli bir rol oynar ve literatürde, farklı nanomalzeme (NM) türlerinin eklenmesi ile FDM geliştirilen çalışmalar mevcuttur. Malzemelerin termofiziksel özelliklerinin bileşenlerinin özelliklerine bağlı olması nedeniyle, ısı transferini artırma açısından daha yüksek termal iletkenliğe sahip nano yapılar tercih edilir; bununla birlikte, bu iletken malzemelerin bazıları uygun maliyetli değildir. Çalışmalarda, karbon bazlı malzemeler dahil edilirken, kompozit FDM'nin özgül ısısında azalmaya yol açtığı görülmüştür. İnorganik nanomalzemelerin eklenmesiyle FDM'lerin ısı transferinde artış ve alev geciktirmede iyileştirme gibi bazı özellikleri değişmiştir (Nazari ve diğ., 2021). Metaller, yani Fe, Al, Cu ve Ag veya metal oksitler, örneğin CuO, Al₂O₃, MgO, TiO₂ ve ZnO, FDM'lerin özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak uygulanan inorganik katkı malzemeleridir. Eklenen malzemenin tipi ve miktarı genel olarak FDM özelliklerini etkilerken, FDM'nin reolojik özellikleri, moleküler yapısı ve moleküller arası etkileşimleri katkı malzemesine göre değişir (Tony, 2021). Termal iletkenlik özelliklerini iyileştirmek için kullanılan farklı inorganik katkı malzemeleri ile ilgili çalışmalar Tablo 6'da özetlenmiştir.

Tablo 6. Nano Malzeme/Parafin Vaks Bazlı Kompozit FDMler

Referans	İnorganik malzeme	Nanomalzeme İçeriği (%)	Analizler
Ebrahimi ve diğ. (2015)	Al ₂ O ₃	0, 2, 5	Yoğunluk, Viskozite, Termal İletkenlik
Arasu ve diğ. (2012)	CuO ve Al ₂ O ₃	1-5	Termal İletkenlik, Viskozite
Mohamed ve diğ. (2017)	α-nano alümina	0,5, 1, 2	DSC, XRD, Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Termal İletkenlik.
Chaichan ve Kazem, (2018)	Al ₂ O ₃	0,5, 1, 2, 3	Yoğunluk, Viskozite, Termal İletkenlik
Al Ghossein ve diğ. (2017)	Ag	1, 2, 3,5, 5, 6,5, 8, 10	Termal İletkenlik, TEM, DSC, XRD
Arshad ve diğ. (2020)	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ ve CuO	1	SEM, XRD, TGA, DSC, EDX, Termal İletkenlik
Fang ve diğ. (2014)	Altıgen bor nitrid	0, 1, 2, 5,10	Termal İletkenlik, XRD, DSC

Li ve diğ. (2016)	TiO ₂	20-35	XRD, SEM, DSC, FTIR, TGA, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), İletkenlik Analizi
Pradeep ve diğ. (2020)	Nano gümüş parçacıkları	0,05, 0,1	TEM, Erime ve Katılma Oranları Analizi.
George ve diğ. (2020)	PANI- nano CuO	0,1, 0,5, 1, 5	DSC, TGA, FESEM, FTIR, Termal İletkenlik, Işık Geçirgenliği.
Lin ve Al-Kayiem (2016)	Nano Cu	0,5, 1, 1,5, 2	DSC, TGA, FESEM, FTIR, Termal İletkenlik, Parçacık Boyutu Analizi.
Kumar ve diğ. (2020)	Nano CuO	1, 2, 3, 4	FESEM, Termal İletkenlik.

