T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GİYİLEBİLİR ELEKTRONİKLER İÇİN NANOLİF ESASLI ESNEK VE HİBRİT NANOJENERATÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Ömer Faruk ÜNSAL

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

OCAK 2024

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GİYİLEBİLİR ELEKTRONİKLER İÇİN NANOLİF ESASLI ESNEK VE HİBRİT NANOJENERATÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Ömer Faruk ÜNSAL
20420592003
ORCID: 0000-0001-8405-3676

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU
ORCID: 0000-0003-2960-5188

OCAK 2024

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 20420592003 numaralı Doktora Öğrencisi Ömer Faruk ÜNSAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "GİYİLEBİLİR ELEKTRONİKLER İÇİN NANOLİF ESASLI ESNEK VE HİBRİT NANOJENERATÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU** Bursa Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY** Bursa Uludağ Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Cemal HANİLÇİ Bursa Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ Bursa Uludağ Üniversitesi	.....
	Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ Bursa Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : ...../...../.....
Savunma Tarihi : 19 OCAK 2024

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 219M103 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Ömer Faruk ÜNSAL

İmzası:

Üretmekten keyif alanlara,

ÖNSÖZ

Hem doktora hem de yüksek lisans eğitimim boyunca danışmanlığımı yapan, şahsımı akademik olarak ortaya çıkaran, sabırla gelişimim için çaba harcayan, ve en önemlisi daima bana inanan danışman hocam Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU'na minnetlerimi ve saygılarımı sunarım. Hem yüksek lisans, hem de doktora eğitimim süresince laboratuvar çalışmalarında eksik kaldığım zamanlarda akademik tecrübesini esirgemeyen, motivasyonum eksik kaldığında motive edip ayağa kaldıran, her zaman biz öğrencilerinden fazla çalışan böylesine değerli bir bilim insanı ile çalışmış olduğum için, doktora mezuniyetim sonrasında da kendisinin öğrencisi olarak anılacağım için gurur duyuyorum.

Doktora tez çalışmalarım süresince Tez İzleme Komitesi'nde yapıcı yorumları, tez çalışmama katkıları ve ayırdıkları kıymetli zamanları için Doç. Dr. Cemal HANİLÇİ ve Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca savunma sınavım için jüri olmayı kabul eden ve vakitlerini sarfeden Prof. Dr. Sertan Kemal AKAY ve Doç. Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ hocalarıma da girdikleri zahmet için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ile katıldığım ve Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU tarafından liderlik edilen Akıllı Malzemeler Araştırma Grubu'nda yaklaşık 7 yıldır ortak çalışmalar yaptığımız, birbirimize destek olduğumuz, ve akademik gelişimimde çok ciddi bir rolü olan Dr. Öğr. Üyesi Yasin ALTIN'a teşekkür ederim. Yine bu araştırma grubunda birlikte çalıştığımız sevgili dostlarım Arş. Gör. Dr. İsmail BORAZAN, Dr. Ayşe SEZER HİÇYILMAZ, Arş. Gör. Ayten Nur YÜKSEL YILMAZ ve Arş. Gör. İnal Kaan DUYGUN'a destekleri için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca zaman zaman aynı odayı, zaman zaman aynı laboratuvarı paylaştığımız mesai arkadaşlarım Dr. Öğr. Üyesi Fatma DEMİRCİ ÖZKAN, Dr. Öğr. Üyesi Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR, Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur PARIN, Arş. Gör. Ahmet AYDIN ve Arş. Gör. Recep İLHAN'a teşekkürlerimi iletirim.

Tüm lisansüstü eğitimim sürecinde benimle birlikte strese giren, benimle birlikte rahatlayan, her zaman için madden ve manen desteklerini sunan aileme, ama özellikle anneme duyduğum minneti dile getirmek isterim.

Aralık 2023

Ömer Faruk ÜNSAL
Araştırma Görevlisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR

DMF : Dimetil formamid
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri
EDX : Enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisi
F : Flor
FT-IR : Fourier-Transform infrared spektroskopisi
GO : Grafen oksit
GO-HNF : Grafen oksit ilaveli hibrit nanolif
HMTA : Hekzametilen tetramin
HNF : Hibrit nanolifli yapı
HNG : Hibrit nanolifli yapı esaslı hibrit nanojeneratör
IPA : 2-propanol
LED : Işık yayan diyot
N : Azot
PHNF : Pürüzlendirilmiş hibrit nanolifli yapı
PHNG : Pürüzlendirilmiş hibrit nanolifli yapı esaslı hibrit nanojeneratör
PNG : Piezoelektrik nanojeneratör
PVDF : Poliviniliden florür
rGO : İndirgenmiş grafen oksit
rGO-HNF : İndirgenmiş grafen oksit ilave edilmiş hibrit nanolifli yapı
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
TGA : Termogravimetrik analiz
TNG : Triboelektrik nanojeneratör
TPU : Termoplastik poliüretan
XRD : X-Ray kırınım spektroskopisi
ZnO-NW : Çinko oksit nanotel

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

GİYİLEBİLİR ELEKTRONİKLER İÇİN NANOLİF ESASLI ESNEK VE HİBRİT NANOJENERATÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

GENİŞ ÖZET

Nanojeneratörler, ısıl veya mekanik uyarım ile ortaya çıkan elektriksel yük polarizasyonunu kullanarak elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. PNG ve TNG cihazlar, atık mekanik enerjiyi uyarıcı olarak kullanarak μW ile W arası mertebede elektriksel güç üreten nanojeneratörlerdir. Nanojeneraörler, elektronik cihazların yaygınlaşması ile artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla atık durumdaki basma, çekme, bükme kuvvetlerini kullanarak enerji devinimini sağlamak üzere doğal veya yapay çevrelere (yollar, ağaçlar, denizler vb.), cihaz ve makinelere (otomobiller, endüstriyel makineler vb.) veya insan bedeninin farklı bölgelerine entegre edilebilmektedir. Bununla beraber tekstil esaslı nanojeneratörler, nanojeneratörler ana başlığının altında oldukça geniş bir araştırma alanıdır. Tekstil esaslı nanojeneratörler, biyomekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülüp kullanılmasını sağlayan cihazlar veya direkt olarak biyomekanik sensör cihazlar olarak kullanılabilmektedir. Bu cihazların genel olarak enerji dönüşüm verimliliklerinde iki ana etken olarak cihaz tasarımı (aktif katman-elektrot konfigürasyonu) ve aktif katman ile elektrot malzemelerinin intensif özellikleri (düşük piezoelektrik katsayı, düşük veya uyumsuz yüzey yük yoğunluğu, düşük iletkenlik, kırılganlık vb.) göze çarpmaktadır. Fakat PNG ve TNG cihazların malzeme ve tasarımsorunlarının ötesinde kronik olarak sırasıyla düşük voltaj ve düşük akım problemleri mevcuttur. Piezoelektrik ve triboelektrik enerji dönüşüm mekanizmalarını tek bir cihaz bünyesinde barındırarak her iki prensibin de dezavantajlarının elimine edildiği HNG cihazlar son yıllarda oldukça popülarite kazanmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında hibrit ve üç boyutlu tasarlanmış nanolifli yapı esaslı piezoelektrik-triboelektrik HNG cihazlar geliştirilmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen HNG cihazların enerji üreten katmanı olarak kullanılan HNF'ler, PVDF ve TPU polimerlerinden üretilmiştir. Bu bağlamda bu iki polimere ait nanoliflerin elektro-eğirme metoduyla üretim süreçleri, hibrit üretim öncesinde ayrı ayrı optimize edilmiştir [1]. Optimizasyon işlemi, proses koşulları (voltaj, mesafe, besleme hızı) ve çevresel koşullar (sıcaklık, nem vb.) sabit tutularak polimer çözeltilerini oluşturan çözücü sistemlerin nanolif morfolojisine etkisinin incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Literatüre göre elektro-eğirme metodundaki çözelti parametreleri (derişim, viskozite, uçuculuk vb.), oluşan nanoliflerin morfolojilerini proses koşulları ve çevresel parametrelere kıyasla çok daha etkin bir şekilde kontrol etmektedir. Bu noktada, çözelti parametrelerinin çoğu polimer çözeltisinin viskozitesinin kontrolü ile ilişkilendirilmektedir. Örneğin; çözeltideki polimer derişimi ile çözelti viskozitesi doğru orantılıdır. Bunun yanı sıra kullanılan polimerin yüksek moleküler ağırlığa sahip olması da viskoziteyi etkin bir şekilde artırmaktadır. Çevresel koşulların, proses koşullarının, çözelti derişiminin ve kullanılan polimerin moleküler ağırlığının sabit tutulduğu bir senaryoda, çözücü sistemin değiştirilmesi, yani bahsedilen polimerin farklı çözme gücüne sahip çözücü sistemlerde çözülmesi de viskoziteyi değiştirmektedir. Bununla birlikte çözücü

sistemin nanolif morfolojisine bir diğer etkisi ise, çözücülerin uçuculuk özellikleri ile ilgilidir. Elektro-eğirme yönteminde polimer çözeltisi, elektrik alanın doğurduğu elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle çözelti besleme ucundan toplayıcı yüzeye doğru hareketi esnasında polimer jetleri oluşturur. Dolayısıyla bu hareket esnasında polimer jetinin çözücüsünü kaybederek katılaşması, nanolif oluşumu için elzemdir. Toplayıcı yüzeye çözücüsünü kaybetmeden ulaşan bir polimer jeti, çözelti formunda yüzeye yayılarak kendisinden sonra gelen polimer jetlerini de çözerek nanolif formunda katılaşmasını engellemekte ve filmsi bir yapı oluşturmaktadır. Daha ötesinde, PVDF gibi bazı polimerlerde çözeltinin yapıdan uzaklaşıp katılaşma süresi, farklı kristal fazlar arasında geçişe sebep olur ki PVDF ve türevi elektroaktif polimerlerde kristal yapı elektriksel, mekanik ve hatta kimyasal bazı özellikleri değiştirebilmektedir.DMF ve uçuculuğu DMF'e kıyasla oldukça yüksek olan aseton her iki polimer için de ortak çözücüler olduğundan çözeltiler DMF-aseton karışımında hazırlanmıştır. Çözücü karışımlardaki DMF mişktarı kütlece %35,0, %37,5, %40,0, %42,5, %45,0 ve %50,0 olarak belirlenmiştir. Tez çalışmasının bu kısmında, çözeltiyi oluşturan çözücü sistemin uçuculuğundaki artışın hem nanolif morfolojisine, hem de nanolifi oluşturan polimer zincirlerinin morfolojisine, yani kristal fazlar arası geçişlere etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda, üretilen nanolifli yapılardaki liflerin morfolojisi SEM metodu ile görüntülenirken kristal faz analizleri için ise FT-IR spektrumları esas alınmıştır. Nanolif üretimi, belirlenen çözücü karışımlarında %10 derişimdeki TPU ve PVDF çözeltileri ile 26 kV voltaj uygulanarak, 175 mm mesafedem, 1mL/sa besleme hızıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan SEM analizleri sonucunda, artan DMF oranının TPU nanolifli yapılarda, literatüre göre hatalı üretim olarak görülen boncuk oluşumunu tetiklediği görülmüştür. TPU nanoliflere ait ortalama yarıçap değerlerinin ise artan DMF oranı ile küçüldüğü tespit edilmiştir. PVDF nanolifli yapılar için ise çözücü sistemin boncuk oluşumunu çok yüksek DMF oranlarına kadar (%45-50) etkilemediği ve nanolif çaplarında anlamlı bir korelasyon ortaya koymadığı görülmüştür. Bunun yanı sıra %45 ve %50 DMF içeren çözücü sistemi kullanılan çözeltilerle üretilmiş hem TPU hem PVDF nanolifli yapılarda çözücünün düşük uçuculuğuna bağlı olarak alt yüzeyi filmsi, üst yüzeyi lifsi bir yapının ortaya çıktığı gözlenmiştir. Diğer yandan FT-IR analizlerine göre çözücü sistemin TPU polimerinin makro-moleküler morfolojisi üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı, ancak PVDF polimerinde kristal faz geçişlerini önemli oranda etkilediğini ortaya koymuştur. Sonuç olarak, kütlece %37,5 DMF-%62,5 aseton içeren çözücü sistemi, her iki polimer için de ideal çözücü sistemi olarak belirlenmiş ve çalışmanın devamında bu çözücü karışımı kullanılmıştır.

PVDF ve TPU polimerlerinin çözücü sistem optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra, bu çözücü karışımı kullanılarak HNF numuneler üretilmiş ve nanolif morfolojisinde nanojeneratör cihazlara uygun olarak ileri bir optimizasyon süreci uygulanmıştır [2]. Burada HNF yapılar, tek bir nanolifli yapıda iki farklı polimere (PVDF ve TPU) ait ve ayrı ayrı oluşmuş hibrit nanolifleri ifade etmektedir. HNF yapıların üretimi, iki farklı polimer çözeltisinin iki farklı besleme ucundan eş zamanlı olarak elektro-eğirme sürecine tabi tutulması ve tek bir toplayıcı yüzeyde lif formunda toplanması ile gerçekleşmektedir. HNF yapıların nanojeneratörlerde kullanımı ise yeni ortaya çıkmış ve henüz sadece birkaç yayında rapor edilmiş bir HNG cihaz konseptidir. Bu konsept, iki farklı polimerin nanoliflerinden oluşan bir HNF yapıya basma veya eğme kuvveti etki ettiğinde, farklı polimerlere ait nanoliflerin birbirine temas edip ayrılması ile tek bir uyarıcı kuvvet sayesinde iki farklı polimerin binlerce farklı noktadan temas ederek elektron transferi gerçekleştirmesi prensibine dayanmaktadır. Burada nanojeneratörün triboelektrik-piezoelektrik hibrit olarak tanımlanabilmesi için ise iki polimerden

birinin bir piezoelektrik polimerden seçilerek mekanik uyaranın piezoelektrik polimer üzerinde makro-moleküler polarizasyondan kaynaklanan ilave bir elektriksel yük oluşmasını sağlamak durumundadır. Diğer bir yandan, triboelektrik enerji dönüşümünün temel gereksinimi olan iki farklı dielektrik malzemenin birbirine temas edip ayrılması sürecinin geleneksel TNG cihazlarda mekanik deformasyona sebep olduğu göz önüne alındığında, dokunma-ayrılma hareketinin nanolifler arasında gerçekleşmesi ve cihazın tek bir kompakt yapıdan oluşması HNG cihaza ayrıca mekanik stabilite sağlamaktadır. Tez çalışmasının bu kısmında, TPU/PVDF HNF'lerin üretilmesi için bir önceki adımda ideal olarak belirlenen çözücü karışımı korunarak (kütlece %37,5 DMF:%62,5 aseton), farklı polimer konsantrasyonlarında (kütlece %5, %7, %9, %11, %13, %15) TPU ve PVDF çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Aynı konsantrasyondaki her iki polimer çözelti çiftleri eş zamanlı olarak sisteme 1,75 mL/sa hızla beslenmiş, üretim 36 kV voltaj uygulanarak 175 mm mesafede devam ettirilmiştir. Elde edilen nanolifli yapıların üst ve alt yüzeyleri 2 cm × 4 cm ebatlarında, manyetik sputtering tekniği kullanılarak alt ve üst elektrot olarak altın kaplanmıştır. Altın kaplanmış numuneler iki alüminyum bant arasına yerleştirilmiş, izolasyon amacıyla silikon reçine ile kaplanmış ve HNG cihazlar elde edilmiştir. HNG cihazlar, bu çalışma kapsamında tasarlanan bir periyodik basma cihazı ile elektro-mekanik olarak karakterize edilmiş, çıkış voltaj sinyalleri açık devre voltajı olarak bir osiloskop yardımıyla ölçülüp kaydedilmiştir. HNG cihazlara ait çıkış akım değerleri ise nanojeneratörün iki elektrotunun 100 kΩ büyüklüğünde bir direnç ile kısa devre yapılarak ölçülmesi ve Ohm Kanunu esas alınarak çıkış akım sinyallerinin hesaplanması ile elde edilmiştir. Ayrıca HNF yapılar, morfolojik değerlendirme amacıyla SEM analizine, elektro-aktif β-kristalin PVDF fazının tespiti için FT-IR analizine ve HNF yapıdaki polimerlerin termal özelliklerinin gözlenmesi için ise DSC analizine tabi tutulmuştur. Öncelikle, SEM analizleri sonucunda HNF'lerdeki ortalama nanolif yarıçapının polimer konsantrasyonu ile doğrusal olarak artarak 120,32 nm'den 337,57 nm'ye yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca HNF numunelerdeki PVDF ve TPU nanoliflerin ayrı ayrı görüntülenebilmesi amacıyla PVDF polimerine ait F atomlarına ve TPU polimerine ait N atomlarına SEM-EDX metodu ile haritalama yapılmış, HNF mat içerisinde ayrı ayrı olumuş PVDF ve TPU nanolifler görüntülenebilmiştir. TPU nanolifli yapıya, PVDF nanolifli yapıya ve HNF yapıya uygulanan FT-IR analizleri sonucunda ise HNF numunenin TPU polimerine ait karakteristik pikleri (3326 cm^{-1}, 1725 cm^{-1}, 1629 cm^{-1}, 1133 cm^{-1}) ile PVDF polimerine ait karakteristik pikleri (1229 cm^{-1}, 839 cm^{-1}, 509 cm^{-1}, 441 cm^{-1}) barındırdığı görülmüştür. Ayrıca PVDF nanolifli yapı, HNF ve toz PVDF numunelere uygulanan FT-IR analizlerinde, elde edilen pik şiddetleri esas alınarak elektro-aktif β-kristalin faz fraksiyonları hesaplanmış ve bu üç numunede β-kristalin faz oranları sırasıyla %55, %45 ve %28 olarak hesaplanmıştır. DSC analizlerinde ise TPU nanolifli yapıya ait 160-170 °C aralığında, literatürle de örtüşen belirli belirsiz bir erime piki gözlenirken PVDF nanolifli yapıda ise 159 °C'de 49,78 J/g entalpiye sahip keskin bir erime piki tespit edilmiştir. HNF numunede ise TPU'nun termo-kalorimetrik özelliklerinden dolayı net bir sinyal gözlenmezken, 159 °C'de 24,11 J/g entalpide bir erime piki gözlenmiştir, ki bu sinyal PVDF polimerinin erimesinden kaynaklanmaktadır. Bu noktada, HNF numunedeki PVDF polimerine ait erime entalpisinin saf PVDF nanolife ait erime entalpisine kıyasla yaklaşık %50 daha düşük olmasının sebebi, HNF numunede kütlece %50 civarında TPU polimerinin bulunmasıdır. Elektromekanik analizlerde ise öncelikle HNF yapının avantajının gösterilmesi amacıyla, saf PVDF nanolif esaslı bir nanojeneratör ile HNF esaslı bir nanojeneratör, yukarıda anlatılan metotla üretilmiş ve periyodik basma testi (4,2 Hz

basma frekansı) yapılarak çıkış voltaj ve akım sinyalleri ölçülmüştür. Elektromekanik karakterizasyon sonucunda PVDF-nanojeneratör 0,82 V ve 0,72 µA akım üretirken HNF esaslı nanojeneratör yaklaşık üç kat daha güçlü sinyaller üreterek 2,32 V ve 2,55 µA akım üretmiştir. Farklı polimer konsantrasyonlarında hazırlanmış çözeltiler ile üretilmiş HNG esaslı nanojeneratörler, %13 TPU ve %13 PVDF konsantrasyonuna kadar hem akım hem de voltaj değerlerinde (tepeden tepeye) yükseliş sergilemiş, %15 konsantrasyonda ise her iki değerde de düşüş gözlenmiştir. Böylece %13 TPU ve %13 PVDF çözeltilerinden elde edilmiş HNF esaslı nanojeneratör, 2,9 kV/m^2 voltaj yoğunluğu ve 3,182 mA/m^2 akım yoğunluğu ile ideal mofrolojide olduğunu göstermiştir.