Ebrahimi ve diğ. (2015), Al₂O₃ nano partikülleri, FDM olarak parafin vaksa ekleyerek konsantrasyonun ısı transfer hızı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Sonuçlar, FDM'deki NM'lerin ağırlıkça %2 oranında kullanılmasının en yüksek erime hızına yol açtığını, %5 ağırlık konsantrasyonunda FDM'nin dinamik viskozitesindeki artış sebebiyle ısı transferinin bozulmasına neden olduğunu göstermiştir. Arasu ve diğ. (2012), tarafından yapılan çalışmaya göre, 50°C'den daha yüksek sıcaklıklarda parafin vaksa CuO nanoparçacıklarının eklenmesi, aynı hacimsel konsantrasyonda Al₂O₃ nanoparçacıklarının kullanılmasına göre hem dinamik viskozitede hem de termal iletkenlikte daha büyük bir artışa yol açmıştır. Hacimsel olarak %1 ile %5 arasında CuO ve Al₂O₃ nanoparçacıklar parafin vaksa eklenmiş, sonuçlara göre CuO ve Al₂O₃ nanoparçacıklarının %1 konsantrasyonda kullanılması durumunda, erimenin saf FDM'ye göre %2,9 ve %4,8 daha hızlı olduğu görülmüştür. α -nano alümina (α -Al₂O₃), umut verici yapısal, kimyasal ve morfolojik özellikleri nedeniyle endüstriyel öneme sahip seramik bir malzemedir (López ve diğ., 2006). Mohamed ve diğ. (2017), FDM hazırlamak için kullanılan vaksların gizli ısı depolama için büyük bir kaynak olmasına rağmen termal iletkenlikleri düşük olduğu için ve termal iletkenliklerini geliştirmek için iki tip işlenmiş petrol vaksına α -nano alümina eklenmesini araştırmışlardır. Termal iletkenliği geliştirmeyi başaran α -nano alüminanın, vaks içindeki artan oranlarıyla birlikte, termal iletkenlik ve gizli ısıda daha fazla artış sağladığını gözlemlemişlerdir. Parafin vaks ve farklı oranlarda Al₂O₃ hazırlanan FDM'de Al₂O₃ konsantrasyonunun artması ile FDM'nin termal iletkenliği, viskozite ve yoğunluğunda artış gizli ısı kapasitesinde ise azalma görülmüştür (Chaichan ve Kazem, 2018). Al Ghossein ve diğ. (2017), Ag nanopartikülleri farklı yöntemlerle eikosan bazlı PCM'ye eklemiş, katkı maddesi yükleme oranı arttıkça numunelerin gizli ısısında ve erime noktasında bir düşüş olduğu görülmüştür. Arshad ve diğ. (2020), FDM olarak RT-35HC, katkı maddesi olarak TiO₂, Al₂O₃ ve CuO nanoparçacıkları kullanmışlar, kompozit FDM'lerde genel olarak nanoparçacıkların eklenmesiyle erime/katılmanın faz değişim entalpisinin azaldığını görmüşlerdir TiO₂, Al₂O₃ ve CuO için sırasıyla 235,84, 234,79 ve 233,9 J/g gizli erime ısısı elde edilmiştir (Arshad ve diğ., 2020). Termal iletkenlik, yükleme ve boşaltma hızı olarak da bilinen malzemenin erime-katılma hızını etkiler. Nano boyutlu katkı maddelerinin eklenmesi, doğal taşınımı bastırarak bir malzemenin veya sıvının termal iletkenliğini artırabilir veya azaltabilir (Coetzee ve diğ., 2020). CuO nanoparçacıkların termal iletkenliğinin daha yüksek olması kompozit FDM'nin termal iletkenliğinin de artmasına sebep olmaktadır. Kompozit FDM'lerin termal iletkenlik sonuçlarındaki farklılıklar, nanopartiküllerin boyutundan, morfolojisinden, yoğunluğundan, termal iletkenliğinden ve FDM'lere dağılma stabilitesinden kaynaklanmaktadır. Al₂O₃ ve TiO₂ nanoparçacıkları, CuO nanoparçacıklarına kıyasla daha küçük boyut ve yoğunluğa ve daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle, daha güçlü bir homojenizasyon derecesine sahiptir ve FDM'de daha hızlı dağılırlar (Arshad ve diğ., 2020). Fang ve diğ. (2014), farklı yükleme oranlarında altıgen bor nitrür (h-BN) ile parafin bazlı kompozit faz değişim malzemelerinin (FDM'ler) üretimi ve karakterizasyonu çalışmasını yapmışlardır. Hem katı hem de sıvı fazlarda kompozit PCM'lerin termal iletkenliğinin, h-BN nano tabakalarının yüklenme oranının artması ile %60'a varan bir faktörle arttığı gösterilmiştir. Kompozit FDM'lerin erime/katılma noktalarının, h-BN nano tabakaları eklendiğinde neredeyse değişmediği, buna karşın gizli füzyon ısılarının yükleme ile hafifçe azaldığı bulunmuştur. Ek olarak, kompozit PCM'lerin termal iletkenliğinin artması ile hem erime hem de katılma ısı transfer hızları artmıştır. Li ve diğ. (2016), tarafından partikül stabilize emülsiyon yöntemi ile gözenekli TiO₂ köpükleri (PTF) hazırlanmıştır. TiO₂ köpükleri, ağırlıkça %20 ila ağırlıkça %35