Tez çalışmasının bir sonraki aşamasında da elektromekanik olarak optimum morfolojide olduğu belirlenen %13-HNF nanolifli yapılar kullanılmıştır. Bu bölümde, nanolifler arası yük transferinin iletken katkısı yapılarak artırılması ile cihaz verimliliğinin geliştirilmesi hedeflenmiştir [2]. Yük transferini kolaylaştırmak için ise TPU ve PVDF nanoliflerin yüzeyinin GO ile kaplanarak kimyasal indirgeme işlemi ile elektriksel olarak daha iletken olan rGO formuna dönüştürülmesi yoluna gidilmiştir. GO, grafen levhaların yüzeyine oksitli grupların (-COOH, -OH, =O) kovalent olarak bağlanmasıyla elde edilen ve elektriksel iletkenliği rGO veya grafen ile kıyaslandığında nispeten düşük bir nano-malzemedir. GO, suda oldukça homojen bir şekilde dağılabildiğinden çözelti esaslı iletken kaplama işlemlerinde kaplama homojenitesini iyileştirmek amacıyla sıkça kullanılmaktadır. Bir yüzeye homojen olarak kaplanmış GO levhaların kimyasal indirgenme işlemi gerçekleştirilerek bu oksitli gruplar yapıdan uzaklaştırılır ve kaplanan yüzeye elektriksel iletkenlik kazandırılmış olur. Ancak, nanolifli yapıda hem yüzeydeki nanoliflerin hem de nanolifli yapının iç kısımlarında kalan nanoliflerin homojen bir şekilde GO ile kaplanması geleneksel kaplama metotları ile (daldırma, püskürtme vb.) mümkün olmamaktadır. Bu metotlarda kaplama malzemesinin büyük kısmı yüzeydeki ve yüzeye konumlarda bulunan nanoliflerde birikmekte, iç kısımlarda kalan nanoliflere kaplama gerçekleştirilememektedir. Bu sebeple tez çalışmasının bu bölümünde elektro-eğirme prosesine eş zamanlı olarak elektro-püskürtme işlemi ile GO kaplanması, yüzeydeki veya iç kısımlardaki nanoliflerin eşit miktarda GO ile kaplanmasını sağlamıştır. TPU ve PVDF çözeltileri, önceki kısımda belirlenen koşullarda hazırlanmış ve iki ayrı besleme ucundan bağlanmışlardır. Sisteme üçüncü bir besleme ucundan ise farklı GO konsantrasyonundaki kaplama çözeltileri bağlanmıştır. Öncelikle TPU, PVDF ve GO çözeltilerinin eş zamanlı elektro-üretiminin gerçekleşebilmesi için deneme üretimleri yapılmış, önceki adımda belirlenmiş bazı parametrelerin değiştirilmesi gerekliliği doğmuştur. Bu bağlamda polimer çözeltilerine ait besleme uçları 130 mm mesafede tutulurken GO çözeltisine ait besleme ucu 80 mm mesafeye alınmış; voltaj ise sabit tutulmuştur. Polimer besleme hızları bir önceki adımda olduğu gibi 1,75 mL/sa olarak sabit tutulmuş, GO çözeltisi besleme hızı ise 7 mL/sa olarak belirlenmiştir. Bu parametreler esas alınarak GO dispersiyonları, tüm nanolifli yapıda kütlece sırasıyla %0,08, %0,24, %0,40, %0,56 ve %0,72 orana tekabül edecek konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. GO dispersiyonları, belirlenen miktarda kuru GO'nun öncelikle belirli miktar saf suda ultrasonik homojenizatör ile dağıtılması ve ardından buna suyun hacminin iki katı hacimde IPA ilave edilmesi ile elde edilmiştir. Üretim sonucu elde edilen nanolifli yapılar, bir gece açık havada kurutulduktan sonra kimyasal indirgeme işlemine geçilmiştir. İndirgeme işlemi için 0,5 M derişimde hidrazin hidrat çözeltileri hazırlanmış, nanolifli yapılar bu çözeltilere daldırılarak 75 °C'de gece boyu karıştırılarak sürdürülmüştür. Elde edilen nanolifli yapılar (rGO-HNF), çalışmanın bir önceki kısmında anlatılan teknikler

kullanılarak nanojeneratör (rGO-HNG) cihaz haline getirilmiştir. Öncelikle nanolifli yapılardaki PVDF'e ait β kristalin faz oranı FT-IR spektrumu yardımıyla hesaplanmıştır. Ancak grafen ve türevlerinin kızılötesi spektrumdaki ışığı soğurması nedeniyle sinyal şiddetleri artan rGO miktarı ile düşmüş, bu da β kristalin faz fraksiyonunun beklenenden düşük değerlerde hesaplanmasına yol açmıştır. HNF numunelerde nanoliflere kaplanmış rGO levhalar, SEM yöntemi ile görüntülenmiş ve rGO levhaların polimer nanolifleri sıkıca sardığı görülmüştür. Diğer yandan farklı oranlarda rGO içeren HNF numunelerin elektriksel dirençleri ölçülmüş ve rGO miktarındaki artışın beklenildiği üzere elektriksel direnci düşürdüğü, diğer bir değişle HNF numuneleri daha iletken kıldığı gözlenmiştir. Burada nanolifli yapıların elektriksel iletkenliği iki sebepten önem arz etmektedir. Birincisi; nanojeneratördeki enerji üreten aktif katmanın kalınlıklığının yüksek olması durumunda üretilen elektriksel yükün bir kısmı elektrotlara iletilemeden malzemenin elektriksel direncinde yok olabilmektedir. Bu sebeple özellikle aktif katmanın sadece yüzeyinin değil, iç kısımlarının da elektriksel yükü taşıyacak iletken malzemeler ile kaplanmış olması, elektriksel enerjinin elektrotlara taşınmasına yardımcı olacak ve cihaz verimliliğini artıracaktır. Aktif malzemenin iletkenlik seviyesini önemli kılan bir diğer sebeb ise, yapıya ilave edilen iletken miktarının çok yüksek olması halinde aktif katmanın iletkenliği artması ve iki elektrot arasında kısa devre oluşturma riskidir. Kısa devre halinde elektrotlarda yük toplanamadığından cihazın ürettiği elektriksel enerjiye ait çıkış sinyali gözlenemeyecektir. rGO-HNG numunelerin elektro-mekanik karakterizasyonu, bir önceki adımda olduğu gibi periyodik basma testi ile gerçekleştirilmiştir. Elektro-mekanik analiz sonucuna göre en yüksek GO katkısı yapılmış HNF ile üretilmiş nanojeneratörün 5,35 kV/m^2 voltaj yoğunluğu ve 5,454 mA/m^2 akım yoğunluğu üreterek en yüksek enerji dönüşüm performansını sergilediği belirlenmiştir. Bu değerler, kütlece %0,72 GO takviyesinin, katkısız HNF esaslı nanojeneratöre kıyasla çıkış voltaj ve akımını sırasıyla %84,5 ve %71,4 artırdığı anlamına gelmektedir. Elde edilen HNG cihazın çıkış sinyali esaslı elektromekanik karakterizasyonu haricinde depolama ve direkt kullanım denemeleri de gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple öncelikle nanojeneratörün elektrotları AC/DC dönüşümünün gerçekleşmesi için bir doğrultucu devreye bağlanmış, doğrultucu devreden çıkan pozitif ve negatif kutuplar ise 119 adet LED ampul den oluşan "SMR BTU" yazılmış (Smart Materials Research Group kısaltması ve Bursa Technical University kısaltması) bir devreye bağlanmıştır. Nanojeneratöre el ile basınç uygulanarak üretilen enerjinin bu 119 LED ampulü yakabildiği görülmüştür. Bunun yanı sıra bir depolama testi de gerçekleştirilmiştir. Depolama bileşeni olarak 4,7 μF kapasitansa sahip bir ticari kondansatör kullanılmıştır. HNG cihaz, periyodik basma cihazının mekanik uyarımı ile kondansatörün gerilimini 10 saniyede 0,9 volta ulaştırabilmiştir.

Tez çalışmasının bu bölümüne kadar nanolif morfolojisi ve yük transferini geliştirecek rGO kaplama prosesi başarıyla optimize edilmiştir. Bu tez çalışmasının devamında nanolifli yapının üç boyutlu tasarımı üzerine yoğunlaşılarak yüzey mühendisliği tekniklerinin kullanılması ile enerji dönüşüm veriminin geliştirilmesi hedeflenmiştir [3]. Bu sebeple HNF yapı içerisindeki hem TPU hem de PVDF nanoliflerin yüzeylerinin pürüzlendirilerek temas esnasında polimerler arası transfer edilen yük yoğunluğunun ve dolayısıyla çıkış sinyal şiddetinin artırılması hedeflenmiştir. Nanolif yüzeylerinin pürüzlendirilmesi işlemi, kurban malzeme metodu ile gerçekleştirilmiştir. Kurban malzeme tekniği basit olarak, iki farklı malzemenin birlikte işlenerek katı bir karışım elde edilmesi, ardından bu karışımda bulunan ve miktarca daha az bulunan malzemenin, ana malzemeye zarar vermeyecek fiziksel veya kimyasal metotlar

kullanılması koşuluyla yapıdan uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Böylece kurban malzemenin terk ettiği bölgelerde boşluklar oluşacağından pürüzlülük meydana gelmektedir. Nanolif yüzeylerinin pürüzlendirilmesi amacıyla TPU ve PVDF polimerleri ana malzeme olararak kullanılırken suda çözünen bir polimer olan PVP kurban malzeme olarak kullanılmıştır. Polimer çözeltileri, toplam polimer miktarının kütlece %6, %8, %10, %15 ve %30'u kurban malzeme içerecek şekilde hazırlanmış ve önceki adımlarda belirlenen elektro-eğirme parametreleri ile hibrit-blend nanolifler elde edilmiştir. Burada katkı olarak ilave edilen PVP polimeri yapıdan uzaklaşacağı için artan PVP katkı oranı, elde edilecek PHNF numunelerde pürüzlülüğün artması anlamına gelecektir. Elde edilen blend HNF numunelerdeki PVP polimerinin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla ise nanolifli yapılar, saf IPA içerisine daldırılmış ve 70 °C'de gece boyu bekletilerek PHNF yapılar elde edilmiştir. PVP polimerinin yapıdan uzaklaştığını doğrulamak amacıyla FT-IR ve DSC analizleri gerçekleştirilmiş, nanolif yüzeylerinde oluşturulan pürüzlülük ise SEM görüntüleri gösterilmiştir. Nanolifli yapılar, önceki adımlarda olduğu gibi manyetik sputter tekniği ile üst ve alt elektrot olarak metal kaplanmış, iki alüminyum bant arasına alınıp izolasyon amacıyla silikon ile kaplanmıştır ve böylece PHNG cihazlar elde edilmiştir. Pürüzlendirilmiş PHNG cihazların elektro-mekanik karakterizasyonları da periyodik basma cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle PVP içeren blend HNF, PHNF ve saf PVP'ye ait FT-IR spektrumlarına göz atıldığında PVP polimerine ait iki karakteristik titreşim sinyalinin (3350 cm^{-1} ve 1644 cm^{-1}) blend HNF numunede gözlenirken kimyasal aşındırma işlemi sonrası elde edilen PHNF numuneye ait FT-IR spektrumunda yok olduğu, böylece PVP polimerinin yapıdan uzaklaştırıldığı görülmüştür. Daha ötesi, DSC analizleri sonucu elde edilen sonuçlara göre PVP polimerinin yaklaşık 73 °C'de erime piki gözlenirken aynı erime pikinin PVP içeren blend HNF numunede 60 °C'de gözlendiği, ancak kimyasal aşındırma işlemi uygulanmış PHNF numunede kaybolduğu görülmektedir. Diğer yandan nanolif yüzeylerinde oluşturulan pürüzlülük, SEM görüntüleri ile gözlenebilmiştir. Elektromekanik testlerden elde edilen çıkış voltaj değeri, pürüzlendirme işlemi yapılmamış HNF esaslı HNG cihaz için 1,28 V iken yapıya belirlenen oranlarda ilave edilip daha sonra aşındırılan kurban malzeme oranı ile doğrusal olarak artmış ve PHNF30 için 2,24 V ile en yüksek çıkış voltajına ulaşmıştır. Diğer yandan çıkış akım değerlerindeki artış PVP katkısı ile doğrusal olmamakla birlikte, en yüksek çıkış akım değerinin yine PHNF30 numuneye ait olduğu tespit edilmiştir (5,60 μA). Buna ilaveten, PVP miktarının artırılması ve nanolif üretiminden sonra yapıdan uzaklaştırılması, elde edilen PHNF yapıdaki aktif malzeme (PVDF ve TPU) miktarının artan PVP katkısı ile düşüreceğinden yenilikçi bir yaklaşım ile numunelere ait çıkış sinyalleri, aktif katmandaki malzeme miktarını da dikkate alarak değerlendirilmiştir. Bu bağlamda spesifik voltaj ve spesifik akım kavramları, birim kütle PHNF başına sırasıyla V ve μA olarak ortaya çıkmıştır. Bu yaklaşıma göre, direkt çıkış sinyallerinde olduğu gibi PHNF30 esaslı nanolifli yapının 13,02 V/g ve 16,47 μA/g değerlere ulaşarak en yüksek performansı gösterdiği tespit edilmiştir.

Bir önceki bölümde nanolifli yapıların yüzeylerinin fiziksel olarak modifiye edilmesi ile HNG cihazın triboelektrik enerji dönüşüm mekanizması güçlendirilmiş, bu bölümde ise piezoelektrik enerji dönüşümünün güçlendirilmesi amaçlanmıştır [3]. Piezoelek olarak üretilen elektrik enerjisi yoğunluğunu güçlendirmek amacıyla PHNF yapının yüzeyinde piezoelektrik bir malzeme olan ZnO nanoteller dikey olarak yönlenmiş şekilde büyütülmüştür. Büyütme işlemi için öncelikle hacimce 1:1 su:etanol karışımı içerisinde ZnO nanopartikül dispersiyonu hazırlanmış ve PHNF30 numune, bu dispersiyona daldırılarak ZnO nanopartiküllerle kaplanmış, 70 °C'de

kurutulmuştur. Burada, nanolif yüzeyine tutunan ZnO nanopartiküller, büyütülecek ZnO nanoteller için çekirdek görevi görmektedir. Nanotel büyütme reaksiyonunun gerçekleştirileceği büyütme çözeltisi ise 0.02 M çinko nitrat ve 0.02 M HMTA içerecek şekilde saf su ile hazırlanmış, ZnO dispersiyonuna daldırılıp kurutulmuş PHNF30 numune büyütme çözeltisi ile birlikte 250 mL hacmindeki bir hidrotermal reaktöre alınmıştır. Reaksiyon 95 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca devam etmiştir ve PHNF30-Z nanolifli yapı elde edilmiştir. Buna ilaveten, önceki bölümlerde nanoliflerin yüzeyine kaplanan rGO levhaların performansa olan olumlu etkisi göz önüne alınarak PHNF30 numune, önceki bölümlerdeki gibi eş zamanlı elektro-püskürtme/elektro-eğirme tekniği kullanılarak rGO katkılı olarak da üretilmiştir. GO levhalardaki oksitli grupların giderilmesi ile elde edilen PHNF30-G yapı elde edilmiş ve ardından üzerinde yine hidrotermal metot kullanılarak ZnO nanoteller büyütülerek PHNF30-ZG numuneler elde edilmiştir. Hem PHNF30-Z hem de PHNF30-ZG, tez çalışmasının önceki kısımlarında belirtilen yöntem ve teknikler ile nanojeneratör haline getirilmiş ve elektromekanik olarak karakterize edilmiştir. Bunun yanı sıra PHNF30-z ve PHNF30-ZG numunelere ait temel malzeme karakterizasyonu, FT-IR, DSC, XRD ve TGA metotları ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, nanolifli yapılara yapılan XRD testleri sonucunda, spektrumlarda ZnO ve rGO malzemelerin varlığı, bu malzemelere ait karakteristik piklerin gözlemlenmesi ile kanıtlanmıştır. Bunun yanı sıra PHNF30, PHNF30-Z ve PHNF30-ZG nanolifli yapılarda bulunan ZnO ve rGO miktarlarının tayini için TGA metodu kullanılmıştır. TGA sonuçlarına göre, inorganik bir katkı içermeyen PHNF30 numunede PVDF ve TPU polimerleri içerisindeki safsızlıklardan kaynaklı kütlece %3 katı kalıntı tespit edilmiştir. Bu bilgi göz önüne alınarak PHNF30-Z ve PHNF30-ZG numunelerde %7,75 ZnO ve PHNF30-ZG numunede %2,13 rGO bulunduğu hesaplanmıştır. Elektromekanik karakterizasyonlar sonucunda ise PHNG30, PHNG30-Z ve PHNG30-ZG nanojeneratörlere ait voltaj değerleri sırasıyla 2.24 V, 3.52 V ve 4.76 V, akım değerleri sırasıyla 5.60 µA, 4.64 µA ve 6.88 µA olarak ölçülmüştür. Böylece tez çalışmasının bu bölümünde elde edilen en verimli HNG cihaz olarak PHNG30-ZG olarak belirlenmiştir. Bu numuneye ait spesifik çıkış voltaj ve akım değerleri ise sırasıyla 33,59 V/g ve 48,55 µA/g olarak hesaplanmıştır. Tüm bu veriler ışığında, yüzey modifikasyonu işlemleri ile fonksiyonelleştirilmiş HNF numuneler, nanojeneratör formunda herhangi bir işlem uygulanmamış HNF ile kıyaslandığında çıkış voltajı, çıkış akımı, spesifik voltaj çıkışı ve spesifik çıkış akımı değerlerinde sırasıyla %271,88, %230,77, %201,44 ve %168,12 artış anlamına gelmektedir. Bunun haricinde PHNG30-ZG cihaz için bazı kullanıcı denemeleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle bir önceki kısımda olduğu gibi enerji depolama testi için farklı kapasitans değerlerine sahip (0,22 µF, 2,2 µF, 4,7 µF, 10 µF ve 22 µF) ticari kondansatörler periyodik basma cihazının mekanik uyarımı altında nanojeneratör ile şarj edilmiştir. Denemeler sonucunda düşük kapasitansa sahip kondansatörlerdeki voltajın 1-5 saniye gibi kısa bir sürede 20 ile 25 V aralığına ulaşabildiği görülmüştür. Bir diğer denemede direkt kullanım amacıyla nanojeneratörün elektrotları bir doğrultucu devreye bağlanmış, fakat bu sefer doğrultucu devrenin çıkışları 0,22 µF'lık kondansatöre bağlanmıştır. Bu işlemin amacı, kullanılacak elektrik enerjisinin direkt nanojeneratör çıkışından çekilecek elektriksel akıma nazaran daha homojen bir şiddette, enerjiyi kullanacak komponentlere aktarılmasıdır ki kondansatörler elektronik devrelerde dalgalı olarak enerji sağlayan güç kaynaklarının sinyallerini homojenize etmek amacıyla filtre olarak kullanılmaktadır. Kondansatörün kutupları bir dijital sıcaklık ve nemölçere bağlanmış, nanojeneratöre uygulanan periyodik basma uyarımı ile bu cihazın çalıştırılabildiği görülmüştür. Giyilebilir nanojeneratör denemesi olarak ise bir tekstile entegre sensör

uygulaması prensibi ile, PHNF30-ZG numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İki yüzeyine manyetik sputter tekniği ile metal elektrotlar kaplanan nanolifli yapı, bir insanın koluna giyebileceği bir tekstil ürününün dirsek kısmına silikon reçine ile entegre edilmiştir. Kola giyilen bu tekstil ürününün dirsek bükülmesi ile elde edilen çıkış sinyalleri kaydedilmiş ve analiz edilmiştir. Kolun dirsekten 125° bükülmesi ile 0,6 V gerilim üretildiği saptanmış, bir diğer deyişle nanolifli yapı 4,8 mV/° bükülme hassasiyeti göstermiştir.

Tez çalışmasının iki önemli aşamasında kullanılan GO dispersiyonunun elektro-püskürtme yoluyla nanoliflere kaplanması yönteminin, HNF esaslı nanojeneratörlerde çıkış performansını yükselttiğinden önceki bölümlerde detaylı olarak bahsedilmektedir. Bu sebeple, saf PVDF nanolifli yapıların sadece yüzeylerine GO levhaların elektro-püskürtme yoluyla kaplanması ve manyetik sputter tekniği ile metal elektrot kaplanması işlemini ortadan kaldırarak rGO esaslı esnek elektrotların performansa etkisini incelemek amacıyla ilave bir çalışma yapılmıştır [4]. Öncelikle PVDF nanolifli yapılar, kütlece %10'luk PVDF çözeltilerinden elektro-eğirme yoluyla elde edilmiştir. Üretilen nanolifli yapılar, 2,5 cm × 8,0 cm ebatlarda açıklık kalacak şekilde iki polimerik maske arasına alınarak farklı kalınlıklarda GO ile kaplanmıştır. Kaplanan GO katmanın kalınlığı, sabit konsantrasyondaki GO dispersiyonunun elektro-püskürtme proses süresinin değiştirilmesiyle kontrol edilmiştir. Her bir kalınlık için tüm nanolifli yapının tek bir yüzeyine sırasıyla 2,5 mg, 5,0 mg, 7,5 mg, 10 mg ve 12,5 mg GO kaplanacak sürelerde elektro-püskürtme işlemi tamamlandıktan sonra nanolifli yapılar açık havada kurutulmuştur. Yüzeye kaplanan GO levhaların kimyasal indirgeme işleminin yapılması amacıyla numuneler, 0,1 M derişimde hidrazin çözeltisinin içerisine alınmış ve indirgeme işlemi 95 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca sürdürülmüştür. Elde edilen nanolifli yapılar, bu tez çalışmasında daha önce belirtilen teknikler kullanılarak nanojeneratör haline getirilmiştir. Bu bölümde rGO katmanların esnek elektrot olarak değerlendirilmesi hedeflendiğinden, elektromekanik karakterizasyonda diğer bölümlerden farklı olarak periyodik basma testi değil, periyodik eğme testi yapılmıştır. Nanolifli yapılardan alınan SEM görüntüleri, PVDF nanoliflerin rGO tarafından bir örtü gibi sarıldığını göstermiştir, ki bu durum polimer yüzeyindeki yük transferini iyileştirmek açısından önemlidir. Elektromekanik testler sonucunda, çıkış voltajının kaplama işlemi uygulanmamış nanolifli yapının rGO ile kaplanması ile 0,688 V'dan 0,488 V'a düştüğü gözlense de, 7,5 mg'lık kaplamaya kadar doğrusal olarak artarak 1,0 V'a kadar ulaştığı, ancak daha kalın kaplamalarda tekrar düşüşe geçtiği görülmüştür. Bu tez çalışmasındaki bir önceki bölümde olduğu gibi, spesifik voltaj analizi bu kısımda da gerçekleştirilmiştir ve 7,5 mg kaplama yapılmış nanojeneratörün bu kıyasla da en iyi sonucu verdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra, elektrot kaplama kalınlığının artışı ile çıkış voltajının önce yükselip belli bir kalınlığın üzerinde düşmesinin sebebi olarak da karbon esaslı rGO levhaların direncinin olduğu öngörülmektedir. Diğer bir deyişle, PVDF nanoliflerle ara yüzey oluşturan rGO levhalar yük transferini sağlarken, bu rGO levhalarla üst üste binen ve PVDF ile teması olmayan üst katmandaki rGO levhaların direncinden dolayı elektriksel sinyaller elektrotlara ulaşamamakta ve çıkış sinyal şiddeti düşmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hibrit nanojeneratör, nanolif, grafen, piezoelektrik, triboelektrik, yüzey mühendisliği.

DEVELOPMENT OF NANOFIBER-BASED FLEXIBLE AND HYBRID NANOGENERATORS FOR WEARABLE ELECTRONICS

COMPHERENSIVE SUMMARY

Nanogenerators are systems that generate electrical energy by utilizing electrical charge polarization arising from thermal or mechanical stimulation. PNG and TNG devices are nanogenerators that produce electrical power in the range of μW to W by utilizing waste mechanical energy as a stimulus. Nanogenerators, with the aim of meeting the increasing energy demand associated with the widespread use of electronic devices, can be integrated into natural or artificial environments (roads, trees, seas, etc.), devices and machines (automobiles, industrial machinery, etc.), or different regions of the human body, using waste compression, tension, and bending forces. Textile-based nanogenerators constitute a significant research area, under the category of nanogenerators. They can be employed as devices that convert biomechanical energy into electrical energy or directly as biomechanical sensor devices. The energy harvesting efficiency of these devices is influenced by two main factors: device design (active layer-electrode configuration) and the intensive properties of the active layer and electrode materials (such as low piezoelectric coefficient, low or imcompatible surface charge density, low conductivity, brittleness, etc.). However, beyond the material and design issues of PNG and TNG devices, chronic problems include low voltage and low current. HNG devices, which incorporate both piezoelectric and triboelectric energy conversion mechanisms in a single device, have gained popularity in recent years as they eliminate the disadvantages of both principles. In the context of this thesis study, hybrid and three-dimensionally designed nanofibrous structure-based piezoelectric-triboelectric HNG devices have been developed.

HNF mats used as the energy-generating layer in the developed HNG devices within the scope of this thesis study were produced from PVDF and TPU polymers. The fabrication processes of nanofibers for these two polymers through the electrospinning method were separately optimized before the hybrid fabrication [1]. The optimization process was carried out by examining the effect of solvent systems of polymer solutions on the nanofiber morphology while keeping process conditions (applied voltage, spinning distance, solution feed rate) and environmental conditions (temperature, humidity, etc.) constant. According to the literature, solution parameters (concentration, viscosity, volatility, etc.) are much more effectively controlled the morphologies of the resulting nanofibers compared to process conditions and environmental parameters. Further, most of the solution parameters are correlated with the control of polymer solution viscosity. For instance, the solution concentration is directly proportional to solution viscosity. Additionally, using a polymer with a high molecular weight effectively increases viscosity. In a scenario where environmental conditions, process conditions, polymer solution concentration, and the molecular weight of the used polymer are kept constant, changing the solvent system also alters the viscosity, since dissolving the polymer in solvent systems with different dissolving

powers. Moreover, another effect of the solvent system on nanofiber morphology is related to the volatility properties of the solvents. In the electrospinning method, the polymer solution, under the influence of the electrostatic forces generated by the electric field, forms polymer jets as it moves from the solution feed tip to the collector surface. Therefore, it is essential for the polymer jet to solidify in nanofiber form by losing its solvent during this movement. A polymer jet reaching the collector surface without losing its solvent spreads on the surface in the form of a solution, preventing subsequent polymer jets from solidifying into nanofibers by dissolving them and forming a film-like structure. Furthermore, in some polymers like PVDF, the time for the solution to move away and solidify may lead to a transition between different crystal phases. In electroactive polymers such as PVDF and its derivatives, the crystal structure can alter electrical, mechanical, and even some chemical properties. Since DMF and acetone are common solvents for both polymers, solutions were prepared in DMF-acetone mixture. The amount of DMF in the solvent mixtures was determined as 35.0%, 37.5%, 40.0%, 42.5%, 45.0%, and 50.0% by mass. In this part of the thesis study, the effect of the increase in volatility of the solvent system on both the nanofiber morphology and the morphology of the polymer chains forming the nanofiber, i.e., the transitions between crystal phases, was investigated. In this regard, the morphology of the fibers in the nanofibrous mats was investigated by using SEM imaging, and FT-IR spectra were used for crystal phase analysesof polymer chains. Electrospinning process was carried out TPU and PVDF solutions with a concentration of 10% in the determined solvent mixtures, under 26 kV applied voltage, 175 mm of spinning distance, and 1 mL/h feeding rate. According to the SEM image based analyses, it was observed that the increasing DMF ratio triggered the bead formation in TPU nanofibrous structures, which is considered as fault in the literature. The mean diameter values of TPU nanofibers were found to decrease with the increasing DMF ratio in solvent mixture . On the other hand, it was observed that the solvent system did not significantly affect bead formation even at very high DMF ratios (45-50%) and did not show a meaningful correlation with nanofiber diameters for PVDF nanofibrous mats. Additionally, in both TPU and PVDF nanofibrous mats fabricated with solutions containing 45% and 50% DMF, a film-like structure on the lower surface and a fibrous structure on the upper surface were observed due to the low volatility of the solvent mixture. Besides, according to FT-IR spectrums, the solvent system had a significant effect on the crystal phase transitions in PVDF polymer but did not significantly affect the macro-molecular morphology of the TPU polymer. In conclusion, the solvent system containing 37.5% DMF and 62.5% acetone by mass was determined as the ideal solvent system for both polymers, and this solvent mixture was used in the continuation of the study.

In next chapter of the thesis study, HNF mats were fabricated, an advanced optimization process suitable for nanogenerator devices was applied by using determined ideal solvent mixture [2]. Here, the HNF mat represent a nanofibrous mat which made by two different polymers (PVDF and TPU) in a single nanofibrous mat, which are formed separately. The HNF fabrication consist of feeding two different polymer solutions simultaneously to the electrospinning system through two different feeding tips and collecting them in fiber form on a single collector surface. The use of HNF mats in nanogenerators is a newly emerging HNG device concept and has been reported in only a few publications. This concept is based on the principle that when a mechanical force applied on a HNF mat consisting of nanofibers of two different polymers, the nanofibers contact and separate from each other, allowing electron transfer to occur at thousands of different points due to a single stimulating force. On

the other hand, one of the two polymers must be piezoelectric polymer to ensure the generation of additional electrical charge due to macro-molecular polarization on the piezoelectric polymer under mechanical stimulation, in the HNF mat to define as "piezoelectric-triboelectric hybrid" nanogenerator. Moreover, considering that the traditional TNG devices cause mechanical deformation due to the touch-separation process between two different dielectric materials, achieving touch-separation movement between nanofibers and forming the device from a single compact structure additionally provides mechanical stability to the HNG device. In this part of thesis study, TPU/PVDF HNFs were fabricated by TPU and PVDF solutions separately at different polymer concentrations (5%, 7%, 9%, 11%, 13%, 15% by mass), which are prepared by "the ideal solvent mixture". Solution pairs at the same concentration for each polymer were simultaneously fed into the electrospinning system at a feeding rate of 1.75 mL/h, with a voltage of 36 kV from 175 mm of spinning distance. The upper and lower surfaces of the obtained nanofibrous structures were coated with gold as top and bottom electrodes, respectively, using the magnetic sputtering technique, with dimensions of 2 cm × 4 cm. The HNG devices were obtained by sandwiching the gold-coated HNF samples between two aluminum tapes and covering with silicone resin for insulation and mechanical stability. HNG devices were characterized electromechanically with a periodical compression device, which is designed within the scope of this study. The output voltage signals of HNG devices were measured and recorded as open-circuit voltage by using an oscilloscope. The output current values of HNG devices were obtained by short-circuiting the two electrodes of the nanogenerator with a 100 kΩ resistor and calculating the output current signals based on Ohm's Law. Additionally, HNF structures were subjected to SEM analysis for morphological evaluation, FT-IR analysis for the detection of the electroactive β-crystal PVDF phase, and DSC analysis to observe the thermal properties of the polymers in the HNF structure. Firstly, based on SEM analyses, it was observed that the average nanofiber diameter in HNFs linearly increased from 120.32 nm to 337.57 nm with increasing polymer concentration. Additionally, SEM-EDX mapping was conducted on HNF samples to visualize PVDF and TPU nanofibers separately. Mapping was based on F atoms for PVDF and N atoms for TPU, revealing distinct PVDF and TPU nanofibers in HNF matrix. FT-IR analyses applied to TPU nanofibrous mat, PVDF nanofibrous mat, and HNF mat revealed characteristic peaks corresponding to TPU (3326 cm^{-1}, 1725 cm^{-1}, 1629 cm^{-1}, 1133 cm^{-1}) and PVDF (1229 cm^{-1}, 839 cm^{-1}, 509 cm^{-1}, 441 cm^{-1}) polymers in HNF sample. Moreover, FT-IR analyses on PVDF nanofibrous mat, HNF mat, and PVDF powder samples allowed calculation of the electroactive β-crystal phase fractions, resulting in β-crystal phase ratios of 55%, 45%, and 28%, respectively. In DSC analyses, a indistinct melting peak was observed for TPU nanofibrous mat in the range of 160-170 °C, coinciding with literature, while a sharp melting peak with an enthalpy of 49.78 J/g at 159 °C was identified for PVDF nanofibrous mat. However, in the HNF sample, any signal can not be observed due to TPU's thermocalorimetric properties, while a melting peak with an enthalpy of 24.11 J/g at 159 °C was evident, attributed to the melting of PVDF polymer. The lower enthalpy of the melting peak for the PVDF polymer in the HNF sample compared to the pure PVDF nanofiber is due to the presence of approximately 50% TPU polymer in the HNF sample. At the first step of electromechanical characterization, test were conducted to demonstrate the advantage of the HNF structure. A pure PVDF nanofiber-based nanogenerator and an HNF-based nanogenerator, produced using the method described above, were subjected to a periodic compression test (4.2 Hz compression frequency), and output voltage and

current signals were measured. In the electromechanical characterization, the PVDF nanogenerator generated 0.82 V and 0.72 μA, while the HNF-based nanogenerator produced signals approximately three times stronger, with 2.32 V and 2.55 μA. HNF-based nanogenerators which fabricated by solutions with different polymer concentrations showed an increase in both current and voltage values (peak to peak) up to 13% TPU and 13% PVDF concentration. However, at 15% concentration, a decrease was observed for both voltage and current. Thus, the HNF-based nanogenerator obtained from 13% TPU and 13% PVDF solutions demonstrated electromechanically ideal morphology with a voltage density of 2.9 kV/m^2 and a current density of 3.182 mA/m^2.

In the next stage of the thesis study, HNF nanofiber mat with an optimal morphology determined electromechanically were utilized, focusing on enhancing device efficiency by facilitating inter-nanofiber charge transfer through the conductive coating doping [2]. To enhance the charge transfer, surfaces of TPU and PVDF nanofibers were coated with GO and chemically reduced to enhance electrical conductivity. GO is a relatively low-nanomaterial in terms of electrical conductivity compared to rGO or graphene, obtained by covalently bonded oxide groups (-COOH, -OH, =O) on the surface of graphene sheets. Thanks to its homogeneous dispersing character in water, GO is frequently used to improve coating homogeneity in solution-based conductive coating processes. However, achieving homogeneous coating of both the surface and inner parts of nanofibers in nanofibrous structures simultaneously with traditional coating methods (immersion, spraying, etc.) is a challenging issue. In these methods, the coating material tends to accumulate on the surface nanofibers, making it difficult to achieve uniform coating on nanofibers inside the mat. Therefore, in this part of the thesis, simultaneous electrospinning and electro-spraying processes were employed to coat nanofibers uniformly with GO. TPU and PVDF solutions were prepared under the conditions determined in the previous section and connected to two separate feeding nozzles. The GO solutions with different concentrations were connected to a third feeding nozzle. Initially, trial productions were conducted to enable simultaneous electrospinning/electrospraying of TPU, PVDF, and GO solutions. Some parameters identified in previous step needed to be modified. Firstly, spinning distance for TPU and PVDF nozzles was revised as 130 mm, while it was 175 mm for previous step. The GO feeding nozzle was placed to a distance of 80 mm. Polymer feed rates were kept constant at 1.75 mL/h, while the GO solution feeding rate was set at 7 mL/h. GO dispersions were prepared at concentrations corresponding to 0.08%, 0.24%, 0.40%, 0.56%, and 0.72% by mass throughout the nanofibrous mat. GO dispersions were obtained by first dispersing a certain amount of dry GO in pure water using an ultrasonic homogenizer and then adding IPA in a volume twice that of the water. The resulted nanofiber mats were subjected to a chemical reduction process after being air-dried overnight. For the reduction process, 0.5 M hydrazine hydrate solution were prepared. Nanofiber mats were immersed in the reduction solution and reduction reaction maintained at 75 °C. The resulting rGO-HNFs were then transformed into nanogenerator devices (rGO-HNG) using the techniques described in the previous part of the study. Similar to previous stage of study, FT-IR analysis performed to determine the β-crystal phase fraction of PVDF in HNF mats. However, due to the absorption of infrared light by graphene and its derivatives, the signal intensities decreased with increasing rGO content, leading to lower than expected values for the β-crystal phase fractionin samples. SEM imaging was used to show the rGO-coated nanofibers in nanofibers, showing that rGO sheets tightly enveloped the polymer nanofibers. Furthermore, the electrical resistance values of rGO-HNF

samples containing different amounts of rGO were measured, revealing that an increase in rGO content indeed reduced electrical resistance, making the HNF samples more conductive. The electrical conductivity of nanofiber structures is important for two reasons. Firstly, if the generated electrical charge in active layer with a high thickness in the nanogenerator cannot be conducted to the electrodes due to the high electrical resistance of the material, the generated electrical energy may be lost before reaching the electrodes. Therefore, it is essential for not only the surface but also the inner parts of the active layer to be coated with conductive materials to facilitate the conduction of electrical current to the electrodes, thus enhancing device efficiency. Another reason that makes the electrical conductivity of nanofiber structures important is the risk of short-circuiting between the electrodes when a high amount of conductive material is added to the structure. In the case of a short circuit, charge cannot accumulate on the electrodes, and the output signal of the device's generated cannot be observed. The electro-mechanical characterization of rGO-HNG samples was carried out through periodic compression tests, similar to the previous step. According to the electro-mechanical analysis, the 0.72 GO% coated HNF-based nanogenerator, which is the highest GO addition in this study, exhibited the highest energy conversion performance, generating a voltage density of 5.35 kV/m^2 and a current density of 5.454 mA/m^2. These values indicate that a 0.72% GO addition increased the output voltage and current of the nanogenerator based on neat HNF by 84.5% and 71.4%, respectively. In addition to the electromechanical characterization of the generated output signals of HNG device, energy storage and direct-use experiments were also conducted. In this regard, the electrodes of the nanogenerator were connected to a rectifier circuit for AC/DC conversion. The positive and negative poles from the rectifier circuit were connected to a circuit consisting of 119 LED bulbs, forming the acronym "SMR BTU" (Smart Materials Research Group abbreviation and Bursa Technical University abbreviation). By manually apply hand-tapping pressure to the nanogenerator, it was observed that the energy produced could light up all 119 LED bulbs. Additionally, a storage test was conducted using a commercial capacitor with a capacitance of 4.7 μF. The HNG device was able to charge the capacitor to 0.9 volts in 10 seconds through the mechanical stimuli of the periodic compression device.

Up to this section of the thesis, optimizing nanofiber morphology and charge transfer to improve the energy-scavenging efficiency have been optimized successfully. In this chapter of the thesis study, it has focused that the improvement energy conversion efficiency by manipulating three-dimensional design of the nanofiber structure via surface engineering techniques [3]. It was primarily aimed to increase the amount of charge transfer during contact-separation process by roughening the surfaces of both TPU and PVDF nanofibers. The nanofiber surface roughening process was carried out by the sacrificial material method. According to this method, a solidified mixture is necessary, which made by at least two different materials. Then, the material with lesser amount in volume or mass in this composite structure is removed from the composite by physical or chemical method. The key point for sacrificial material method, materials removing process must be harmless for the “main” material. Consequently, the roughness is formed in the areas left by the sacrificial material. In order to roughen the nanofiber surfaces, TPU and PVDF solutions were prepared with 6%, 8%, 10%, 15% and 30% PVP addition by mass compared to the main polymer. Hybrid-blend nanofibers were obtained via electrospinning parameters determined in the previous steps. Then, PVP blended HNF mats were immersed in pure IPA and kept at 70 °C overnight to remove the PVP polymer from the TPU and PVDF nanofibers. Thus, PHNF mats were obtained and characterized via FT-IR and DSC analyzes to

confirm removal of PVP polymer from the PHNF mats. Further, SEM images were conducted to show the formed roughness visually on the nanofiber surfaces. PHNF based PHNG devices were fabricated by same methods (magnetic sputtering, silicone coating, etc.). Electromechanical characterization of PHNG devices was carried out with the periodical compression device. The FT-IR spectrums of blend HNF, PHNF and pure PVP were examined and it was seen that two characteristic vibration signals of the PVP polymer (at 3350 cm^{-1} and at 1644 cm^{-1}) were observed in the blend HNF mat. The PVP vibration signals disappeared after the chemical etching process, thus it is proved that the PVP polymer was removed from the structure successfully. In DSC results, while the melting peak of the neat PVP polymer was observed at approximately 73 °C, same peak has observed at 60 °C in the blended HNF mat. Similar to FT-IR results, the PVP melting peak in DSC thermogram of PHNF mat disappeared by chemical etching process. Further, removal of PVP from HNF mat has been proven by SEM images by the cavity formation onto nanofibers. According to electromechanical characterization results, output voltage of PHNG devices increased linearly from 1.28 V to 2.24 V by increasing PVP addition. On the other hand, though the increase in output current values show no linearity by PVP addition, the highest output current value belongs to the sample with 30% PVP added/removed PHNF30 (5.60 μA), as in voltage output results. In addition, since increasing the amount of sacrificial material addition and removing it from nanofibrous mat after electrospinning will reduce the amount of active materials (PVDF and TPU) in resulting PHNF mat, the direct output signals of samples and mass of the active layers were considered together with an innovative and original approach for nanogenerators. Specific voltage and specific current values were determined as V and μA per unit mass of PHNF, respectively. According to this approach, it was observed that the PHNF30 nanofiber mat based nanogenerator showed the highest performance, reaching 13.02 V/g and 16.47 μA/g.

In the previous section, the triboelectric energy conversion mechanism of the HNG device was improved by physically modifying the surfaces of nanofiber structures. In this section, the aim is to enhance the piezoelectric energy conversion [3]. To increase the piezoelectrically generated electrical energy density, vertically aligned piezoelectric ZnO nanowires were grown on surface of the PHNF mat. ZnO seeding process were performed as a pre-process of nanowire grown reaction, which includes the dip coating of PHNF30 sample with a ZnO nanoparticle dispersion. The seed dispersion was prepared in a mixture that contains 1:1 volume ratio of water to ethanol. Dip coated PHNF30 sample was dried at 70 °C in an oven. Here, ZnO nanoparticles adhering to the nanofiber surface serve as seeds for the growth of ZnO nanowires. The growth solution for the nanowires was prepared with 0.02 M zinc nitrate and 0.02 M HMTA in water, seeded PHNF30 sample was placed in a 250 mL hydrothermal reactor with the growth solution. The reaction maintained at 95 °C for 12 hours and PHNF30-Z nanofiber mat was obtained. Additionally, considering the charge transfer enhancing effect of rGO sheet coating on nanofiber surfaces in previous stages of this thesis, the PHNF30 sample was produced with simultaneous electrospraying/electrospinning techniques with rGO addition. The obtained PHNF30-G structure, which was achieved by removing the oxidized groups on the GO sheets via chemical reduction, was further processed by growing ZnO nanowires using the hydrothermal method to obtain PHNF30-ZG samples. Both PHNF30-Z and PHNF30-ZG based nanogenerator devices were fabricated by using the methods and techniques mentioned in previous parts of the thesis and were electromechanically characterized. Basic material characterizations of PHNF30-Z and PHNF30-ZG samples were also carried out using FT-IR, DSC, XRD, and TGA methods. XRD tests on nanofiber structures confirmed

the presence of ZnO and rGO materials, as evidenced by the characteristic peaks of these materials observed in the spectra. TGA was used to determine the amounts of ZnO and rGO in PHNF30, PHNF30-Z, and PHNF30-ZG nanofiber structures. According to TGA results, PHNF30 contained 3% solid residue due to impurities in PVDF and TPU polymers. Further, it was calculated that PHNF30-Z and PHNF30-ZG contained 7.75% ZnO, and PHNF30-ZG contained 2.13% rGO. Electromechanical characterizations resulted in voltage values of 2.24 V for PHNG30, 3.52 V for PHNG30-Z, and 4.76 V for PHNG30-ZG, with current values of 5.60 μA, 4.64 μA, and 6.88 μA, respectively. Thus, the most efficient HNG device of this section of the thesis was identified as PHNG30-ZG. The specific output voltage and specific output current values for this sample were calculated as 33.59 V/g and 48.55 μA/g, respectively. In light of all this data, surface modification processes with functionalized HNF samples resulted in a significant increase in output voltage, current, specific voltage output, and specific current values compared to HNF without any treatment, with increases of 271.88%, 230.77%, 201.44%, and 168.12%, respectively. Additionally, some user experiments were conducted for the PHNf30-ZG based nanogenerator device. Firstly, for an energy storage test, commercial capacitors with different capacitance values (0.22 μF, 2.2 μF, 4.7 μF, 10 μF, and 22 μF) were charged with this nanogenerator device under the mechanical stimulation of the periodical compression device. The tests revealed that the voltage in capacitors with low capacitance could reach between 20 and 25 V in a short time of 1-5 seconds. In another experiment for direct use, the electrodes of nanogenerator were connected to a rectifier circuit, and the outputs of the rectifier circuit were connected to a 0.22 μF capacitor. The purpose of this process is to transfer the electrical energy to be used to components in a more homogeneous manner, with a more consistent intensity than the electrical current drawn directly from the nano-generator output. Capacitors are used as filters to homogenize the signals of power sources that provide energy in a fluctuating manner in electronic circuits. The capacitor poles were connected to a digital temperature and humidity meter, and it was observed that the periodic pressing stimulation applied to the nano-generator could operate this device. As a wearable nanogenerator test, the nanofiber structure, with electrodes coated using the magnetic sputtering technique, was integrated into a textile product that could be worn on a human's arm and was integrated with silicone resin on the elbow part of a textile product. The output signals obtained by bending the elbow of the arm wearing this textile product were recorded and analyzed. It was determined that bending the elbow of the arm by 125° produced a voltage of 0.6 V, meaning that the nanofiber structure showed a bending sensitivity of 4.8 mV/° in this case.