arasında değişen içeriklerle bir yüzey aktif madde kullanılmadan parafin ile emprenye edilmiştir. Parafin/PTF (PTFP) kompozitlerinin iyi termal stabiliteye sahip olduğu görülmüştür. Termal iletkenliği daha da arttırmak ve PTF'nin adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek için, emülsiyona sakkaroz ilave edilmiş ve karbon/PTF (PTFC) oluşturmak üzere yerinde karbonize edilmiştir. Bu prosesin aynı zamanda kompozite form-kararlılık sağladığı düşünülmüştür. Pradeep ve diğ. (2020), gümüş nano parçacıkların FDM'lerin artan termal enerji depolama üzerindeki etkisi üzerine deneysel bir araştırma gerçekleştirmişlerdir. Nano parçacıklar olmadan ve nano partiküller ile parafin vaksın erime ve katılma özellikleri araştırılmıştır. Parafin vaksın gümüş nano parçacıkların eklenmesinin, faz değişim malzemelerinin erime ve katılma sıcaklıklarını düşürdüğü ve faz değişim malzemelerindeki gümüş nano parçacıkların konsantrasyonundaki artışın, malzemelerin termal enerji depolama yeteneğini arttırdığı sonucuna varılmıştır. Önemli bir iletken polimer olan polianilin, sentezi ve uygulamasıyla ilgili yayınların sayısı son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. George ve diğ. (2020), ayrı ayrı parafin vaks-polianilin (PANI) ve parafin vaks-bakır (II) oksit (CuO) karışımları hazırlamışlar ve PANI ve CuO nanomalzemelerinin etkilerini araştırmışlardır. Maksimum gizli ısı kapasitesi artışını parafin vaks-PANI kompozitlerinde %8,20, parafin vaks-CuO kompozitlerinde ise %7,81 olarak belirlemişlerdir. Maksimum termal iletkenlik artışını ise PANI kompozitlerinde yaklaşık %46,8, CuO kompozitlerinde ise yaklaşık %63,6 olarak bulmuşlardır. Lin ve Al Kayiem (2016), çalışmalarında farklı oranlarda Cu nanoparçacıkları parafine ekleyerek kompozit FDM'ler hazırlamışlar ve eklenen Cu parçacıkların eklenmesiyle, erime noktasının ve gizli füzyon ısısının düştüğünü, termal kararlılığın arttığını gözlemlemişlerdir. %0,5 Nano Cu-PCM, %1 Nano Cu-FDM, %1,5 Nano Cu-FDM ve %2 Nano Cu-PCM için termal iletkenlik değeri sırasıyla %14,0, %23,9, %42,5 ve %46,3 artmıştır. Kumar ve diğ. (2020), parafin vaksın termal iletkenliğini arttırmak parafin vaks-nano CuO kompozitleri hazırlamışlardır. Dört farklı CuO içerikte (%0,5, %1, %1,5, %2) hazırladıkları kompozitlerin termal iletkenliklerini belirleyip Maxwell-Garnett ve Bhattacharya ve diğerlerinin teorik modellerini kullanarak karşılaştırmış ve doğrulamışlardır. CuO nanopartiküllerinin, katı fazdaki parafin vaksın termal iletkenliğini CuO içeriklerine göre sırasıyla %2,77, %6,11, %7,78, %8,89, sıvı fazdaki parafin vaksın termal iletkenliğini ise %50, %95,5, %131,8, %172,7 artırdığını belirlemişlerdir.