The rGO coating of nanofibers with via electrospraying method, extensively discussed in previous sections, has proven to enhance the output performance of HNF-based nanogenerators. Therefore, an additional study was conducted to investigate the effect of rGO-based flexible electrodes on performance by eliminating the metal coating process via magnetic sputtering for pure PVDF nanofibrous mats [4]. PVDF nanofibrous mats were obtained by electrospinning process. PVDF solutions were prepared at the concentration 10% by mass in DMF:Acetone mixture. Electrospun nanofiber mats were placed between two polymeric masks, leaving an opening of 2.5 cm × 8.0 cm, and were coated with GO at different thicknesses. GO coating thickness control was achieved by regulating the electrospraying process time with a constant concentration of GO dispersion. Electrospraying time were determined corresponding to 2.5 mg, 5.0 mg, 7.5 mg, 10 mg and 12.5 mg GO were coated on both top and bottom surfaces of PVDF nanofiber mats. The coated samples were dried at room conditions

overnight and chemical reduction process was carried out by hydrazine hydrate treatment as mentioned previous chapters. Finally, the nanogenerators with rGO electrodes were fabricated using the techniques mentioned previously in this thesis study. In this part of the study, electromechanical characterization was performed by periodical bending test, unlike the other sections, since the rGO layers employed as flexible electrodes. SEM images of nanofibrous mats showed that the rGO sheets wrapped the PVDF nanofibers tightly, which is important for improving charge transfer from nanofiber surface. As a result of electromechanical tests, although it was observed that the output voltage decreased from 0.688 V to 0.488 V by 2.5 mg of electrode material coating, it increased linearly until the 7.5 mg of coating and reached 1.0 V. However, it decreased again in 10.0mg and 12.5 mg GO coating. As in the previous section of this thesis, specific voltage analysis was carried out in as well; it was concluded that the 7.5 mg coated nanogenerator gave the best result in this comparison. In addition, the resistance of carbon-based rGO sheets can be shown as the reason why the output voltage first increases with the increase in GO coating thickness and decreases above the threshold thickness. In other words, while rGO sheets that interface with PVDF nanofibers provide charge transfer, electrical signals could not be observed due to the resistance of the rGO sheets in the upper layer, which overlap these rGO sheets and have no contact with PVDF.

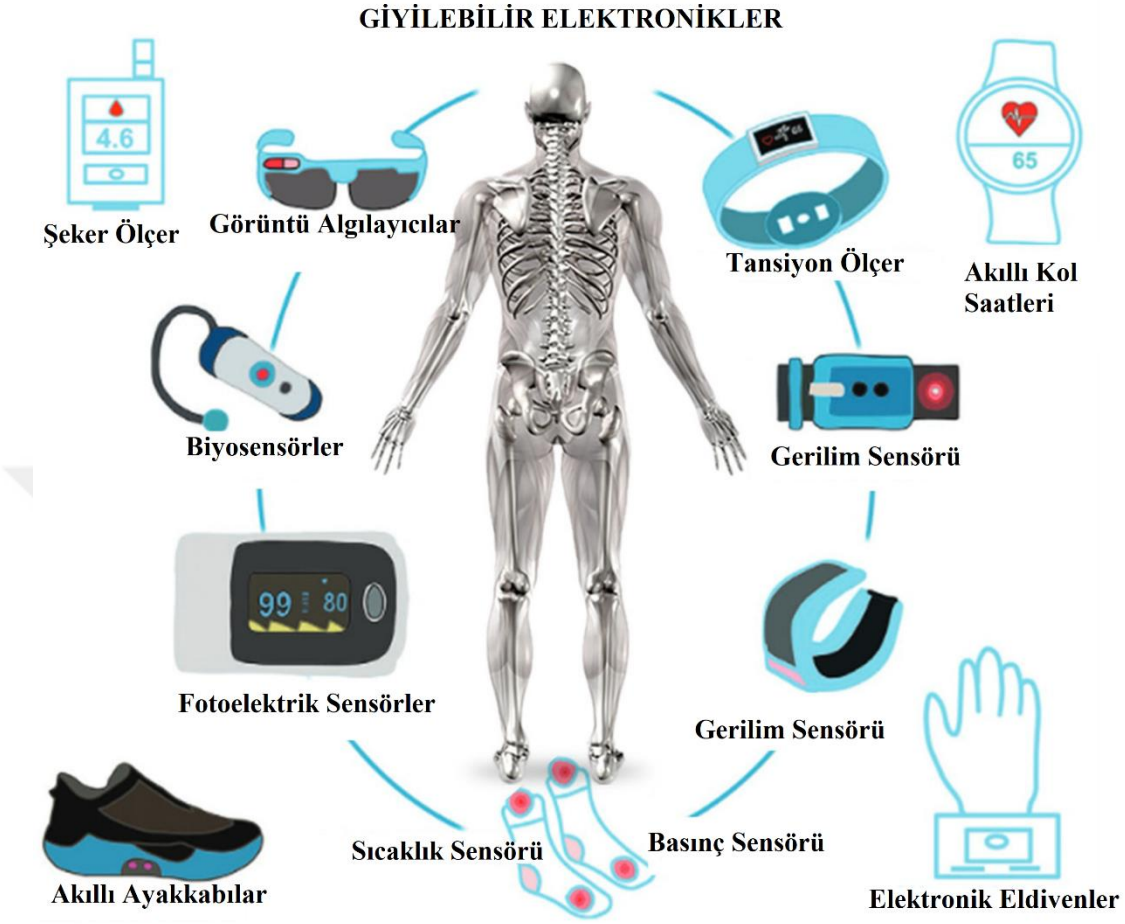
Keywords: Hybrid nanogenerator, nanofiber, graphene, piezoelectric, triboelectric, surface engineering.

1. GİRİŞ

Giyilebilir elektroniklerdeki ilerleme ile birlikte akıllı tekstiller, malzeme, elektronik, tekstil, kimya, fizik gibi pek çok mühendislik alanının ortaklaşa oluşturduğu bir çalışma alanı haline gelmiştir. Medikal sensörler, enerji depolama üniteleri, elektrik veya ısı esaslı terapi cihazları gibi sistemler tekstil ürünlerine başarıyla entegre edilebilmektedir (Şekil 1.1). Bununla birlikte akıllı tekstillerde yıkama dayanıklılığı, maliyet, uzun üretim süreleri, esneklik veya mekanik kararlılık, fonksiyon stabilitesi gibi ortaya çıkan bazı problemler, optimize edilmek üzere araştırma yapılan başlıca konulardır [5]. Diğer yandan giyilebilir elektronik sistemlerdeki enerji talebini akıllı malzemeler yardımıyla ve kullanıcının konforunu engellemeden sağlayabilmek de diğer bir sorundur. Tekstil esaslı elektronik sistemlere adapte edilebilecek güç üretim teknolojileri arasında enerji üreten tekstiller önemli bir yere sahiptir. Enerji üreten tekstil kavramı, güneş ışığı, hareket, titreşim, ısı gibi çeşitli enerji kaynaklarının tekstil yüzeyindeki fonksiyonel ve akıllı malzemelerden oluşan katmanlar tarafından yakalanarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır [6,7]. Bu bağlamda, literatürde enerji üreten tekstiller için ise en dikkat çeken örnekler fotovoltaik, piezoelektrik, triboelektrik ve termoelektrik prensipler üzerine inşa edilmiştir [8].

Tekstil esaslı enerji malzemelerindeki en büyük handikap, kullanıcı konforunun sağlanabilirliğidir. Metal ve seramik esaslı geleneksel elektronikler, yüksek modül, kırılganlık, plastik deformasyona karşı dayanıksızlık ve yüksek özkütleleri nedeniyle tekstil uygulamaları için kullanışsızlardır [9]. Elektroniklerin iki önemli bileşeninden birisi olan elektrotlar, giyilebilir elektroniklerde metal veya ametal esaslı elektriksel iletken malzemelerin farklı metotlarla tekstil yüzeyine entegre edilmiş formları olabilmektedir. Bahsedilen elektrot malzemelerin tekstil yüzeyine entegrasyonu için kullanılacak yöntemler de tekstil malzemelerine uygulanabilir teknikler olmalıdır. Bu bağlamda elektro-kaplama metotları, buhar biriktirme yöntemleri, çözelti esaslı geleneksel kaplama metotları gibi düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen işlemler tekstil yüzeylerine elektrot entegrasyonu için kullanılabilmektedir. Daha ötesi, elektronik

tekstillerdeki hem elektrotlar hem de aktif malzemeler direkt olarak tekstil yüzeyini oluşturan malzemelerden de oluşabilmektedir.

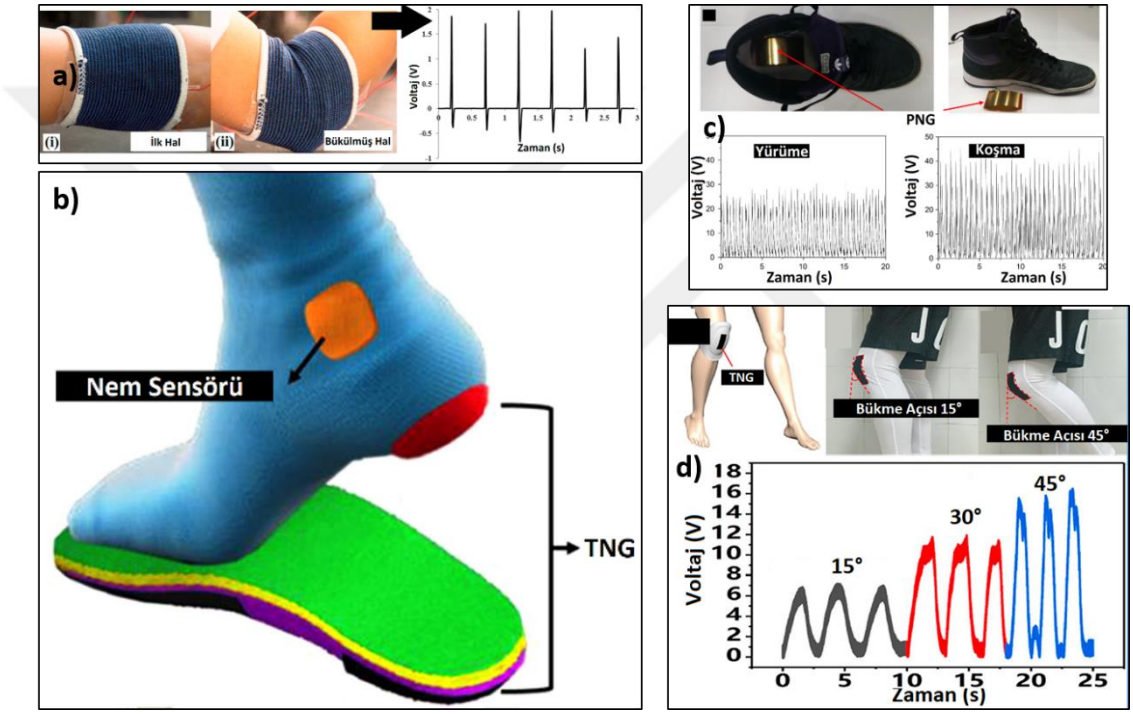


Şekil 1.1 : Bilimsel araştırmalarda geliştirilmiş veya ticari olarka satışa sunulmuş bazı giyilebilir elektronik örnekleri [10].

1.1 Nanojeneratörler

Son 10 yılda, fotovoltaik veya termoelektrik prensiple çalışan enerji dönüşüm mekanizmalarının yanı sıra piezoelektrik, triboelektrik veya piroelektrik prensiplerle mekanik veya ısıl enerji dönüşümünü sağlayan nanojeneratör adı verilen cihazların tekstil uygulamaları üzerinde oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Nanojeneratörler, rüzgâr enerjisi, insan hareketi, taşıt hareketi veya endüstride atık ısı gibi bilinen en yaygın atık enerji kaynaklarına entegre edilebilerek enerji dönüşümü imkanı sağlayan cihazlardır [11]. Nanojeneratörler, kullandıkları atık enerjinin türüne ve atık enerjinin elektrik enerjisine dönüşüm prensiplerine göre sınıflandırılabilir. Bu bağlamda atık mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan sistemlerde piezoelektrik veya triboelektrik prensipler öne çıkarken, atık termal enerjinin elektrik enerjisine

dönüşümü piroelektrik prensip sayesinde gerçekleşmektedir [12]. Tekstil esaslı nanojeneratör uygulamalarında, bu üç prensibin de uygulanabilirliğinin yüksek olmasının yanı sıra, giyilebilir ürünlerde kullanıcının fiziksel aktiviteleri sonucu açığa çıkan atık biyomekanik enerjinin atık biyotermal enerjiden çok daha fazla olması sebebi ile PNG ve TNG cihazların tekstil uygulamaları oldukça yaygındır [13–15]. Nanojeneratörlerin geleneksel tekstil ürünlerinde eklem noktalarına (bükülme etkisi) [16], dış yüzeylerine (sürtünme etkisi) [17], hacmen daha fazla kas barındıran bölgelere (gerilme etkisi) [18], ayakkabı tabanlarına (basınç etkisi) [19] entegre edilerek kullanılması, literatürde en sık rastlanan örneklerdir [20] (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 : Nanojeneratörlerin farklı tekstil ürünlerindeki uygulamaları a) üst giyim [21], b) ayakkabı [22], c) çorap [23] ve d) alt giyim [24].

Nanojeneratörler, kullanılan enerji dönüşüm prensibi veya kullanılan atık enerji türü fark etmeksizin "yer değiştirme akımı" mekanizmasına uygun olarak enerji dönüşümüne imkan sağlamaktadır [25]. Yer değiştirme akımı, "Maxwell'in Düzenlemesi ile Ampere Kanunu'nda" ikinci terimdir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$J_D = \frac{\delta D}{\delta t} = \varepsilon_0 \frac{\delta E}{\delta t} + \frac{\delta P}{\delta t} \tag{1.1}$$

Burada ***D*** yer değiştirme alanı, ***t*** zaman, ε_0 vakumlu ortamın dielektrik geçirgenliği ve ***P*** polarizasyon alanını sembolize etmektedir. Bu denkleme göre, yer değiştirme akımı,

dielektrik ortamda elektron akışının ölçülebilir formudur ve dielektrik polarizasyonunun bir sonucu olarak yüklerin kısmi transferinden kaynaklanır. Bu mekanizma içinde zamanla değişen bir elektrik alan ortaya çıkar [25]. Daha anlaşılabilir bir tanımlama yapılacak olursa, Yer değiştirme akımı temel olarak bir dielektrik malzemede zamana bağlı elektriksel yük yoğunluğu olarak tanımlanabilir; malzeme içerisindeki elektriksel yük yoğunluğunun artması, elektrik akımın oluşmasına neden olur ve malzeme bir devreye bağlandığında bir akım gözlemlenir [26,27]. Burada elektriksel yük yoğunluğunun oluşumu, diğer bir deyişle dielektrik polarizasyon, her üç nanojeneratör tipi için de farklı mekanizmalar ile ortaya çıkmaktadır. PNG'lerde, piezoelektrik malzeme mekanik olarak uyarıldığında malzemeye ait kristal yapı da bozulmaya zorlanır. Diğer bir deyişle kristal yapıyı oluşturan ve farklı elektronegatifliklere sahip atomlar yer değiştirmeye zorlanarak kristal yapının farklı yüzeylerde farklı elektriksel yüklerin polarize olması sağlanır. Bu durumdaki bir malzeme, bir elektrik devresine bağlandığında ise elektrik akımı gözlenir [28]. Piroelektrik etkiye bakıldığında, piezoelektrik etkinin benzeri bir şekilde kristal kafes deformasyonuna dayalı olarak elektriksel polarizasyonun söz konusu olduğu görülmektedir. Ancak piroelektrik mekanizmaya göre, kafes deformasyonu, piezoelektrik etkideki gibi mekanik uyarım ile değil, termal etki sayesinde gerçekleşmektedir [29]. İlaveten, piroelektrik malzemelerin çoğunluğu ayrıca piezoelektrik etkiye de sahiptirler. TNG'lerde ise elektriksel polarizasyon, malzemenin kristal yapısı ile değil, statik elektrifikasyon prensibi ile sağlanmaktadır. Farklı dielektrik özelliklere sahip iki farklı malzeme birbirine temas ettirildiğinde, yüzeyler arasında çok küçük miktarlarda elektron transferi gerçekleşir. Bu iki malzeme arasındaki temas ortadan kaldırıldığında ise yüzeyler zıt yüklerle yüklenmiş olur. Yine benzer şekilde bu iki malzeme devre haline getirildiğinde zıt yüklenmiş yüzeyler arasında elektrik akımı gözlenir [30].

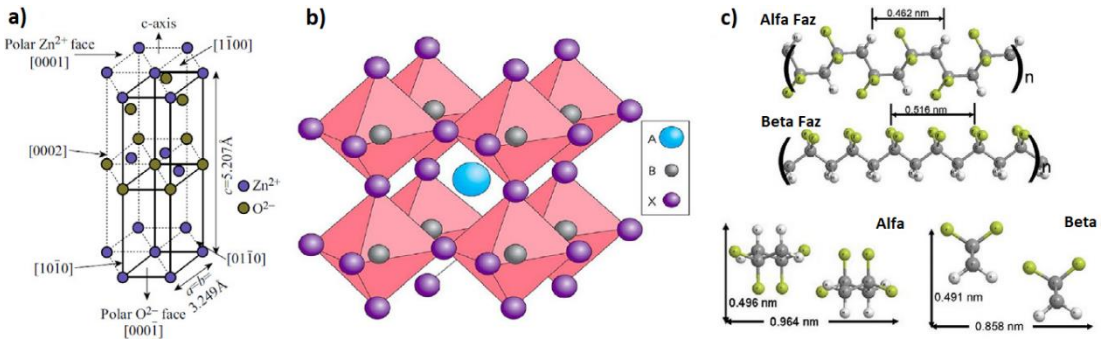
Öte yandan piezoelektrik, triboelektrik ve piroelektrik etkilerin birlikte kullanılarak üretildiği hibrit nanojeneratörler ayrı bir nanojeneratör sınıfı olarak ele alınmaktadır. Hibrit nanojeneratörler, tek bir sistem içerisinde birden fazla dönüşüm prensibi kullanılarak enerji dönüşümünün sağlanabildiği yapılar oldukları için enerji dönüşüm verimliliğinde büyük avantajlar sağlamaktadır. Örneğin bir TNG'de sürekli temastan dolayı atık ısıl enerji meydana gelirken, bir nanojeneratörün tasarımı triboelektrik ve piroelektrik prensiblerin hibirdizasyonu ile gerçekleştirildiğinde, tribo-

elektrifikasyonun yanı sıra ortaya çıkan atık termal enerjinin de elektrik enerjisine dönüştürülmesi ile üretilen elektriksel gücün şiddeti artırılabilmektedir [31]. Tekstil esaslı nanojeneratör uygulamalarında atık mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüşümüne odaklanıldığından, piezoelektrik etki ile triboelektrik prensiplerin birlikte kullanılması ile piezoelektrik-triboelektrik HNG uygulamaları oldukça popülerdir [32]. Tesktil esaslı PNG yahut tekstil esaslı TNG'lerin üretim metotları birbirinden çok farklı olmamasından dolayı, bu iki prensibin birlikte çalıştığı HNG nanojeneratörlerin üretimi için ek bir üretim prosesi gerektirmemesi, HNG cihazların tekstil uygulamalarında tercih edilmesi noktasında önemli motivasyon kaynağıdır [33]. TNG cihazlarda yüksek çıkış voltajının yanı sıra oldukça düşük akım sorunu göze çarparken PNG'ler bunun aksine düşük voltajın ile birlikte nispeten yüksek akım üretebilmektedirler. Bu iki mekanizmanın hibridizasyonu, her iki mekanizmanın sahip olduğu dezavantajların çözümü için bir alternatif oluşturabilmektedir [34–37]. Ayrıca PNG ve TNG'lerin kısıtlı enerji üretim kapasiteleri dolayısıyla, bu cihazların ayrı ayrı üretilip paralel ve seri olarak bağlanmasıyla elde edilen gücün arttırılması yoluna gidilmektedir. Ancak, nanojeneratör hibridizasyonu yoluyla elde edilen kompakt bi-fonksiyonel yapılar, bu ilave işlemi de ortadan kaldırarak üretim kolaylığı sağlayabilen yapılar sunmaktadır [29].

1.1.1 Piezoelektrik nanojeneratörler

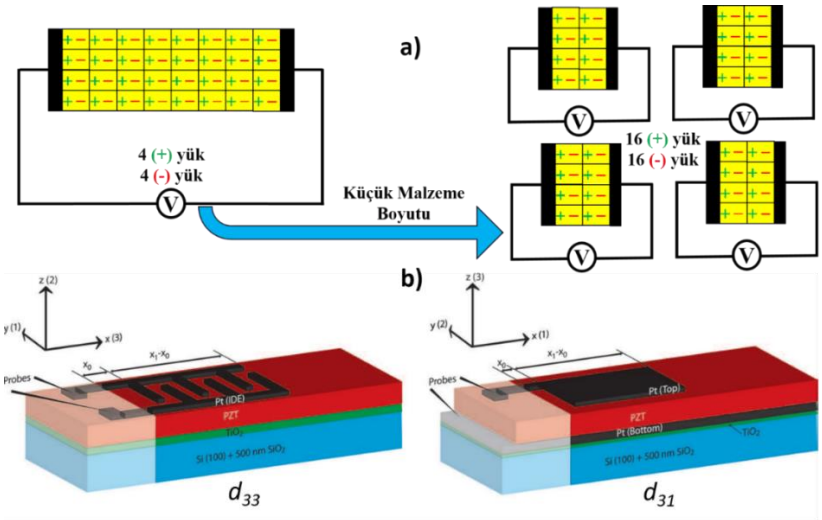
Piezoelektrik etki temel olarak, bir mekanik uyaranın etkisi ile homojen ve monolit yapıda bir malzemeden elektrik enerjisi üretilmesini ifade eden kavramdır. Bu bağlamda PNG cihazlarda elektrik akımını ortaya çıkaran elektriksel polarizasyon, bu cihazlarda enerji üreten katman olarak kullanılan piezoelektrik malzemelere uygulanan mekanik gerilme ile sağlanır. Geleneksel piezoelektrik malzemeler genellikle seramik esaslı (perovskitler, würtzite kristaller) olmasına karşın son yıllarda polimer esaslı piezoelektrik malzemeler de yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.3). Piezoelektrik seramiklerde kristaller, merkezi simetrik atom içermez. Bu sebeple, mekanik gerilmelerin atomları birbirine yaklaştırmaya veya uzaklaştırmaya zorlaması nedeniyle elektriksel polarizasyona neden olur [38]. Ancak polarizasyon mekanizması polimerlerde seramik kristallerden farklıdır. Polimer omurgasına bağlı ve farklı elektronegatif karakterlerdeki yan atomlara/gruplara sahip bir polimer zinciri, zincirin konformasyonuna göre piezoelektrik etki gösterebilir veya göstermeyebilir. Örneğin, β-kristal faz poliviniliden florür (PVDF), piezoelektrik/ferroelektrik özelliklere

sahipken, α-kristal faz PVDF piezoelektrik özelliğe sahip değildir [39]. Diğer yandan, PNG'lerin verimliliği için en önemli noktalardan biri, piezoelektrik malzemenin yüzey alanıdır. Nanojeneratördeki piezoelektrik katmandaki malzemenin yüzey alanındaki artış, cihazın çıkış gücünü artırmaktadır.



Şekil 1.3 : Piezoelektrik a) würtzite kristal yapısı, b) perovskit kristal yapısı ve c) β-faz PVDF makromolekülü [40].

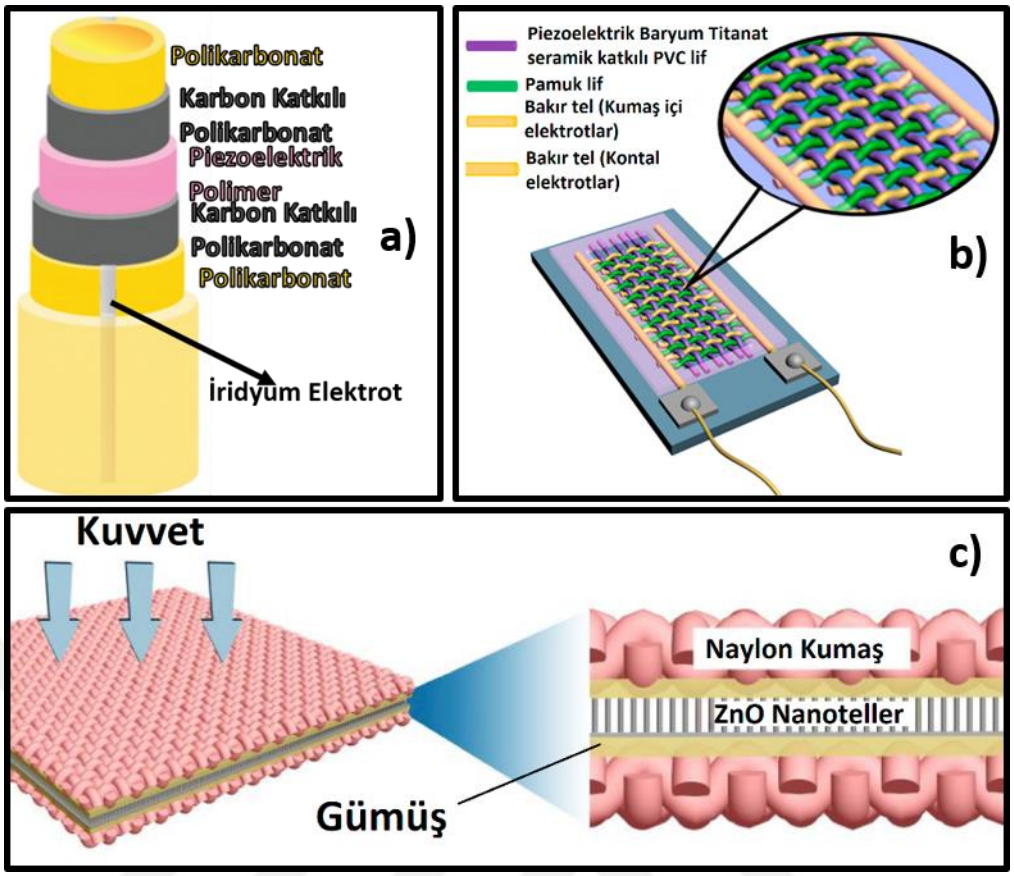
PNG'lerde enerji dönüşüm verimliliğini birincil olarak etkileyen unsurlar, piezoelektrik malzemeyi oluşturan atomlar, polarizasyon derecesi, uygulanan kuvvet, piezoelektrik malzemenin yüzey alanı (Şekil 1.4a) ve elektrot konfigürasyonu (Şekil 1.4b) olarak sayılabilir. Bunların arasında elektrot tasarımı, nanojeneratörün kullanılacağı mekanik sistem ve malzemedeki polarizasyon doğrultusu göz önüne alınarak tasarlanmalıdır. Örneğin; d_{31} moduna uygun olarak tasarlanmış bir nanojeneratörde elektrotlar ve uygulanan kuvvet yönü polarizasyon yönüne paraleldir. Buna karşılık, d_{33} tasarımında uygulanan elektrotların yerleştirildiği yüzeyler ve uygulanan kuvvet, polarizasyon yönüne dik olarak konumlanır [12].



Şekil 1.4 : a) Piezoelektrik malzemelerde yüzey alanının çıkış sinyal şiddetine etkisinin ve b) d_{33}-d_{31} konfigürasyon modlarının [41] şematik gösterimi.

Geleneksel olarak elektronikte kullanılan seramik esaslı piezoelektrik malzemelerin sert ve kırılgan mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı, piezoelektriklerin tekstil uygulamalarında alternatif metotlar ve malzemeler öne çıkmaktadır. Bu sebeple, PVDF ve türevleri (P(VDF-TrFE), P(VDF-HFP) vb.), hem polimerik karakterinden kaynaklı esneklik özellikleri hem de sahip oldukları piezoelektrik/ferroelektrik özelliklerden dolayı PNG'lerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca seramik esaslı piezoelektrik malzemeler ile PVDF ve türevlerin birlikte kullanılması ile farklı formlardaki (film, blok, lif, nanolif vb.) üretilen kompozitler de PNG cihazlarda enerji üreten katman olarak kullanılabilmektedir [42].

Tekstil esaslı PNG'lerin üretimi, yeni teknolojileri esas alan üretim metotlarının yanı sıra geleneksel tekstil teknolojilerinin de kullanımını mümkün kılmaktadır. Piezoelektrik polimer esaslı veya piezoelektrik seramik katkılı polimerlerden oluşan malzemeler, piezoelektrik özelliğe sahip tekstil yüzeyleri elde etmek noktasında direkt olarak kullanılabilir malzemelerdir. Bu malzemelerden direkt olarak iplik üretilip dokuma, örme, dokusuz yüzey üretme gibi konvansiyonel metotlarla bir tekstil yüzeyi elde edilebileceği gibi; piezoelektrik fonksiyonu olmayan dokunmuş, örülmüş veya dokusuz geleneksel tekstil yüzeylerine de farklı kaplama metotları ile de uygulanabilmektedir [43] (Şekil 1.5). Bunun ötesinde, seramik esaslı piezoelektrik malzemeler, aşağıdan-yukarı nanomalzeme üretim prensibiyle nano boyutlarda tekstil yüzeylerine farklı geometrilerde kaplanabilmektedir [44,45]. Diğer yandan tekstil esaslı PNG cihazlarda tekstil yüzeyinin üretim metodu ve parametreleri kaynaklı özellikleri (lif boyutu, dokuma/örme sıklığı, dokuma/örme açısı vb), nanojeneratörün verimliliğinde doğrudan pay sahibidir [46]. Ancak, tekstil esaslı bir PNG cihazda sadece enerji üreten katmanın değil, nanojeneratörün elektrotlarının da esneklik, dayanıklılık, kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Dolayısıyla esnek elektrot teknolojisinin de yardımıyla, tekstillerde gerekli kullanıcı konforunu sağlayarak iletken katmanların yapıya dâhil edilebilmesi maksadıyla farklı metotlar kullanılabilmektedir. Bu bağlamda metal nanopartiküllerin, karbon esaslı nanomalzemelerin, iletken polimerlerin tekstil yüzeylerine entegre edilmesi için çözelti esaslı kaplama metotları (daldırma, püskürtme), çözelti esaslı in-situ metotlar (iletken polimer polimerizasyonu, metal-yükseltgeme), fiziksel buhar biriktirme esaslı metotlar hem tekstil yüzeylerine uyumlu, hem de elektrot esnekliğini sağlamak noktasında yeterli en sık kullanılan yöntem ve malzemelerdir.

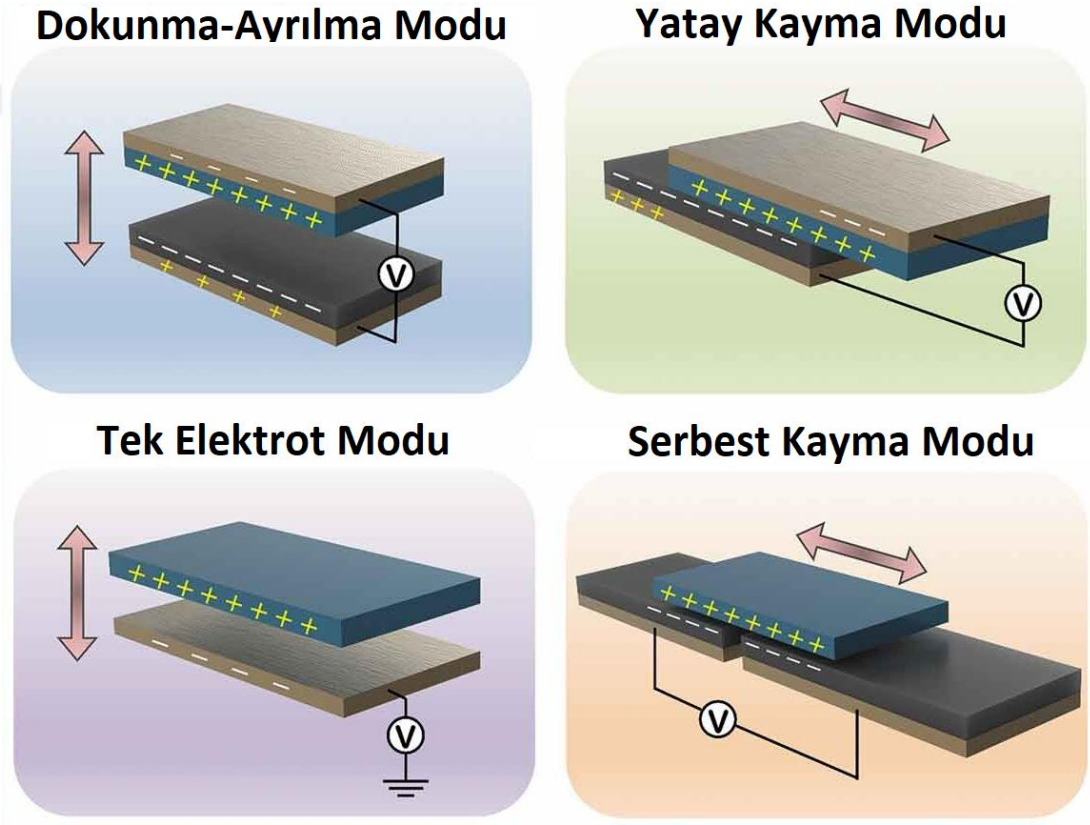


Şekil 1.5 : Farklı tekstil üretim süreçleri kullanılarak oluşturulmuş tekstil esaslı PNG cihazlar: a) Piezoelektrik çekirdek-iletken kabuk yapısında tek lif esaslı PNG [43], b) Piezoelektrik seramik katkılı lif ile dokunmuş kumaş esaslı PNG [21], c) Geleneksel tekstil yüzeyine piezoelektrik malzeme entegrasyonu ile üretilmiş kumaş esaslı PNG [44].

1.1.2 Triboelektrik nanojeneratörler

Triboelektrik etki basit olarak, statik elektriklenme prensibiyle polarize olmuş yüzeylerin arasında elektrik akımı oluşması prensibine dayanan bir kavramdır. Dielektrik malzemelerin yüzey atomlarının elektronları, malzemeler birbirine dokunduğunda yörüngelerinden ayrılabilir ve karşıt malzemenin yüzey atomunun yörüngesine geçebilir. Bu geçiş, her iki malzemede de elektronik dengeyi bozacağından temas halindeki malzemeler bir elektrik devresini tamamlayarak ayrıldığında, kısmi negatif yüzey yükü daha yüksek olan malzemeden (tribo-negatif malzeme) kısmi pozitif yüzey yükü daha yüksek olan malzemeye (tribo-pozitif malzeme) doğru bir elektrik akımı gözlenir [47]. TNG cihazlar, bu bahsedilen elektrik devresine bağlanmış farklı iki dielektrik malzemeyi içeren yapılardır. TNG'ler, dielektrik katmanlar arasındaki mekanik etkileşime göre dört farklı sınıfa ayrılabilir (Şekil 1.6), ancak bu dört mekanizmanın tümü dielektrik katmanların birbirine temas

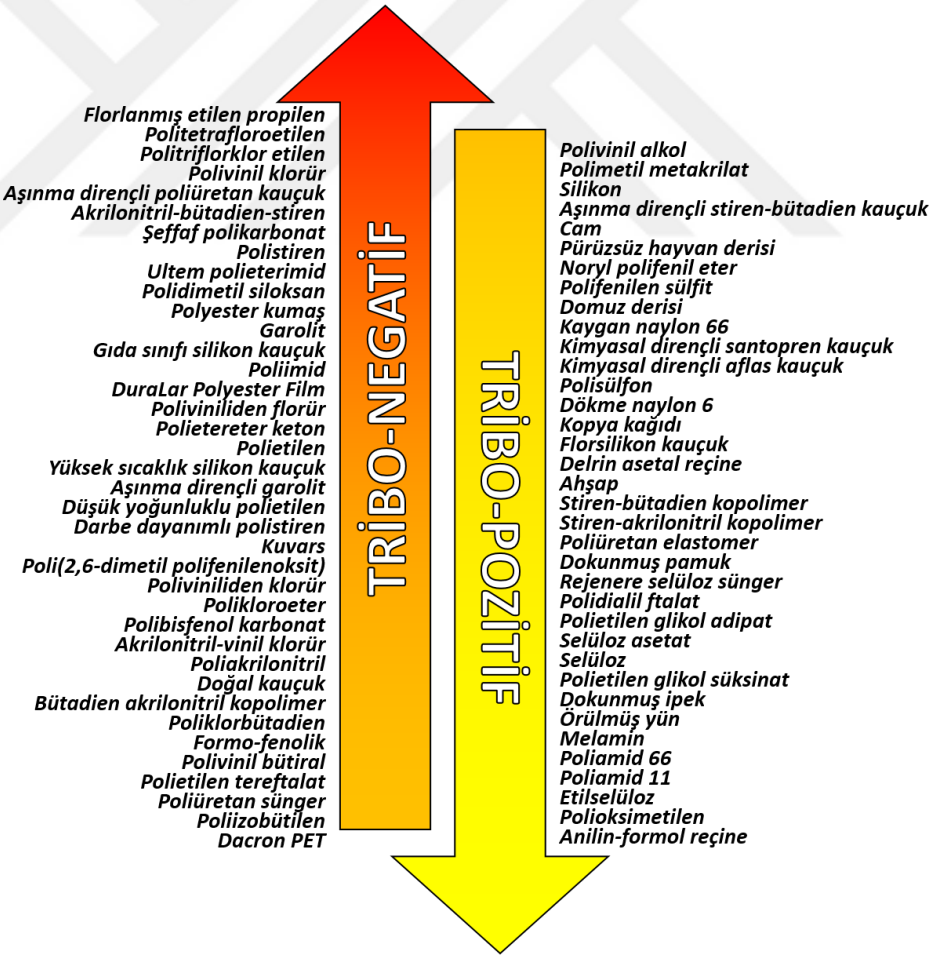
edip ayrılması veya birbiri üzerinde sürtünmesi esasına dayanmaktadır [18]. Dokunma-ayrılma ve tek elektrot tasarımlı TNG'lerin her ikisi de temas edip ayrılma etkileşimini esas alarak çalışmaktadır. Dokunma-ayrılma modu, iki dielektrik katmanın temasıyla oluşan yük transferi sayesinde bir elektrik akımı doğurmaktadır ve en basit TNG tasarımıdır. Tek elektrot TNG tasarımında ise sadece bir iletken elektrot malzemesi ile bir dielektrik malzeme kullanılır ve elektrot katmanı tribo-pozitif katman olarak kullanılır. Diğer yandan, yatay kayma ve serbest kayma modlarda tasarlanmış TNG'lerde yük transferi, iki dielektrik malzemenin sürtünmesi yoluyla ile gerçekleşmektedir.



Şekil 1.6 : TNG'lerdeki dört farklı çalışma modunun şematik gösterimi [48].

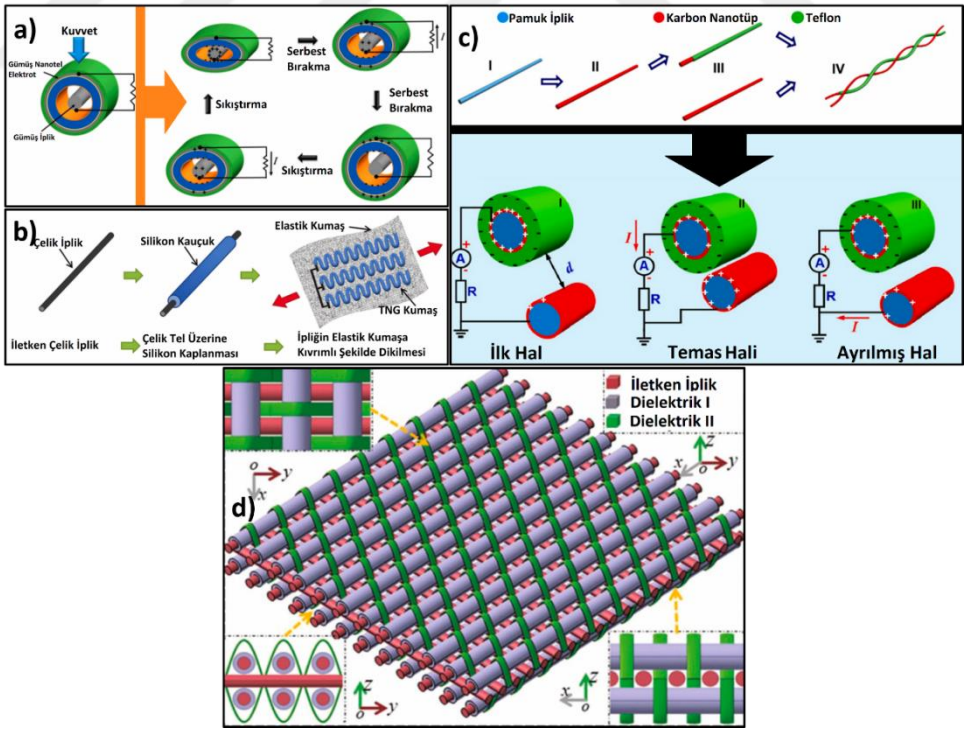
TNG'lerde kullanılan dielektrik malzemeler, cihazın enerji dönüşüm verimliliğinde önemli bir pay sahibidir. Bahsedilen dielektrik malzemeler sıklıkla polimer esaslı olduğundan, içerdiği atomlar veya kimyasal gruplar bakımından oldukça çeşitli dielektrik özellikler sunabilmektedirler [49]. Bu noktada tribo-pozitif ve tribo-negatif kavramları ortaya çıkmaktadır. Dielektrik katmanlar içerdikleri atom/gruplara göre yüzey atomlarındaki elektronlarının az bir kısmını kuvvetle tutabilmekte (tribo-negatif) veya kolayca elektronlarını kaybedebilmektedirler (tribo-pozitif). Tekstillerde kullanılabilen bazı malzemelere ait tribo-elektriksel özellikler, Şekil 1.7 tribo-seri

tablosunda verilmiştir. Dolayısıyla, iki dielektrik katmanda kullanılacak malzemeler seçilirken birbirinden olabildiğince uzak tribo-elektriksel karakterlerde olması, oluşacak polarizasyonun büyüklüğünü belirlemektedir [48,50]. Bunun yanı sıra, yüksek dielektrik özelliklere (yüksek dielektrik katsayı, düşük dielektrik kayıp) sahip malzemelerin triboelektrik enerji dönüşüm verimliliğini artırdığı da literatürde bahsedilen bir gerçekliktir [51]. Tüm bunlardan anlaşılabileceği üzere, TNG'lerde kullanılabilecek malzeme yelpazesi PNG'lerde kullanılabilir malzemeler ile kıyaslandığında oldukça geniştir. Bu yüzden çok çeşitli polimerler, metaller ve inorganik kaplamalar TNG'lerde enerji üreten katman olarak kullanılabilmektedir. TNG'lerde aktif katman olarak kullanılacak dielektrik malzemelerin seçiminin haricinde en önemli parametre, dielektrik malzemelerin mikro-nano yapısı ve üretim hassasiyetidir. TNG cihazı oluşturan dielektrik yüzeylerin yüksek pürüzlülüğe sahip oluşunun üretilen elektriksel gücün şiddetini artırdığı literatürde sabittir [52,53].



Şekil 1.7 : Tekstil esaslı TNG cihazlarda kullanılabilir bazı malzemelere ait tribo-elektriksel sıralama.

Piezoelektrik tekstil uygulamalarında olduğu gibi, tekstil esaslı TNG'lerde de polimerik malzemelerin kolay işlenebilir oluşu, esneklikleri ve esnek elektrot teknolojisinin son avantajlarından olabildiğince faydalanılmaktadır. Yine piezoelektrik tekstillerin üretim süreçlerinde olduğu gibi, geleneksel tekstil üretim süreçleri ve/veya yenilikçi üretim metotları triboelektrik tekstillerin üretiminde kullanılabilmektedir (Şekil 1.8). Örneğin; dokuma veya örme proseslerinde farklı dielektrik özelliklerdeki malzemelerden üretilmiş liflerin birlikte kullanılarak tek bir tekstil yüzeyi elde edilmesi, sık kullanılan bir tekstil esaslı TNG üretim metodudur [54,55]. Tekstil ürününe insan hareketinin uyarımı ile uygulanan basma, bükme veya çekme kuvveti, farklı malzemelerden mamul liflerin temas edip ayrılmasını veya sürtünmesini, böylece yük transferi gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu yapılarda elektrot entegrasyonu farklı kaplama metotları ile gerçekleştirileceği gibi iletken liflerin tekstil yüzeyi üretiminde dielektrik katmanlarla birlikte yer alması ile de iletkenlik sağlanabilmektedir. Bunun yanı sıra geleneksel polimerlerden üretilmiş tekstil yüzeylerine elektrot entegrasyonu ile de triboelektrik enerji dönüşüm mekanizması tekstil ürününe kazandırılabilmektedir [56].