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu derleme makalede, parafin vaksın faz değişim malzemesi üretiminde kullanımı ve özellikle polietilenlerle kapsüllenmesini kapsayan çalışmalar özetlenmiştir. PE, yüksek yapısal ve kimyasal benzerlikleri nedeniyle, FDM olarak parafin vakslarıyla karıştırmak için en yaygın kullanılan polimerdir. Birçok çalışmada, parafin vaksların bu polimerlerle belirli oranlarda karıştırılmasının, erimeden sonra bile FDM'yi sabitlediği ve sızıntıyı bastırdığı görülmüştür. Vaksın polimer matris içindeki dağılımının, büyük ölçüde polimere eklenen vaks miktarına ve polimerlerin moleküler yapısına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Araştırmacılar, artan vaks içeriği ile mekanik özelliklerde görülen düşüşler için farklı malzemeler veya hem mekanik özellikleri arttırabilecek hem de termal PE iletkenlik sorununu çözebilecek yeni malzemelerle ilgili çalışmalar da gerçekleştirmişlerdir. Genel olarak, parafinin ve parafin vaksının FDM üretiminde kullanımını kısıtlayan başlıca neden, düşük termal iletkenliğidir. GG'nin bu konuda olumlu etkileri birçok çalışmada ortaya konulmuştur. GG'nin dışında CNT'ler, nano Cu, gümüş nano parçacıkları, α -nano alümina, CuO ve PANI gibi diğer nanomalzemelerin ilavesiyle düşük olan termal iletkenliğin artırılması hızla gelişen nanoteknoloji alanında organik FDM'lerin önemini arttırmıştır. Söz konusu araştırmalar halen devam etmekte olup, araştırmacılar parafin vaksın düşük termal iletkenliğini ve gizli ısı kapasitesini arttırmak için farklı nanomalzeme önerilerinin de olabileceği öngörmektedir. Çalışmalarda kompozit FDM üretiminde çoğunlukla ticari parafin vaksı ile termoplastikler, GG ve nano malzemeler kullanıldığı görülmüştür. Fakat doğal kaynakların korunumu, iklim değişikliği gibi küresel çevre problemlerini azaltmak açısından kompozit FDM üretmek için kullanılacak malzemeler, atıklardan da elde edilebilir.

Ham polimerlerin yerine atık plastikleri atık depolama sahalarına atmak ve çevreye daha fazla zarar vermek yerine, geri dönüştürülmüş bu malzemeler akıllıca kullanılabilir ve r verimli bir şekilde kompozit FDM'lerin yapımına dahil edilebilir. Ticari parafin vaksların yerine de plastiklerin üretim işleminin yan ürünü olan vakslar veya yine atık plastiklerin pirolizinden elde edilen vakslar tercih edebilir ve ayrıca FDM'lerin özelliklerini geliştirmek için atık plastiklerin pirolizinden elde edilebilecek CNT'ler de kompozit FDM'lere katkı malzemesi olarak eklenebilir. Sonuç olarak bu çalışmanın, FDM'lerin polimerlerle kapsülasyonu hakkındaki araştırmaları anlamak ve gelecekteki araştırmalar için boşlukları ve fırsatları keşfetmek için termal enerji depolamaya başlayan araştırmacılar için faydalı olacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (20ADP199).

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar(lar), bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Bu araştırmada; Çağrı Önder Özdemir ve Hasret Akgün literatür araştırmaları, Aysun Özkan ve Zerrin Günkaya kavramsallaştırma, Müfide Banar makalenin kontrol ve gözden geçirme konularında katkı sağlamışlardır.