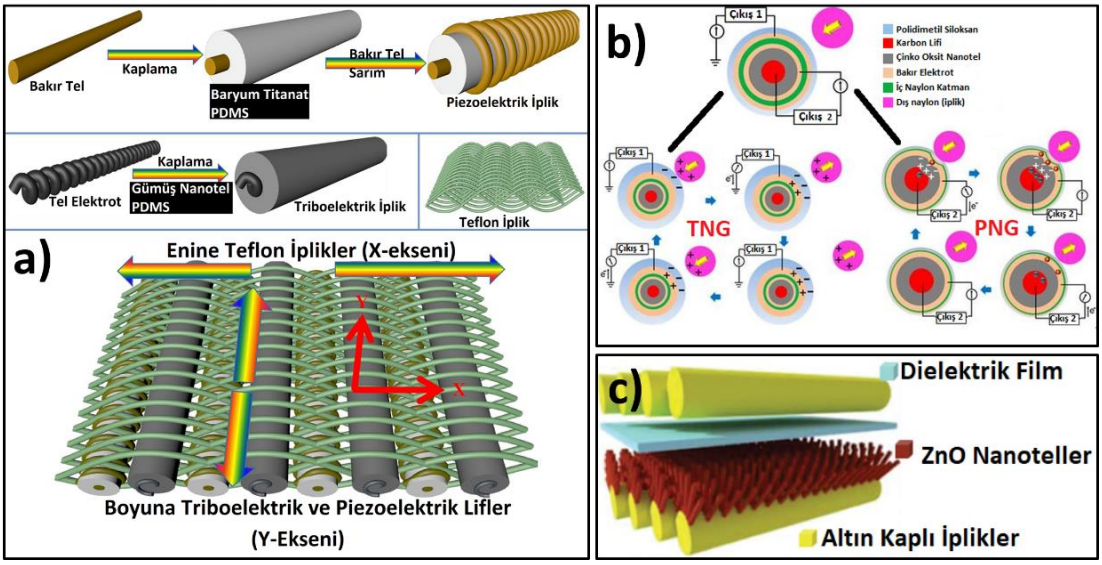


Şekil 1.8 : Farklı tekstil üretim süreçleri kullanılarak oluşturulmuş tekstil esaslı TNG cihazlar: a) İletken çekirdek-dielektrik kabuk yapısında tek lif esaslı TNG, b) Tek lif esaslı dielektrik katmanın geleneksel tekstil yüzeyine entegre edilmesi ile oluşturulmuş TNG, c) Farklı dielektrik özelliklere sahip liflerle oluşturulmuş TNG ve dokunma-ayrılma prensibi ile çalışmasını

gösterir şema, d) farklı dielektrik ve iletken malzemelerle dokunmuş TNG [57].

1.1.3 Piezoelektrik-Triboelektrik hibrit nanojeneratörler

Hibrit nanojeneratör konsepti, nanojeneratör cihazın çıkış gücünü artırma motivasyonu ile ortaya çıkmış bir kavramdır [58]. Her ne kadar piezoelektrik ve triboelektrik prensipler birbirinden farklı enerji dönüşüm mekanizmaları olsalar da, her ikisinin de mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü esas çıktı olduğundan birlikte kullanımları kabul görmüş bir olgudur [59]. Bunun da ötesinde PNG ve TNG'lerin her ikisinin de alternatif akım cinsinden çıkış sinyali üretmeleri, benzer elektriksel direnç ve çalışma frekans aralıklarına sahip olmaları da PNG ve TNG esaslı hibrit nanojeneratörlere olan ilgiyi artırmaktadır [60]. Piezoelektrik-triboelektrik HNG cihazlarda nispeten yüksek akım çıkışını piezoelektrik malzemedeki kristaller/makromoleküller sağlarken nispeten yüksek voltaj çıkışını karşıt dielektrik bileşenin yüzeyi sağlamaktadır [59]. Piezoelektrik-triboelektrik HNG cihazların üretim aşamasında PNG veya TNG cihaz üretim süreçlerinde de yer alan elektrot entegrasyonu, uygun malzeme seçimi, seçilen malzemelerin uygun metotlarla işlenmesi gibi adımlar izlenmektedir. Yani piezoelektrik-triboelektrik HNG bir cihazda piezoelektrik bileşen, piezoelektrik malzeme katkılı kompozitten yahut direkt olarak piezoelektrik malzemenin kendisinden imal edilmiş olabilmektedir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 : a) Piezoelektrik-triboelektrik liflerle dokunmuş HNG kumaş [61], b) HNG tasarımlı lif ve çalışma prensibini gösterir şema [62], c) geleneksel tekstil yüzeylerinde piezoelektrik malzeme dekorasyonu ile oluşturulmuş tekstil esaslı HNG cihaz [43].

Diğer yandan HNG cihazlardaki triboelektrik bileşenin, piezoelektrik bileşene karşı-dielektrik katman olarak çalışacağından, uygun elektrik/dielektrik özelliklere sahip bir malzemeden seçilmesi önem arz etmektedir. Diğer bir deyişle, TNG cihazlarda dielektrik katman seçiminde olduğu gibi, hem triboelektrik katmanda hem piezoelektrik katmanda, malzemelerin tribo-negatif ve tribo-pozitif özelliklerinin değerlendirilerek tercih edilmesi gerekmektedir [63]. Buradan anlaşılacağı üzere, HNG cihazlar, TNG cihaz konseptinde tasarlanırlar; farklı olarak sadece TNG cihazda kullanılabilecek iki dielektrik katmandan birisi piezoelektrik özelliklere sahip bir malzemeden seçilir. Malzeme seçiminin yanı sıra enerji üretecek dielektrik malzemelerin yüzey morfolojisinin manipüle edilmesi de piezoelektrik-triboelektrik HNG cihazlar için önemlidir [31]. Triboelektrik etki, dielektrik yüzeylerin birbirine temas ettiği noktalarda tribo-pozitif katmanın elektron kaybedip tribo-negatif katmanın elektron kazanması esasına dayandığından temas yüzey alanı, çıkış sinyal şiddetini belirleyen en önemli unsurlardandır. Öyle ki TNG cihazlardaki dielektrik katmanların yüzey morfolojisi, dielektrik katmanları oluşturan malzemelerin seçiminden sonraki en önemli parametre olarak göze çarpmaktadır [63].

Giyilebilir HNG cihazlar, direkt olarak piezoelektrik-triboelektrik etki gösterecek malzemelerden mamül ve enerji dönüşümüne uygun tasarımlara sahip tekstil yüzeylerinden oluşabileceği gibi, harici olarak üretilmiş HNG cihazların geleneksel tekstil yüzeylerine dikiş, yapıştırma, kaplama gibi metotlarla entegre edilmeleri ile de elde edilebilmektedirler [58]. Daha da önemlisi, HNG cihazların giyilebilir olmaları sadece enerji elde edilmesi amacıyla değil, biyomekanik sensörler olarak da kullanılabilirliklerini sağlamaktadır. HNG esaslı biyomekanik sensör uygulamalarında triboelektrik bileşen, uyarıcıya karşı yüksek sinyal çıktısı sağlarken piezoelektrik bileşen sinyal için uyarıcı eşiğini düşürerek nispeten küçük mekanik uyarılarda dahi çıkış sinyallerinin elde edilmesini sağlamaktadır, ki bu sensörün isabetliliğini artırmaktadır.

HNG cihazların tüm bu avantajların yanı sıra giderilmesi gereken bazı eksiklikleri de mevcuttur. Mekanik stabilite, sıcaklık ve nem gibi çevresel koşulların elektromekanik performansı etkilememesi ve uyaran birim şiddetine karşı eşdeğer sinyaller üretilmesi olarak özetlenebilir [20]. HNG'nin sinyal stabilitesi ve çevresel koşulalra karşı dayanıklılığı, enerji üreten katman ve elektrot katmanın birleştirilmesinin ardından izolasyon prosesleri ile sağlanabilmektedir. Diğer yandan, HNG cihazın mekanik

kararlılığı hem HNG cihazlar için hem de TNG cihazlar için önemli bir sorundur. Her iki nanojeneratör konseptinde de bir sürtünme veya dokunma-ayrılma hareketi gerekli olduğundan belli sayıda çevrim tamamlandıktan sonra katmanlarda mekanik deformasyon ihtimali baş göstermektedir. Mekanik kararlılık sorunu, hem nanojeneratörü oluşturan katmanların hem de uygulama yapılacak tekstil yüzeyinin tasarımı ile giderilebilen bir mühendislik konusudur [58].

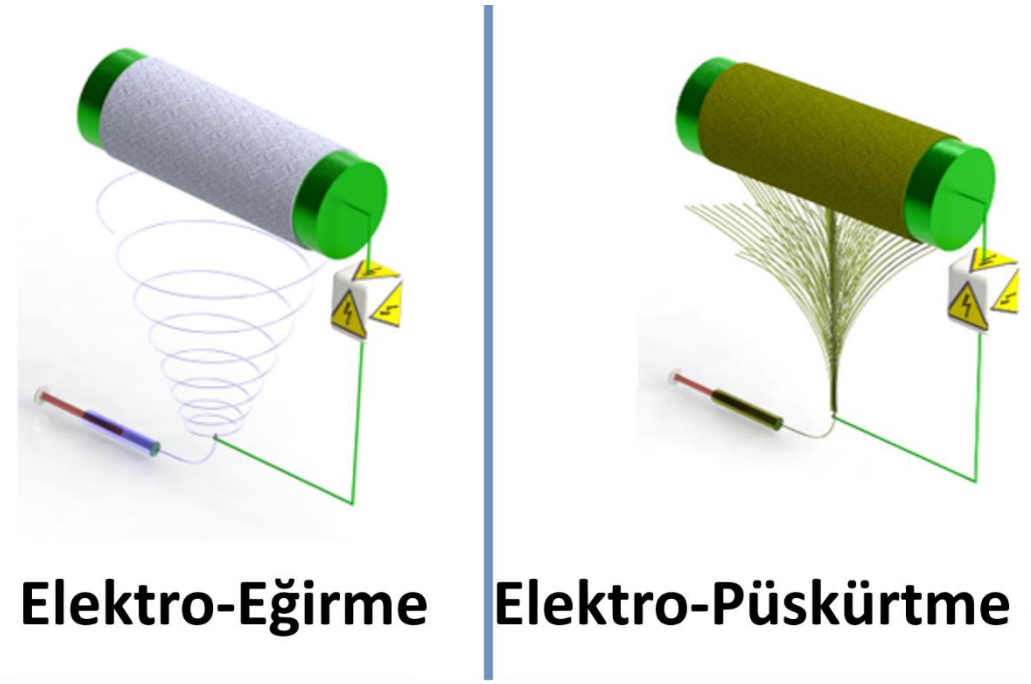
1.2 Elektro-Üretim

Elektro-üretim, bir tür sıvı püskürtme teknolojisi olarak 1747 yılında Abbé Nollet tarafından gerçekleştirilmiş, 1900 yılının başlarında John Cooley ve William Morton tarafından patent altına alınmıştır. Polimerlerin çeşitli bilimsel araştırma alanlarında kendini göstermesi ile birlikte, 1934 yılında Anton Formhals tarafından polimer çözeltisinin elektro-üretime tabi tutularak nanolifli yapıların üretimi gerçekleştirilmiş ve patentlenmiştir [64]. Takip eden yıllarda ise elektro-üretim metodu geliştirilerek elde edilen yapıların morfolojileri daha sofistike hale getirilmiş ve farklı fonksiyonel özelliklerin kazandırılması sağlanmıştır.

Elektro-üretim temel olarak, bir akışkanın ortamdaki elektrik alandan kaynaklanan elektrostatik kuvvetler yardımıyla elektrik alanı oluşturan kutuplar arasında hareket etmesini ifade etmektedir. Basit bir elektro-üretim sisteminde akışkan besleme ünitesi, yüksek voltaj kaynağı (1-40 kV) ve toplayıcı yüzey olmak üzere üç temel bileşeni bulunmaktadır [65]. Üretimin gerçekleşebilmesi için yüksek voltaj kaynağının düşük ve yüksek kutuplarının (pozitif-negatif veya pozitif-nötr) birinin çözelti besleme ünitesine, diğerinin ise toplayıcı yüzeye bağlanması gerekir; dolayısıyla besleme ucunun ve toplayıcı yüzeyin iletken olması gerekmektedir. Bu iki kutup arasına yüksek voltaj kaynağından akışkanın reolojik özelliklerine uygun bir gerilim uygulandığında, kutuplar arasında kalan alanda bir elektrik alan oluşmaktadır. Bu esnada akışkan besleme ünitesi çözeltiyi belirlenen hızda elektro-üretim alanına beslerken elektrik alandan kaynaklanan elektrostatik kuvvetler çözeltiyi bir diğer elektrotun bağlı olduğu toplayıcı yüzeye doğru harekete geçirmektedir [64]. Bir uçtan diğerine hareketlenen çözelti, aradaki mesafeyi kat ederken çözücünün buharlaşması ile çözeltiyi oluşturan malzeme katı halde toplayıcı yüzeyde birikmektedir. Yüksek voltaj çözeltiye uygulandığında, besleyici uçta yarım küre şeklinde biriken çözelti elektriksel olarak yüklenir. Etkin olan elektriksel yük, yarım küre şeklindeki çözelti damlacığındaki

yüzey gerilimi kaynaklı kuvvetleri dengeleyerek küresel şekilden konik şekle dönüştürür. Elektrik alanın artırılmasıyla elektrostatik kuvvetler baskın gelerek sıvı fazın koninin ucundan toplayıcıya doğru jetler halinde püskürmesini sağlamaktadır [66].

Elektro-üretim teknolojisi kullanılarak "kardeş teknoloji" olarak bilinen ve literatürde "elektro-eğirme" ile "elektro-püskürtme" olarak bilinen iki farklı nano malzeme üretim metodu türetilmiştir (Şekil 1.10). Elektro-püskürtme metodunda, üretimde kullanılacak çözelti olarak sıvı içerisinde fiziksel olarak dağıtılmış (dispersiyon) katı partiküller kullanılmaktadır. Burada bahsedilen partiküller, farklı geometrilerde ve nano-mikro ebatlarda, elektro-püskürtme işlemi öncesinde sentezlenmiş ve çözelti içerisinde geometrisini kaybetmeyen malzemelerdir. Yukarıda bahsedilen jet oluşumu ve çözeltinin çözücüsünün buharlaşması ile katı fazın toplayıcıda toplanması süreçleri sonucunda bu partiküller istenilen yüzeyde toplanabilmektedir; dolayısıyla bu metot bir kaplama metodudur. Diğer yandan, elektro-eğirme metodunda çözelti olarak polimer çözeltileri kullanılmaktadır. Polimer çözeltisi, silindirik geometride besleme ucundan toplayıcı yüzeye hareket ederken çözücüsü buharlaşarak nano-mikro mertebesinde çapa sahip silindirler, yani nanolifler şeklinde toplayıcı yüzeyde birikmektedir [67].



Şekil 1.10 : Elektro-Eğirme ve Elektro-üretim metotlarının şematik gösterimi.

1.2.1 Nanolifler

Elektro-üretim yoluyla üretilmiş nanolifli yapılar yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli, düşük yoğunluklu ve dokusuz tekstil yüzeyleridir. Nanolifli yapılarda gözeneklilik, yüzey alanı, nanolif çapı gibi tekstil yüzeyine ait fiziksel özellikler, elektro-üretim sürecindeki bazı parametrelerin değiştirilmesi ile kontrol altına alınabilmektedir. Nanolifli yapının morfolojisini belirleyen elektro-üretim parametreleri, proses parametreleri, çevresel parametreler ve çözelti parametreleri, olarak üç ana başlıkta değerlendirilmektedir [68]. Proses parametrelerinin başında elektrik alan büyüklüğü gelmektedir. Elektrik alanın büyüklüğü, birim mesafeye tekabül eden voltaj (V/m) olarak tanımlandığından, uygulanan voltaj ve besleme ucu ile toplayıcı yüzey arası mesafe, çözeltiye uygulanan elektriksel kuvveti belirlemektedir. Bunun yanı sıra, çözelti besleme hızı da elektro-üretim sistemindeki çözücü buhar derişimini değiştireceğinden nanolif morfolojisini etkilemektedir [69]. Diğer yandan ortam sıcaklığı ve bağıl nem, polimer jetinin çözücüsünün buharlaşmasını etkileyeceğinden nanolif oluşumunu engelleyebilecek kadar önemli parametrelerdir. Ancak, literatürde de çok sık çalışılan çözelti parametreleri, en kolay manipüle edilebilen ve nanolif morfolojisinde oldukça etkili değişkenlerdir. Çözelti viskozitesi, çözücü sistemi, polimerin moleküler ağırlığı ve çözelti iletkenliği, elektro-üretim prosesindeki başlıca çözelti parametreleri olarak sıralanmaktadır [66]. Elektro-üretimde kullanılan polimerin moleküler ağırlığı çözelti viskozitesini doğrusal olarak artıracağından elde edilecek nanoliflerin morfolojileri üzerinde oldukça belirleyicidir. Diğer yandan, molekül ağırlığı yüksek polimerler, aynı zamanda zincir uzunluğu yüksek polimerler olacağından lif oluşturmak için uygun malzemelerdir ve elde edilecek nanolifli yapının mekanik özelliklerini de artırmaktadır. Çözelti viskozitesini moleküler ağırlığın haricinde etkileyen bir diğer faktör ise çözelti konsantrasyonudur. Düşük konsantrasyonlar, viskozitesi düşük çözeltilere sebep olur. Düşük viskozitedeki polimer çözeltileri ise yüzey gerilim kuvvetlerinin baskın gelerek polimerin toplayıcı yüzeye lif değil küre şeklinde birikmesi ile sonuçlanır, ki literatürde nanolifli yapıdaki boncuk oluşumu hatalı üretim olarak kabul edilmektedir [68,70]. Dolayısıyla düşük molekül ağırlıklı polimerlerin de düşük viskoziteli polimer çözeltileri oluşturacağından lif oluşumunu engelleyip boncuk oluşumunu artıracağı söylenebilir. Çözeltiyi oluşturan çözelti sistemi ise ortam sıcaklığı ve bağıl nem gibi polimer jetinin elektro-eğirme sırasında çözücüsünü kaybedip lif formunda katılaşması için kilit

parametrelerden birisidir. Düşük uçuculuktaki çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltileri elektro-eğirme prosesinde polimer jetinin besleme ucundan toplayıcı yüzeye olan mesafesini kat edene kadar çözücüsünü kaybedebez ve sıvı halde toplayıcı yüzeyde toplanır: Diğer bir deyişle toplayıcı yüzeyde dokusuz nanolifli yapı değil, film oluşumu gerçekleşmektedir [71]. Buna ilaveten, polimer çözeltisinin iletkenliği de nanolif morfolojisini manipüle etmenin bir diğer yoludur. Polimer çözeltisinin elektriksel iletkenliğinin yüksek olması, çözelti içerisindeki yük hareketliliğini artıracaktır. Artan yük hareketliliği ise elektrik alan kaynaklı elektrostatik kuvvetlerin çözelti üzerinde daha etkin olması anlamına gelmektedir. Literatürde polimer çözeltisinin iletkenliğinin artışı ile daha ince nanoliflerin elde edildiği belirtilmektedir [72,73].

1.3 Nanolif Esaslı Nanojeneratörler

Nanolifli yapıların yüksek gözeneklilik, yüksek yüzey alanı ve esneklik özelliklerinin tekstile uyumluluğundan 1.2.1 Nanolifler bölümünde bahsedilmişti. TNG ve PNG cihazlarda yüzey alanının çıkış voltajına olan olumlu etkisi ise 1.1 Nanojeneratörler bölümünde özetlenmişti. Bu iki olgu birlikte ele alındığında, nanolifli yapıların hem PNG, hem TNG, hem de HNG cihazlar için oldukça ideal malzemeler olduğu sonucuna varılmaktadır.

TNG cihazlarda performansı etkileyen başlıca faktörler olan yüksek temas yüzey alanı ve tabaka kalınlığı elektro-eğirme prosesinde manipüle edilebilen parametrelerle oldukça etkin bir şekilde kontrol altına alınabilmektedir [74]. Elektro-eğirme sürecinde kullanılacak polimerlerin tribo-elektriksel seride uygun özelliklerde polimerlerden seçilmesi ile oldukça geniş yüzey alanına sahip ve verimli TNG cihazlar edilebilmektedir. PNG cihazlarda ise inorganik ve organik piezoelektrik malzemelerin elektro-üretim metodu ile işlenip nanojeneratör olarak kullanımı ayrı ayrı ele alınmaktadır. Perovskit ve würtzite kristal yapıdaki inorganiklerin nanolif formunda üretimi iki aşamada gerçekleşmektedir: öncül nanolif üretimi ve kalsinasyon. Bu metotla inorganik nanolifli yapı üretimin de öncelikle hedeflenen piezoelektrik seramik malzemenin öncül tuzları ve bir bağlayıcı polimeri içeren elektro-eğirme çözeltisi hazırlanarak öncül nanolifli yapılar üretilir. İkinci adımda ise hem piezo-seramik öncülü olan ve nanoliflerin içerisinde mevcut bulunan tuzun kalsinasyonu, hem de bağlayıcı olarak kullanılan ve elde edilen yüzeyin nanolifli yapı özelliğine

sahip olmasını sağlayan bağlayıcı polimerin ısıl bozulmaya uğrayarak yapıyı terk etmesi amacıyla yüksek sıcaklık uygulanarak piezoelektrik seramik esaslı nanolifli yapı elde edilmektedir [75,76]. Elde edilen nanolifli yapı, elektrotların entegrasyonu ve uygun izolasyon işlemleri sonucunda nanojeneratör formunda elde edilebilmektedir. Ancak, inorganik nanolifli yapıların sert ve kırılgan yapılarından dolayı mekanik stabiliteleri düşüktür ki mekanik deformasyona uğramaları halinde sinyal stabilitesi de bozulacak ve enerji dönüşümüs ağlanamayacaktır. Bu sebeple piezoelektrik özelliklere sahip polimerik malzemelerin (PVDF ve kopolimer türevleri) nanolif formunda PNG cihaz üretiminde kullanılmaları oldukça popüler bir yöntemdir [77]. PVDF, viniliden florür esaslı piezoelektrik polimer ailesinin en basit üyesidir ve -(CH_2-CF_2)- tekrarlayan biriminden oluşan termoplastik bir polimerdir. PVDF polimerinin α, β ve γ olarak adlandırılan üç baskın kristal fazı olmakla birlikte en stabil kristal faz, yarı-heliksel konformasyona sahip α-kristal fazdır. Ancak bu kristal fazda moleküler polarizasyon olmadığından piezoelektrik, piroelektrik veya ferroelektrik özellikler gözlenememektedir [78]. β ve γ kristal fazlar ise kutuplanmış ve piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik gösteren kristal fazlar olmakla birlikte, elektro-aktiflik bakımından en ideal kristal faz olarak zig-zag konformasyondaki β kristal faz gösterilmektedir [79]. Bu sebeple PVDF esaslı PNG cihazlarda polimerin işleme süreçleri, gerekli makro-morfolojik özellikleri sağlamanın ötesinde β-kristal fazda bir PVDF yüzeyi elde etmek üzere seçilmektedir. Bu noktada elektro-eğirme metodu nanoliflere, polimer zincirlerinde elektriksel yük yoğunluğunun yükselmesi ve buna eş zamanlı mekanik çekme kuvvetinin etkileriyle üretim sonrası proseslere gerek duyulmadan kendiliğinden polarize olmuş bir zincir morfolojisi sunmaktadır [80,81].

Literatürde, çeşitli polimer nanolifleri kullanılarak yapılmış PNG çalışmalarına göz atıldığında, PVDF nanolif esaslı PNG uygulamalarının sıkça çalışıldığı göze çarpmaktadır. Örneğin, yapılan bir çalışmada [29] PVDF film ve PVDF nanolif/PDMS yapısı kullanılarak bir hibrit nanojeneratör üretilmiştir. Öncelikle PVDF filmin iki yüzeyi elektrot olarak ITO kaplanmıştır. Diğer yandan PVDF nanolifli yapı elektro-eğirme ile üretilmiş ve bu yapı PDMS reçine içerisine daldırılmış ve kürlenmiştir. PVDF nanolif/PDMS kompozit, ITO kaplı PVDF filmin üzerine yerleştirilmiştir. Bir akrilik borunun tabanına naylon bir film gerilmiş ve ITO/PVDF/ITO/PVDF nanolif/PDMS yapı bu filme yakın bir şekilde yerleştirilmiştir. Rüzgâr etkisine maruz bırakılarak temas edip ayrılan katmanlar, piezoelektrik ve triboelektrik olarak 5,12 μW

güç üretebilmiştir. Yine PVDF nanolifl esaslı PNG üzerine bir diğer çalışmada ise selüloz bir yüzey üzerinde hidrotermal metotla MoS_2 nanoteller büyütülmüş, ardından MoS_2/selüloz katmanın iki yüzeyine PVDF nanolifli yapı elektro-eğirme yoluyla kaplanmıştır [82]. Üretilen HNG, alternatif akım ürettiğinden bir doğrultucu devreye bağlanmış ve farklı ebatlarda numunelerden maksimum 50 V gerilim elde edilmiştir. Benzer bir çalışmada [83], bir HNG cihaz tasarlanmış, cihazın piezoelektrik bileşeni olarak PVDF nanolifli yapı seçilirken ona karşıt dielektrik bileşen olarak çok duvarlı karbon nanotüp katkılı PDMS film kullanılmıştır. Triboelektrik etkide yüzey morfolojisinin çıkış gücüne önemli etkisinden dolayı, PDMS film üzerinde fotolitografi metoduyla 50 μm çapta dikey silindirler oluşturulmuştur. Gümüş katmanlardan oluşan elektriksel kontaklar bir doğrultucu devreden geçirilerek DC olarak ölçülmüş ve 5 N basınç altında maksimum 17 V gerilim üretildiği rapor edilmiştir.

Biyomekanik enerji dönüşümü için giyilebilir bir örnek olarak, PVDF nanolif esaslı bir ayakkabı tabanı üretilmiştir [84]. Yürüyüş esnasında tabana uygulanan basınç ile üretilen voltaj maksimum 210 V olarak ölçülmüştür. Ayrıca cihazın çıkış bağlantıları bir doğrultucu devreden geçirildikten sonra aynı anda 219 adet LED ampulü yakabilmiştir. Farklı yaklaşımlar kullanılarak iki farklı polimerik nanolifin kullanılması [15] ve PVDF'in gözenekli hale getirilmesi [85] ile HNG cihazların üretildiği görülmüştür. Bu prensiple çalışan bir HNG cihazın üretildiği bir çalışmada, nanojeneratörün piezoelektrik bileşeni PVDF nanolifler olarak belirlenmiş ve karşıt triboelektrik katman olarak ipek/PEO karışımından üretilen nanolifli yapı olmuştur. HNG cihaz 25,7 N basınçta maksimum 500 V ve 12 μA çıkış sinyali üretmiştir [15]. Song ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, PVDF (içerisinde $BaTiO_3$ ve karbon nanotüp katkısı ile, nanolif formunda) ile PDMS arasındaki triboelektrik etkileşimi kullanarak hibrit bir nanojeneratör üretilmiştir. Elde edilen HNG, 162 V ve 2,22 W/m güç üretebilmiştir [86]. Singh ve arkadaşlarının çalışmasında [87] ise PVDF nanolifler üretilmiş ve karşıt polimer olarak hardal tohumu kullanılmıştır. PVDF nanolif ile hardal tohumundan oluşan katman arasına ortası boşluk kalacak şekilde bir ayırıcı katman yerleştirilmiş ve elektrotların da eklenmesi ile piezoelektrik-triboelektrik HNG üretilmiştir. 3 cm x 3 cm ebatlardaki HNG cihazdan 40 N basınç altında 92 V ve 334 mW/m güç elde edilmiştir.

1.4 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, nanolif esaslı triboelektrik-piezoelektrik hibrit nanojeneratörlerin geliştirilmesi ve tekstil uygulamaları hedeflenmiştir. Biri piezoelektrik polimer olmak üzere farklı polimer nanolifleri bünyesinde barındıran hibrit nanolifli yapılarda enerji dönüşüm verimliliğinin saf piezoelektrik polimer (PVDF) nanolif esaslı yapıya kıyasla artırılması amaçlanmıştır. İlerleyen aşamalarda ise elektro-eğirme prosesinde kullanılan hem polimer çözelti konsantrasyonunun, hem de elde edilen nanoliflerin yüzey pürüzlülüklerinin kontrolü ile elde edilen elektriksel gücün artırılması amaçlanmıştır. Polimer nanoliflerin optimize edilmesinden sonra ise elektriksel iletken katkılar ve piezoelektrik nanomalzemelerin yapıya farklı tekniklerle ilave edilerek hem yük transferi, hem de piezoelektrik polarizasyon kaynaklı elektrik enerjisi üretiminin artırılması amaçlanmıştır. Son kısımda ise nanolif esaslı bir nanojeneratöre elektro-püskürtme yoluyla elde edilmiş grafen elektrot uygulaması optimize edilerek kullanılabilirliğinin ortaya konması amaçlanmıştır.

1.5 Hipotez

Tek bir nanolifli yapıda bulunan farklı polimerlere ait liflerin, birbirine temas edip ayrılması ile triboelektrik temas noktası sayısının artırılması, çıkış sinyallerinin şiddetini artıracaktır. Bunun ötesinde, nanolifli yapıyı oluşturan nanoliflerin morfolojik özelliklerinin (lif çapı, pürüzlülük, gözeneklilik, yüzey alanı, vb.) elektriksel çıkışa etkisi ile ideal morfolojinin bulunması, ardından bu ideal morfolojideki nanoliflerin yüzey pürüzlülüğünün değiştirilmesi ile tribo-elektrifikasyonun ve dolayısıyla çıkış sinyal şiddetinin yükseleceği öngörülmüştür.

2. PVDF VE TPU NANOLİFLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ İÇİN STRATEJİK SOLVENT SİSTEMİ OPTİMİZASYONU

Tez çalışmasının bu bölümü, "Journal of Innovative Engineering and Natural Science" dergisinin 4. cilt ve 1. sayısında, 138. ile 150. sayfalar arasında, 2024 yılı Ocak ayında, "Strategic Solvent System Tuning for the Development of PVDF and TPU Nanofibers" başlığı ile yayınlanacaktır (bkz. EK A) [1]. Tez çalışması kapsamında kullanılacak PVDF/TPU HNF yapıların üretiminde kullanılmak üzere, PVDF ve TPU polimer çözeltilerinin çözücü sistemi optimizasyonu her iki polimer için de ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. PVDF ve TPU çözeltilerinin solvent sistemi optimizasyonu, elektro-eğirme prosesindeki voltaj, üretim mesafesi, çözelti besleme hızı, nem ve sıcaklık parametreleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Solvent sisteminin nanolif morfolojisi üzerindeki etkisi, hem kullanılan polimerin kullanılan çözücü sistemindeki çözünürlük özelliğinden kaynaklanan çözelti viskozite değişimi, hem de çözücü sistemin uçuculuğunun çözücü bileşenlerle değişmesi ile açıklanmaktadır. Elektro-eğirme prosesinde uygulanan elektrik alan, polimer çözeltisinin besleme ucundan toplayıcı yüzeye doğru harekete geçirirken, hareket halindeki ve jet formundaki polimer çözeltisinin çözücüsünü büyük ölçüde kaybetmesi ve toplayıcı yüzeyde katılaşmış olarka birikmesi beklenmektedir. Düşük uçuculuktaki bir solvent sistemi, polimer jetinin kutuplar arası hareketi süresince solventini kaybedip katılaşmasını zorlaştırmaktadır. Çözücüsünü kaybetmeden toplama yüzeyine ulaşan bir polimer jeti, henüz çözelti formunda olduğından toplayıcı yüzeye yayılarak ve toplayıcı yüzeye ulaşmaya devam eden polimer jetlerinin nanolifler halinde katılaşmasını da engeller. İlave olarak PVDF gibi bazı polimerlerde polimer jetinin katılaşma süresi, polimer zincirlerinin oluşturduğu kristal fazları etkileyebilmektedir. PVDF gibi elektroaktif polimerlerde zincir morfolojisinde gerçekleşecek bu denli değişimler bazı elektriksel, mekanik ve hatta kimyasal özellikleri etkileyebilmektedir. Tüm bu bilgiler ışığında DMF (düşük uçucu) ve asetonun (yüksek uçucu) hem PVDF hem de TPU polimerleri için ortak çözücüler olması nedeniyle DMF-aseton karışımında bu polimerlerin ayrı ayrı çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlandığı çözücü sistemler kütlece %35,0, %37,5, %40,0, %42,5, %45,0 ve %50,0 DMF içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Tez çalışmasının bu bölümünde solvent sisteminin uçuculuğundaki artışın hem nanolif morfolojisi hem de polimer zincir morfolojisi üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu sebeple üretilen nanolifli yapılarda değişen lif morfolojisi SEM görüntüleme tekniği kullanılarak, nanolifleri oluşturan polimer zincirlerinin morfolojik değişimi ise FT-IR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. TPU ve PVDF nanolifler, belirlenen solvent sistemlerinde 26 kV voltaj uygulanarak, %10 polimer konsantrasyonunda, 175 mm mesafeden ve 1 mL/saat çözelti besleme hızıyla üretilmiştir. TPU nanoliflere ait SEM görüntüleri analiz edildiğinde, çözücü sistemde artan DMF oranının elektro-eğirme yönteminde hatalı üretim olarak boncuk oluşumunu tetiklediği, nanolif çaplarının ise azaldığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan PVDF polimeri için nanolif çapları ile çözücü sistem arasında anlamlı bir korelasyon bulunmadığı görülmüştür. Ayrıca hem TPU hem de PVDF polimerlerinde %45 ve %50 DMF ile hazırlanmış numunelere ait görüntüler, yapının alt yüzeyi filmsi üst yüzeyi ise lifli bir yapı elde edildiğini göstermiştir. Bu noktada, çözücünün eğirme mesafesinde uçmamış olması ve toplayıcı yüzeyde çözelti halinde biriken polimer çözeltisi, filmsi bir yapıya sebep olmuştur. FT-IR analizleri sonucunda ise çözücü sistemin TPU polimerinin makromoleküler yapısı üzerinde önemli bir etki gözlemlenememiştir. Ancak PVDF polimerinin kristal fazları arası geçişlerin çözücü sistemdeki DMF oranı ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak kütlece %37,5 DMF-%62,5 aseton içeren solvent sisteminin her iki polimer için de ideal solvent sistemi olduğu belirlendi.

3. NANOLİFLİ YAPI ESASLI KOMPAKT PİEZOELEKTRİK-TRİBOELEKTRİK NANOJENERATÖRLER

Tez çalışmasının bu bölümü, "Express Polymer Letters" dergisinin 17. Cilt ve 6. sayısında, 564. ile 579. sayfalar arasında, 2023 yılı Haziran ayında, "Nanofiber mat-based highly compact piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerators" başlığıyla yayınlanmıştır (bkz. EK B) [2]. Bu bölümde, "2. PVDF VE TPU NANOLİFLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ İÇİN STRATEJİK SOLVENT SİSTEMİ OPTİMİZASYONU" bölümünde belirlenen elektro-eğirme parametreleri kullanılarak HNF numuneler, TPU ve PVDF çözeltilerin eş zamanlı olarak beslenmesiyle üretilmiştir. Burada HNF yapı, tek bir nanolifli yapıda bulunan ve ayrı ayrı oluşmuş TPU ve PVDF nanolifleri ifade etmektedir. HNF esaslı HNG cihaz konseptine göre, HNF yapı üzerine bir mekanik kuvvet uygulandığında PVDF ve TPU polimerlerine ait nanoliflerin birbiriyle temas edip ardından ayrılması, farklı dielektrik özelliklerdeki yüzeyler arası elektron transferinin tek bir uyarıyla binlerce farklı noktadan gerçekleşmesi temeline dayanmaktadır. Bu tez çalışmasında da görüldüğü üzere, HNF yapıyı oluşturan polimerlerden birinin piezoelektrik bir polimerden seçilmesi, tribo-elektrifikasyonun yanı sıra piezoelektrik polarizasyon kaynaklı bir enerji dönüşüm mekanizmasının da nanojeneratörün çalışma sürecine dahil olmasını sağlamaktadır. Bu sebeple tez çalışması kapsamında üretilen HNG cihazların çalışma prensibi piezoelektrik-triboelektrik hibrit mekanizma olarak adlandırılmaktadır. Triboelektrik enerji dönüşümünün temel gereksinimi olan iki farklı dielektrik malzemenin temas ettirilmesi ve ayrılması sürecinin geleneksel TNG cihazlarda mekanik deformasyona neden olduğu düşünüldüğünde, enerji üreten katmanın tek bir kompakt HNF yapıdan oluşması HNG cihazına mekanik stabilite de sağlamaktadır. Bu bölümde, bir önceki adımda belirlenen DMF:aseton oranına sahip çözücü karışımı kullanılarak (kütlece %37,5 DMF:%62,5 aseton), farklı polimer konsantrasyonlarına sahip TPU ve PVDF çözeltileri (kütlece %5, %7, %9, %11, %13, %15) ayrı ayrı hazırlanmıştır. Aynı konsantrasyondaki her iki polimer çözelti çiftleri (%11 TPU ile %11 PVDF gibi) eş zamanlı olarak 1,75 mL/saat hızla sisteme beslenmiş ve 175 mm elektro-eğirme mesafesinden 36 kV voltaj uygulanarak HNF yapıların üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanolifli yapıların üst ve alt yüzeyleri, manyetik sputtering tekniği kullanılarak 2 cm x 4 cm boyutlarında altın ile kaplanmış, iki alüminyum bant arasına yerleştirilmiş, yalıtım ve mekanik dayanıklılık sağlaması amacıyla silikon reçine ile

kaplanmıştır. Elde edilen HNG cihazlarının elektromekanik karakterizasyonu bu çalışma kapsamında tasarlanan ve periyodik olarak basma hareketi gerçekleştiren bir cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Periyodik basma hareketi ile uyarılan nanojeneratörün çıkış uçları açık devre bağlantısıyla bir osiloskopa bağlanarak açık devre voltaj sinyalleri ölçülüp kaydedilmiştir. Akım çıkışlarını ölçmek için nanojeneratörün iki çıkışı 100 kΩ büyüklüğünde bir direnç kullanılarak kısa devre yapılmış, oluşturulan kısa devrenin iki ucu osiloskopa bağlanarak değerler ölçülerek kaydedilmiştir. Bu ölçülen değerler ise Ohm Kanunu'nda direnç ve voltaj değerleri yerine konarak çıkış akım değerleri hesaplanmıştır. HNF numunelerin morfolojik analizlerinin gerçekleştirilmesi için SEM görüntüleme, elektro-aktif β-kristalin PVDF fazının nicel/nitel tespiti için FT-IR spektroskopisi ve HNF yapıyı oluşturan polimerlere ait (TPU ve PVDF) termal özelliklerin ortaya konması maksadıyla DSC analizi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerinde nanolif çapları IMAGEJ yazılımı ile ölçülerek analiz edilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda HNF yapılardaki ortalama nanolif çapı değerlerinin, artan polimer konsantrasyonuyla doğrusal olarak 120,32 nm'den 337,57 nm'ye yükseldiği görülmüştür. Bunun ötesinde, HNF numunelere ait SEM görüntülerinde PVDF ve TPU nanoliflerin ayrı ayrı oluştuğunun gösterilmesi amacıyla F ve N atomları EDS-haritalama tekniği kullanılarak görselleştirilmiştir. PVDF polimerinden gelen F atomlarının ve TPU polimerinden gelen N atomlarının sinyallerinin yoğunlaştığı noktalar SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında her iki polimere ait nanoliflerin birbirinden ayrı ve homojen bir şekilde oluştuğu tespit edilmiştir. Saf TPU nanolifli yapıya, saf PVDF nanolifli yapıya ve HNF yapıya uygulanan FT-IR analizleri sonucunda, hem TPU polimerinin karakteristik pikleri (3326 cm^{-1}, 1725 cm^{-1}, 1629 cm^{-1}, 1133 cm^{-1}) hem de PVDF polimerinin karakteristik pikleri (1229 cm^{-1}, 839 cm^{-1}, 509 cm^{-1}, 441 cm^{-1}), HNF numuneye ait FT-IR spektrumunda gözlenmiştir. Ek olarak FTIR analizlerinde elde edilen sinyal şiddetleri esas alınarak yapılan β-kristalin fazdaki PVDF zincirlerinin numunedeki oranı hesaplanmıştır. Saf PVDF nanolifli yapıya, HNF numuneye ve toz PVDF polimerine ait β-kristalin faz oranları sırasıyla %55, %45 ve %28 olarak hesaplanmıştır. DSC analizlerinin sonucu olarak ise TPU nanolifli yapıya ait DSC termogramında literatüre uygun olarak 160-170 °C aralığında oldukça zayıf bir sinyal gözlenmiştir. PVDF nanolifli yapı için ise 159 °C'de entalpisi 49,78 J/g olan güçlü bir erime sinyali görülmüştür. HNF numuneye ait DSC termogramında ise PVDF polimerinden kaynaklanan erime piki 154 °C'de ve 24,11 J/g entalpide gözlenmiştir. Diğer yandan

HNF numunede, TPU'nun termokalorimetrik özelliklerinden dolayı TPU polimerinden kaynaklanan net bir sinyal gözlenememiştir. Bu noktada, hem FT-IR analizlerinde HNF numunenin saf PVDF nanolifli numuneye kıyasla daha düşük β-kristalin faz içermesinin, hem de PVDF nanolifli numune ile karşılaştırıldığında HNF nu erime entalpisindeki düşüşün sebebi olarak HNF numunesinin kütlece %50 kada TPU polimeri içermesi olarak değerlendirilmektedir. HNG cihazların elektromekanik karakterizasyonunda ise öncelikle HNF matın avantajlarını ortaya koymak amacıyla saf PVDF nanolif ve HNF kullanılarak ayrı ayrı nanojeneratörler, yukarıda anlatılan teknikler kullanılarak üretilmiş ve periyodik basma cihazı ile çıkış voltaj ve akım sinyalleri ölçülmüştür. PVDF nanolif ve HNF nanolifli yapı esaslı nanojeneratörler sırasıyla 0,82 V ve 2,32 V gerilim üretirken 0,72 µA ve 2,55 µA akım üretmiştir. Bu veriler ışığında HNF esaslı nanojeneratörün PVDF nanolif esaslı nanojeneratöre kıyasla yaklaşık üç kat daha güçlü sinyaller üretebildiği ortaya konmaktadır. Farklı polimer konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerle üretilen HNF esaslı nanojeneratörler, kütlece %13 polimer konsantrasyonuna kadar hem çıkış akımı hem de çıkış voltajı değerlerinde artış gösterse de bu konsantrasyonun üzerinde düşüş eğilimine girmiştir. Böylece %13 TPU ve %13 PVDF çözeltilerinden elde edilen nanolifli yapı kullanılarak üretilen HNG cihazı 2,9 kV/m^2 gerilim yoğunluğu ve 3,182 mA/m^2 akım yoğunluğu ile ideal yapı olduğunu kanıtlamıştır.