KAYNAKLAR

1. Abdelrazeq, H.W. (2016). Heat absorbers based on recycled polyethylene and paraffin wax for energy storage. *Master's Thesis*, Qatar University, College of Arts and Sciences. doi: <http://hdl.handle.net/10576/5098>
2. Abdelrazeq, H., Sobolčiak, P., Al-Ali Al-Maadeed, M., Ouederni, M ve Krupa, I. (2019) Recycled polyethylene/paraffin wax/expanded graphite based heat absorbers for thermal energy storage: an artificial aging study. *Molecules*, 24(7): 1217. doi: <https://doi.org/10.3390/molecules24071217>
3. Abdou, S. M., Elnahas, H. H., El-Zahed, H., ve Abdeldaym, A. (2016) Thermal behavior of gamma-irradiated low-density polyethylene/paraffin wax blend. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 171(5-6), 503-510. doi: <https://doi.org/10.1080/10420150.2016.1213729>
4. Alkan C., Kaya K., Sarı A. (2009). Preparation, Thermal Properties and Thermal Reliability of Form-Stable Paraffin/Polypropylene Composite for Thermal Energy Storage , 17(4), 254–258. doi:10.1007/s10924-009-0146-7
5. AlMaadeed, M. A., Labidi, S., Krupa, I. ve Karkri, M. (2015a) Effect of expanded graphite on the phase change materials of high density polyethylene/wax blends. *Thermochimica Acta*, 600, 35-44. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.023>
6. AlMaadeed, M. A., Labidi, S., Krupa, I. ve Ouederni, M. (2015b) Effect of waste wax and chain structure on the mechanical and physical properties of polyethylene. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(3), 388-399. doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.006>
7. Al Ghossein, R. M., Hossain, M. S., & Khodadadi, J. M. (2017). Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based silver nanostructure-enhanced phase change materials for thermal energy storage. *International Journal of Heat*

- and Mass Transfer*, 107, 697-711. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.059>
8. Aqel, A., Abou El-Nour, K. M., Ammar, R. A. ve Al-Warthan, A. (2012) Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1), 1-23. doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>
 9. Arasu, A., Sasmito, A., & Mujumdar, A. (2012). Thermal performance enhancement of paraffin wax with Al₂O₃ and CuO nanoparticles—a numerical study. *Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT)*, 2(4). doi: <http://dx.doi.org/10.5098/hmt.v2.4.3005>
 10. Arena, U., Mastellone, M.L., Camino, G. ve Boccaleri, E. (2006) An innovative process for mass production of multi-wall carbon nanotubes by means of low-cost pyrolysis of polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 91: 763-768. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.029>
 11. Arnaiz, N., Gomez-Rico, M.F., Gullon, I.M. ve Font, R. (2013) Production of carbon nanotubes from polyethylene pyrolysis gas and effect of temperature. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52: 14847-14854. doi: <https://doi.org/10.1021/ie401688n>
 12. Arshad, A., Jabbal, M., & Yan, Y. (2020). Thermophysical characteristics and application of metallic-oxide based mono and hybrid nanocomposite phase change materials for thermal management systems. *Applied Thermal Engineering*, 181, 115999. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115999>
 13. Aydın, A.A. (2010). The Synthesis and Thermal Properties of Novel Organic Phase Change Materials. *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
 14. Cárdenas, B. ve León, N. (2013) High temperature latent heat thermal energy storage: Phase change materials, design considerations and performance enhancement techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 724-737. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.028>
 15. Chaichan, M. T., & Kazem, H. A. (2018). Single slope solar distillator productivity improvement using phase change material and Al₂O₃ nanoparticle. *Solar Energy*, 164, 370-381. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.049>
 16. Chaudhry, A. U., Lonkar, S. P., Chudhary, R. G., Mabrouk, A. ve Abdala, A. A. (2020) Thermal, electrical, and mechanical properties of highly filled HDPE/graphite nanoplatelets composites. *Materials Today: Proceedings*, 29, 704-708. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.168>
 17. Chen, L., Zou, R., Xia, W., Liu, Z., Shang, Y., Zhu, J., ... & Cao, A. (2012). Electro-and photodriven phase change composites based on wax-infiltrated carbon nanotube sponges. *ACS nano*, 6(12), 10884-10892. doi: <https://doi.org/10.1021/nn304310n>
 18. Coetzee, D., Venkataraman, M., Militky, J., & Petru, M. (2020). Influence of nanoparticles on thermal and electrical conductivity of composites. *Polymers*, 12(4), 742. doi: <https://doi.org/10.3390/polym12040742>
 19. Ebrahimi, A., & Dadvand, A. (2015). Simulation of melting of a nano-enhanced phase change material (NePCM) in a square cavity with two heat source–sink pairs. *Alexandria engineering journal*, 54(4), 1003-1017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.09.007>
 20. Elnahas, H. H., Abdou, S. M., El-Zahed, H. ve Abdeldaym, A. (2018) Structural, morphological and mechanical properties of gamma irradiated low density polyethylene/paraffin wax blends. *Radiation Physics and Chemistry*, 151, 217-224. doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.06.030>

21. Fang, G., Tang, F. ve Cao, L. (2014) Preparation, thermal properties and applications of shape-stabilized thermal energy storage materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 237-259. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.179>
22. Farid, M. M., Khudhair, A. M., Razack, S. A. K. ve Al-Hallaj, S. (2004) A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion And Management*, 45(9-10), 1597-1615. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.015>
23. Freeman, T. B., Messenger, M. A., Troxler, C. J., Nawaz, K., Rodriguez, R. M., & Boetcher, S. K. (2021). Fused filament fabrication of novel phase-change material functional composites. *Additive Manufacturing*, 39, 101839. doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101839>
24. George, M., Pandey, A. K., Abd Rahim, N., Tyagi, V. V., Shahabuddin, S. ve Saidur, R. (2020) A novel polyaniline (PANI)/paraffin wax nano composite phase change material: Superior transition heat storage capacity, thermal conductivity and thermal reliability. *Solar Energy*, 204, 448-458. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.04.087>
25. Han, Z. ve Fina, A. (2011) Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36(7), 914-944. doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>
26. Harmen, Y., Chhiti, Y., Alaoui, F. E. M. H., Bentiss, F., Elkhouchi, M., Deshayes, L., ... & Bensitel, M. (2020, June). Storage efficiency of paraffin-LDPE-MWCNT phase change material for industrial building applications. In *2020 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC)* (pp. 1-6). IEEE. doi: 10.1109/REDEC49234.2020.9163856
27. Hu, D., Han, L., Zhou, W., Li, P., Huang, Y., Yang, Z., & Jia, X. (2022). Flexible phase change composite based on loading paraffin into cross-linked CNT/SBS network for thermal management and thermal storage. *Chemical Engineering Journal*, 437, 135056. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135056>
28. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), (2018). Global Warming of 1.5 °C, Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Erişim adresi: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/2/2019/05/SR15_SPM_version_report_LR.pdf (Erişim Tarihi: 07.05.2021)
29. JianShe, H., Chao, Y., Xu, Z., Jiao, Z., & JinXing, D. (2019). Structure and thermal properties of expanded graphite/paraffin composite phase change material. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41(1), 86-93. doi: <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1496199>
30. Karaipekli, A., Biçer, A., Sarı, A., & Tyagi, V. V. (2017). Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes. *Energy conversion and management*, 134, 373-381. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.053>
31. Katekar, V. P. ve Deshmukh, S. S. (2020) A review of the use of phase change materials on performance of solar stills. *Journal of Energy Storage*, 30, 101398. doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101398>
32. Khudhair, A. M. ve Farid, M. M. (2004) A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 45(2), 263-275. doi: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00131-6)
33. Krupa, I., Miková, G. ve Luyt, A. S. (2007) Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends. *European Polymer Journal*, 43(11), 4695-4705. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.022>

34. Krupa, I., Nógellová, Z., Špitalský, Z., Malíková, M., Sobolčíak, P., Abdelrazeq, H. W., ... ve Al-Maadeed, M. A. S. (2015) Positive influence of expanded graphite on the physical behavior of phase change materials based on linear low-density polyethylene and paraffin wax. *Thermochimica Acta*, 614, 218-225. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.06.028>
35. Krupa, I. ve Luyt, A. S. (2000) Thermal properties of uncross-linked and cross-linked LLDPE/wax blends. *Polymer Degradation and Stability*, 70(1), 111-117. doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00097-5)
36. Krupa, I. ve Luyt, A. S. (2001) Thermal and mechanical properties of extruded LLDPE/wax blends. *Polymer Degradation and Stability* 73(1), 157-161. doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00082-9)
37. Kumar, P. M., Anandkumar, R., Sudarvizhi, D., Mysamy, K. ve Nithish, M. (2020) Experimental and theoretical investigations on thermal conductivity of the paraffin wax using CuO nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 22, 1987-1993. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.164>
38. Lachheb, M., Karkri, M., Albouchi, F., Mzali, F. ve Nasrallah, S. B. (2014) Thermophysical properties estimation of paraffin/graphite composite phase change material using an inverse method. *Energy Conversion and Management*, 82, 229-237. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.021>
39. Li, J., Xue, P., Ding, W., Han, J., & Sun, G. (2009). Micro-encapsulated paraffin/high-density polyethylene/wood flour composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(10), 1761-1767. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.06.007>
40. Li, Y., Li, J., Deng, Y., Guan, W., Wang, X., & Qian, T. (2016). Preparation of paraffin/porous TiO₂ foams with enhanced thermal conductivity as PCM, by covering the TiO₂ surface with a carbon layer. *Applied energy*, 171, 37-45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.03.010>
41. Lin, S. C. ve Al-Kayiem, H. H. (2016) Evaluation of copper nanoparticles–Paraffin wax compositions for solar thermal energy storage. *Solar Energy*, 132, 267-278. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.03.004>
42. Lin, J., Ouyang, Y., Chen, L., Wen, K., Li, Y., Mu, H., ... & Long, J. (2022). Enhancing the solar absorption capacity of expanded graphite-paraffin wax composite phase change materials by introducing carbon nanotubes additives. *Surfaces and Interfaces*, 30, 101871. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101871>
43. Ling, Z., Chen, J., Xu, T., Fang, X., Gao, X., & Zhang, Z. (2015). Thermal conductivity of an organic phase change material/expanded graphite composite across the phase change temperature range and a novel thermal conductivity model. *Energy Conversion and Management*, 102, 202-208. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.11.040>
44. López, S. Y. R., Rodríguez, J. S. ve Sueyoshi, S. S. (2006) Low-temperature formation of alpha alumina powders via metal organic synthesis. *Azo J. of Materials Online*, 2. doi: 10.2240/azojomo0186
45. Magendran, S. S., Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Vaka, M., Walvekar, R., Khalid, M., ... ve Karri, R. R. (2019) Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: A review. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 20, 100399. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100399>
46. Mhike, W., Focke, W. W., Mofokeng, J. P. ve Luyt, A. S. (2012) Thermally conductive phase-change materials for energy storage based on low-density polyethylene, soft Fischer–Tropsch wax and graphite. *Thermochimica Acta*, 527, 75-82. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.008>

47. Mohamed, N. H., Soliman, F. S., El Maghraby, H. ve Moustfa, Y. M. (2017) Thermal conductivity enhancement of treated petroleum waxes, as phase change material, by α nano alumina: Energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1052-1058. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.009>
48. Molefi, J. A., Luyt, A. S. ve Krupa, I. (2010) Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer–Tropsch paraffin wax. *Thermochimica Acta*, 500(1-2), 88-92. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.002>
49. Moon, H., Miljkovic, N. ve King, W. P. (2020) High power density thermal energy storage using additively manufactured heat exchangers and phase change material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 153, 119591. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119591>
50. Motawie, M., Hanafi, S. A., Elmelawy, M. S., Ahmed, S. M., Mansour, N. A., Darwish, M. S. ve Abulyazied, D. E. (2015) Wax co-cracking synergism of high density polyethylene to alternative fuels. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(3), 353-361. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.004>
51. Mu, M., Basheer, P. A. M., Sha, W., Bai, Y. ve McNally, T. (2016) Shape stabilised phase change materials based on a high melt viscosity HDPE and paraffin waxes. *Applied Energy*, 162, 68-82. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.030>
52. Nazari, M. A., Maleki, A., Assad, M. E. H., Rosen, M. A., Haghghi, A., Sharabaty, H., & Chen, L. (2021). A review of nanomaterial incorporated phase change materials for solar thermal energy storage. *Solar Energy*, 228, 725-743. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.051>
53. Pradeep, N., Paramasivam, K., Rajesh, T., Purusothamanan, V. S. ve Iyahrja, S. (2021) Silver nanoparticles for enhanced thermal energy storage of phase change materials. *Materials Today: Proceedings*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.671>
54. Qu, Y., Wang, S., Tian, Y. ve Zhou, D. (2019) Comprehensive evaluation of Paraffin-HDPE shape stabilized PCM with hybrid carbon nano-additives. *Applied Thermal Engineering*, 163, 114404. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114404>
55. Rathod, M. K. (2018) Thermal stability of phase change material. *Phase Change Materials and Their Applications*. doi: 10.5772/intechopen.75923
56. Ronca, S. (2017) Polyethylene. In *Brydson's plastics materials*. 247-278. Butterworth-Heinemann. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4>
57. Sciacovelli, A., Navarro, M. E., Jin, Y., Qiao, G., Zheng, L., Leng, G., ... ve Ding, Y. (2018). High density polyethylene (HDPE)—Graphite composite manufactured by extrusion: A novel way to fabricate phase change materials for thermal energy storage. *Particuology*, 40, 131-140. doi: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.11.011>
58. Sharma, A., Tyagi, V. V., Chen, C. R. ve Buddhi, D. (2009) Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(2), 318-345. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>
59. Sobolciak, P., Karkri, M., Al-Maadeed, M. A. ve Krupa, I. (2016) Thermal characterization of phase change materials based on linear low-density polyethylene, paraffin wax and expanded graphite. *Renewable Energy*, 88, 372-382. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.056>
60. Sotomayor, M. E., Krupa, I., Várez, A. ve Levenfeld, B. (2014) Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials. *Renewable Energy*, 68, 140-145. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.036>

61. Telkes, M. ve Raymond, E. (1949) Storing solar heat in chemicals. *Heat. Vent.* 46. URL: <https://www.osti.gov/biblio/5118227>
62. Tong, X., Li, N., Zeng, M., & Wang, Q. (2019). Organic phase change materials confined in carbon-based materials for thermal properties enhancement: Recent advancement and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 108, 398-422. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.031>
63. Tony, M. A. (2021). Recent frontiers in solar energy storage via nanoparticles enhanced phase change materials: Succinct review on basics, applications, and their environmental aspects. *Energy Storage*, 3(4), e238. doi: <https://doi.org/10.1002/est2.238>
64. Trigui, A., Karkri, M. ve Krupa, I. (2014) Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material. *Energy Conversion and Management*, 77, 586-596. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.09.034>
65. Trigui, A., Karkri, M., Boudaya, C., Candau, Y., Ibos, L. ve Fois, M. (2014) Experimental investigation of a composite phase change material: Thermal-energy storage and release. *Journal of Composite Materials*, 48(1), 49-62. doi: <https://doi.org/10.1177/0021998312468185>
66. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), (2015). Adoption of the Paris Agreement, Twenty-first session, Paris, L.9/Rev.1. Erişim adresi: <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf> (Erişim Tarihi: 13.05.2021)
67. Vakhshouri, A. R. (2020) Paraffin as phase change material. *Paraffin Overview*, 1-23. doi: 10.5772/intechopen.90487
68. Verma, S. K. ve Tiwari, A. K. (2015) Progress of nanofluid application in solar collectors: a review. *Energy Conversion and Management*, 100, 324-346. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.04.071>
69. Wu, Y., Zhang, X., Xu, X., Lin, X. ve Liu, L. (2020) A review on the effect of external fields on solidification, melting and heat transfer enhancement of phase change materials. *Journal of Energy Storage*, 31, 101567. doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101567>
70. Yadav, A., Verma, A., Kumar, A., Dashmana, H., Kumar, A., Bhatnagar, P. K., & Jain, V. K. (2021). Recent Advances on Enhanced Thermal Conduction in Phase Change Materials using Carbon Nanomaterials. *Journal of Energy Storage*, 43, 103173. doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103173>
71. Zhang, Z. ve Fang, X. (2006) Study on paraffin/expanded graphite composite phase change thermal energy storage material. *Energy Conversion and Management*, 47(3), 303-310. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.03.004>
72. Zou, D., Ma, X., Liu, X., Zheng, P., & Hu, Y. (2018). Thermal performance enhancement of composite phase change materials (PCM) using graphene and carbon nanotubes as additives for the potential application in lithium-ion power battery. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 120, 33-41. doi: doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.12.024