Bir sonraki aşamada, ideal morfolojide nanoliflerin oluştuğu konsantrasyon olarak belirlenen kütlece %13 polimer içeren çözeltiler kullanılarak elde edilecek HNF yapılarda, nanolifler arasındaki yük transferinin güçlendirilerek triboelektrik etkileşimle elde edilen elektriksel gücün artırılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda öncelikle TPU ve PVDF nanolif yüzeyleri GO ile kaplanmış ve daha sonra kimyasal olarak indirgenerek elektriksel olarak iletken rGO formuna dönüştürülmüş, böylece nanolif yüzeylerinin iletken malzemeyle kaplanması sağlanmıştır. PVDF ve TPU nanoliflerin GO ile kaplanması, kaplamanın homojen olarak gerçeklelştirilmesi amacıyla elektro-eğirme ile eş zamanlı olarak uygulanan elektro-püskürtme işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle belirlenen derişimlerde TPU ve PVDF çözeltileri bir önceki aşamada olduğu gibi elektro-üretim sisteminde ayrı besleme ünitelerine bağlanmıştır. GO dispersiyonu ise üçüncü bir besleme ünitesinden sisteme bağlanarak üç besleme uçlu bir elektro-üretim sistemi ortaya çıkmıştır. Üç beslemeli üretimde GO çözeltisi (hacmen 1:2 su:IPA karışımında), elde edilecek HNF yapıda kütlece %0,08,

%0,24, %0,40, %0,56 ve %0,72 GO ihtiva edecek konsantrasyonlarda hazırlanmış, GO çözeltisi besleme hızı ise her bir numune üretiminde sabit tutulmuştur. Ancak üç beslemeli üretim sistemi ile GO katkılı HNF üretiminde bir önceki adımda belirlenen bazı parametrelerin revize edilmesi gerekliliği doğmuştur. Bu sebeple polimer çözeltilerinin besleme uçları ile toplayıcı yüzey arasındaki mesafe 130 mm'e indirilirken, GO çözeltisinin besleme ucu 80 mm mesafede tutulmuştur. Polimer çözeltilerinin besleme hızı bir önceki adımda olduğu gibi 1,75 mL/saat olarak sabit kalmış, GO dispersiyonu ise sisteme 7mL/saat hızla beslenmiştir. GO-HNF numuneler, bu parametreler kullanılarak 36 kV voltaj uygulanmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen GO-HNF yapılar gece boyu oda koşullarında kurutulmuştur. Kuruyan GO-HNF numuneler, 0,5 M konsantrasyondaki hidrazin hidrat çözeltisi içerisine alınarak 75°C'de indirgeme işlemine tabi tutularak rGO-HNF yapılar elde edilmiştir. rGO-HNF yapılar, tez çalışmasının bu bölümünün son aşaması için enerji üreten katman olarak kullanılmış, bir önceki aşamada uygulanan tekniklerle nanojeneratör cihaz haline getirilmiştir. rGO-HNF numunelere ait temel karakterizasyon kapsamında ise ilk olarak rGO-HNF numunelerde PVDF'e ait β-kristalin faz oranı FT-IR spektrumunda elde edilen sinyal şiddetleri esas alınarak hesaplanmıştır. Ancak kızılötesi ışığın grafen ve türevleri tarafından absorbe edilmesinden dolayı rGO miktarının artmasıyla sinyal şiddetlerinde düşüş meydana geldiği görülmüş, bu sebeple de rGO-HNF numunelere ait sağlıklı bir β-kristalin faz oranı hesaplanamamıştır. Diğer yandan PVDF ve TPU polimerlerine ait nanolifleri kaplamış rGO levhalar, SEM görüntüleme tekniği kullanılarak görüntülenmiş ve rGO levhaların polimer nanolifleri sıkıca sardığı gözlenmiştir. Elde edilen rGO-HNF numunelerin elektriksel dirençleri ölçülmüş ve artan rGO miktarı ile azalan elektriksel dirençlere sahip olduğu, diğer bir deyişle artan rGO miktarının nanolifli yapıları daha iletken hale getirdiği kanıtlanmıştır. rGO-HNG cihazlar, bir öncekli aşamada kullanılan periyodik basma testi ile ve bir osiloskop yardımıyla elektromekanik olarak karakterize edilmiştir. Elektromekanik karakterizasyon sonucunda kütlece en fazla rGO içeren HNF numune kullanılarak elde edilen nanojeneratörün 5,35 kV/m^2 voltaj yoğunluğu ve 5,454 mA/m^2 akım yoğunluğu üreterek en yüksek performansı sergilediği görülmüştür. Bu değerler katkısız HNF yapıya kütlece %0,72 GO katkısının çıkış gerilimini ve akımını sırasıyla %84,5 ve %71,4 artırdığı anlamına gelmektedir. Standart elektromekanik karakterizasyonun yanı sıra rGO-HNG-072 nanojeneratöre kullanıcı denemeleri de yapılmıştır. Bu adımda nanojeneratör, AC/DC dönüşümünün sağlanması için bir doğrultucu devreye,

doğrultucu devrenin pozitif ve negatif kutupları ise 119 adet LED ampulün seri bağlanmasıyla oluşturulmuş bir başka devreye bağlanmıştır. Nanojeneratöre el ile basınç uygulanması sonucu 119 adet LED ampulün yandığı görülmüştür. Ayrıca 4,7 μF kapasitanslı ticari bir kapasitör kullanılarak bir denerji depolama testi yapılmış, rGO-HNG cihazın periyodik basma cihazının mekanik uyarımı altında depolama bileşeninin gerilimini 10 saniyede 0,9 V'a yükseltmeyi başardığı görülmüştür.

4. MEKANİK ENERJİNİN GERİ KAZANIMI İÇİN ÜÇ BOYUTLU PİEZOELEKTRİK-TRİBOELEKTRİK HİBRİT NANOJENERATÖRLER

Tez çalışmasının bu bölümü, “ACS Applied Nano Materials” dergisinin 6. cilt ve 16. sayısında, 14656. ile 14668. sayfalar arasında 2023 yılı Ağustos ayında, “Three-Dimensional Piezoelectric–Triboelectric Hybrid Nanogenerators for Mechanical Energy Harvesting” başlığıyla yayınlanmıştır (bkz. EK C). Nanolifli yapıdaki lif morfolojisinin ve bu nanolifler arası yük transferini iyileştirmeye yönelik optimizasyon çalışmalarının (bkz. 0

NANOLİFLİ YAPI ESASLI KOMPAKT PİEZOELEKTRİK-TRİBOELEKTRİK NANOJENERATÖRLER) ardından, tez çalışmasının bu kısmında HNG cihazların performansının geliştirilmesi için nanolifli yapılardaki nanoliflerin üç boyutlu tasarımlarının manipüle edilmesi ile HNG cihazların verimliliğinin geliştirilmesine çalışılmıştır [3]. Triboelektrik nanojeneratörlerde dielektrik katmanların yüzey pürüzlülüğünün çıkış voltaj ve akımına olumlu etkisi göz önüne alındığında, çalışmanın bu bölümünde hem TPU hem de PVDF nanoliflerin yüzeyleri nano boyutlarda pürüzlendirilerek elektrostatik etkileşimin güçlendirilmesi yoluna gidilmiştir. Nanolif yüzeylerinin pürüzlendirilmesi, kurban malzeme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kurban malzeme metodunda öncelikle fiziksel ve/veya kimyasal özellikleri birbirinden farklı iki malzemeden katı fazda kompozit bir yapı elde edilir. Elde edilen kompozit yapıda miktarca daha az bulunan malzeme, fiziksel veya kimyasal yöntemlerle yapıdan uzaklaştırılır. Sonuç itibariyle kurban malzemenin yapıyı terkettiği alanlarda boşluklar oluşur. Burada kilit nokta, yapıdan uzaklaştırılan malzemenin uzaklaştırılması işlemi, miktarca fazla olan ana bileşene zarar vermeyecek bir teknik olmalıdır. Nanolif yüzeylerinin pürüzlendirmesi amacıyla ana polimer olarak kullanılan TPU’ya veya PVDF’e kıyasla kütlece %6, %8, %10, %15 ve %30 oranında kurban malzeme olarak PVP ilavesi ile TPU ve PVDF çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltiler ile önceki aşamalarda belirlenen üretim parametreleri kullanılarak öncül HNF numuneler üretilmiştir. Yapıdaki PVP polimerinin uzaklaştırılması amacıyla HNF numuneler saf IPA içerisine daldırılarak 70 °C'de gece boyunca tutularak PHNF numuneler elde edilmiştir. Elde edilen PHNF

numuneler, PVP polimerinin yapıdan uzaklaştırıldığını göstermek amacıyla FT-IR ve DSC analizlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca nanolif yüzeylerindeki pürüzlülük, SEM görüntüleme metoduyla görsel olarak da kanıtlanmıştır. PHNF esaslı nanojeneratörler, önceki bölümde kullanılan teknikler yardımıyla nanojeneratör cihaz formuna getirilmiş ve karakterize edilmiştir. Temel malzeme karakterizasyonu aşamasında elde edilen FT-IR sonuçlarına bakıldığında, öncül HNF numuneye ait spektrumda PVP polimerine ait iki karakteristik pik (3350 cm^{-1} ve 1644 cm^{-1}) gözlenmiştir. Ancak bu iki sinyalin, kimyasal aşındırma işleminden sonra elde edilen PHNF numuneye ait FT-IR spektrumunda kaybolduğu, böylece PVP polimerinin yapıdan başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığı görülmüştür. Benzer şekilde DSC termogramlarında da 73 °C'de gözlenen PVP polimerine ait erime piki, öncül HNF numuneye ait termogramda 60 °C'de gözlenirken yine kimyasal aşındırma işleminin uygulanmasıyla bu erime piki kaybolmuştur. Ayrıca, PVP'nin öncül HNF numuneden uzaklaştırıldığı, PHNF numunelerdeki PVDF ve TPU nanoliflerin yüzeylerine ait SEM görüntüleri ile de görülmüştür. Elektromekanik karakterizasyon sonuçlarına göre PHNG cihazların çıkış voltajı, öncül HNF numunelere katkı olarak eklenen ve ardından yapıdan uzaklaştırılan PVP miktarının artmasıyla 1,28 V'tan %30 PVP ilave edilip yapıdan uzaklaştırılan PHNF numunede 2,24 V'a kadar yükselmiştir. Öte yandan çıkış akımı değerlerindeki artışta voltaj değerlerinde olduğu gibi PVP katkı miktarı ile korelasyon kurulabilecek bir artış veya düşüş gözlenememiştir. Ancak buna rağmen en yüksek çıkış akımı değeri, en yüksek çıkış voltaj değerinde olduğu gibi %30 PVP ilave edilip ardından yapıdan uzaklaştırılan PHNF30 numuneye aittir (5,60 µA). Bu noktada, PVP'nin giderilmesi işlemi sonucunda elde edilen PHNF numunelerdeki aktif malzeme (PVDF ve TPU) miktarının (hacimce veya kütlece), PVP katkı miktarı arttıkça düşeceği malumdur. Yani diğer bir deyişle farklı poröziteleresahip PHNF numuneler birbirine denk miktarlarda aktif malzeme (PVDF ve TPU) içermemektedir ki nanojeneratörlerdeki enerji üreten katmandaki malzeme miktarı (hacimce veya kütlece) çıkış sinyallerinin şiddetini direkt olarak etkilemektedir. Bu bağlamda numunelerin çıkış sinyalleri, PHNF yapının kütlesi ile ilişkilendirerek birim PHNF kütlesi başına voltaj (spesifik voltaj) ve akım (spesifik akım) kavramları tanımlanmış ve elektriksel çıkış sinyalleri bu bağlamda değerlendirilmiştir. Bu yaklaşım, literatürdeki nanojeneratör esaslı bilimsel araştırmalarda henüz kullanılmamış özgün bir yaklaşımdır. Sonuç olarak PHNF30 nanolifli yapı esaslı nanojeneratör spesifik

voltaj olarak 16,94 V/g ve spesifik akım olarak 42,36 µA/g değerlerine ulaşarak en yüksek performansı gösterdiği belirlenmiştir.

Yüzey mühendisliği alanında, fiziksel fonksiyonelleştirme metotları temel olarak "malzeme eksiltme" ve "malzeme ekleme" prensiplerini içeren süreçlerden oluşmaktadır. "Malzeme eksiltme" yoluyla yüzeyi fonksiyonelleştirilen PHNF numuneler, "malzeme ekleme" kullanılarak da ilave bir fonksiyonelleştirme sürecine de tabi tutulmuştur. Bu bağlamda öncelikle HNG cihazdaki piezoelektrik mekanizmanın geliştirilmesi amacıyla da ZnO nanoteller, PHNF30 numunelerdeki PVDF ve TPU nanolifler üzerine hidrotermal metotla büyütülmüştür. Buna ilaveten 0Bölüm'de kullanılan ve elektromekanik performans üzerindeki etkinliği kanıtlanan "rGO elektro-püskürtme" işlemi, PHNF numunelerin üretim sürecinde de kullanılarak pürüzlendirilmiş nanolifler arası yük transferi güçlendirilmiştir [3]. ZnO nanotel büyütme işlemi için öncelikle ZnO nanoparçacıkları PHNF30 numune üzerine daldırma yoluyla kaplanmıştır. Burada, nanolif yüzeyine fiziksel olarak bağlanan ZnO nanopartiküller, büyüme reaksiyonu süresince ZnO nanotelleri için çekirdek görevi görmektedir. Elde edilen PHNF30 numune, 0,02 M $Zn(NO_3)_2$ ve 0,02 M HMTA içeren büyüme çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Büyütme çözeltisi ve PHNF30 numune, hidrotermal reaktör içerisine alınarak 12 saat boyunca 95°C'de tutularak ZnO nanoetel büyütme reaksiyonu tamamlanmış ve PHNF30-Z numune elde edilmiştir. Bunun yanı sıra pürüzlendirilmiş ve ZnO içeren yapılarda rGO etkisinin gözlenmesi amacı ile farklı bir numune daha tasarlanıp üretilmiştir. Bu amaçla, 0Bölüm'de uygulandığı gibi GO dispersiyonu, PVP katkılı öncül HNF üretim sürecinde eş zamanlı olarak elektro-üretim sistemine beslenmiş ve GO'nun kimyasal indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. rGO kaplanmış PHNF30 numune üzerinde de hidrotermal metot ile ZnO nanoteller büyütülerek PHNF30-ZG numuneler üretilmiştir. Hem PHNF30-Z hem de PHNF30-ZG numuneler, önceki aşamalarda kullanılan teknikler yardımıyla nanojeneratör cihaz haline getirilmiştir (PHNG30-Z ve PHNG30-ZG). PHNF30-Z ve PHNF30-ZG numunelere uygulanan XRD analizleri sonucunda bu yapılarda bulunan ZnO ve rGO malzemelerine ait karakteristik sinyallerini gözlenmiştir. PHNF30, PHNF30-Z ve PHNF30-ZG numuneler, nanolifli yapılarda bulunan ZnO ve rGO miktarlarının kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla TGA testine tabi tutulmuştur. Elde edilen TGA sonuçlarına göre PHNF30 örneğinde PVDF ve TPU polimerlerinde bulunan safsızlıklardan dolayı kütlece %3 katı madde kaldığı görülmüştür. Böylece safsızlık

kaynaklı %3 kalıntı madde miktarı göz önüne alınarak PHNF30-Z numunenin kütlece %7,75 ZnO nanotel, PHNF30-ZG numunesinin ise %7,75 ZnO nanotel ve %2,13 rGO içerdiği görülmüştür. PHNF30 esaslı nanojeneratörlere elektromekanik test sonuçlarına göre ise PHNG30, PHNG30-Z ve PHNG30-ZG nanojeneratörlerinin çıkış voltaj değerleri sırasıyla 2,24 V, 3,52 V ve 4,76 V olarak ölçülmüştür. Bu cihazlara ait çıkış akım değerleri ise sırasıyla 5,60 µA, 4,64 µA ve 6,88 µA olarak ölçülmüştür. Böylece PHNG30-ZG, bu tez çalışmasının bu bölümünde üretilen en verimli nanojeneratör numune olarak belirlenmiştir. PHNG30-ZG numunesinin spesifik çıkış voltajı ve akım değerleri de göz önüne alındığında (33,59 V/g ve 48,55 µA/g) önceki bölümlerde uygulanmış tüm işlemlerin, hiçbir işlem uygulanmamış nanolifli yapı kullanılarak üretilen HNG cihaza kıyasla çıkış voltajını, çıkış akımını, spesifik çıkış voltajını ve spesifik çıkış akımını sırasıyla %271,88, %230,77, %201,44 ve %168,18 oranında yükselttiği sonucuna varılmaktadır. Bunlara ilaveten PHNF30-ZG esaslı nanojeneratör cihaz kullanılarak bazı kullanım denemeleri yapılmıştır. İlk etapta, farklı kapasitans değerlerine sahip ticari kapasitörler periyodik basma kuvvetine maruz kalan PHNG30-ZG nanojeneratör ile şarj edilmiştir. Kapasitörlere ait şarj eğrileri incelendiğinde düşük kapasitans değerine sahip kapasitörlerde ortaya çıkan potansiyel farkın birkaç saniyelik kısa bir sürede 20 ila 25 V aralığına ulaşabildiği görülmüştür. Diğer bir denemede ise nanojeneratör dijital bir sıcaklık ve nemölçere bağlanmış ve yine periyodik basma kuvveti ile uyarılmıştır. Basma hareketinin etkisi ile PHNG30-ZG numunenin dijital nemölçeri çalıştırabildiği görülmüştür. Giyilebilir elektronik uygulaması olarak ise tekstile entegre edilmiş bir hareket sensörü üretilmiştir. PHNF30-ZG numune, iki yüzeyi metal ile kaplanmış, ardından insan koluna giyilebilecek bir tekstil ürününün dirsek bölgesine silikon reçine ile yapıştırılmıştır. Kullanıcının dirseğini bükmesi ile elde edilen voltaj sinyalleri kaydedilip analiz edilmiş ve her 1°'lik bükülme hareketinde nanolifli yapının 4,8 mV gerilim ürettiği tespit edilmiştir.

5. ELEKTROSPREY İLE BİRİKTİRİLMİŞ GRAFEN ELEKTROTLU ESNEK PVDF NANOLİFLİ PİEZOELEKTRİK NANOJENERATÖRLER

Tez çalışmasının bu bölümü, "Journal of Electronic Materials" dergisinin 52. cilt ve 3. sayısında, 2053. ile 2061. sayfalar arasında, 2023 yılı Ocak ayında, "Flexible Electrospun PVDF Piezoelectric Nanogenerators with Electrospray-Deposited Graphene Electrodes" başlığıyla yayınlanmıştır (bkz. EK D). İndirgenmiş grafen oksit, bu tez çalışmasının iki önemli aşamasında nanolif yüzeylerinin kaplanmasında kullanılmış ve nanojeneratör cihazların elektromekanik performansında dikkate değer bir geliştirmeye olanak sağlamıştır. Diğer yandan rGO'nun akıllı tekstil uygulamalarında en güçlü iki avantajı olan esneklik ve elektriksel iletkenlik, rGO esaslı esnek elektrotların nanojeneratörlerde kullanımı için önemli bir motivasyon kaynağı olmuştur. Tez çalışmasının bu bölümünde, saf PVDF nanolifli yapılara elektro-püskürtme tekniği kullanılarak uygulanan rGO levhalar esnek elektrot olarak kullanılmış ve ideal rGO katman kalınlığı optimize edilmiştir [4]. Öncelikle PVDF nanolifli yapılar elektro- eğirme prosesi ile kütlece %10'luk PVDF çözeltileri ile elde edilmiştir. Nanolifli yapılar, 2,5 cm x 8,0 cm ebatlarda GO ile kaplanmıştır. rGO elektrot kalınlığı, GO dispersiyonunun elektro-püskürtme süresi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Kaplama çözeltisindeki GO konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur. Elektro-püskürtme süreleri, PVDF nanolifli yapıların üst ve alt yüzeylerine sırasıyla 2,5 mg, 5,0 mg, 7,5 mg, 10 mg ve 12,5 mg GO kaplanacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen nanolifli yapılarda yüzeye kaplanmış GO, hidrazin hidrat çözeltisi içerisinde kimyasal olarak indirgenerek rGO formuna dönüştürülmüş, ardından bu yapılardan nanojeneratörler üretilmiştir. Tez çalışmasının bu bölümünde, rGO esaslı elektrotların esnek elektrot olarak performanslarının değerlendirilmesi hedeflendiğinden, diğer bölümlerden farklı olarak periyodik basma testi yerine periyodik eğme testi ile elektromekanik karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Nanolifli yapılara ait SEM görüntüleri, PVDF nanoliflerin rGO tarafından sıkıca sarıldığını göstermiştir ki böylece polimer yüzeyinden yük transferinin iyileştirildiğini söylemek mümkündür. Elektromekanik testler sonucunda çıkış voltajının, PVDF nanolifli yapı yüzeyine 2,5 mg elektrot malzemesi kaplanmasıyla 0,688 V'tan 0,488 V'a düştüğü gözlenmiş olsa

da 7,5 mg kaplamaya kadar doğrusal olarak artarak 1,0 V'a ulaşmış ve daha kalın kaplamalarda düşmeye başlamıştır. Bir önceki bölümde literatürde ilk kez öne sürülen "spesifik voltaj" kavramı bu kısımda da ele alınmış ve 7,5 mg kaplamalı nanojeneratörün nanolif kütlesi başına en yüksek voltajı verdiği belirlenmiştir. rGO kaplama kalınlığının artmasıyla birlikte çıkış voltajının öncelikle artmasının ve eşik kalınlığının üzerinde ise azalmasının nedeninin karbon esaslı rGO levhaların direnci olduğu öngörülmektedir. Yani PVDF nanolifleriyle arayüz oluşturan rGO levhalar yük aktarımını sağlarken, bu rGO levhaların üzerine binen ve PVDF ile teması olmayan üst katmandaki rGO levhaların direnci nedeniyle elektrik sinyallerinin gözlenemediği sonucuna varılmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması, yüksek enerji dönüşüm verimliliği sunan giyilebilir piezoelektrik-triboelektrik hibrit nanojeneratörlerin üretim ve karakterizasyonunu kapsamaktadır. Çalışma kapsamında nanolif esaslı yapılar, nanojeneratörlerde enerji üreten aktif katmanlar olarak kullanılmışlardır. Nanolifli yapılarda 3 temel adımda gerçekleştirilen morfolojik modifikasyonlar ile nanojeneratör cihazlara ait enerji dönüşüm verimliliği geliştirilmiştir. Bahsedilen morfolojik modifikasyonlar sırasıyla elektro-eğirme parametrelerinin kontrolü ve malzeme ekleme/malzeme eksiltme yaklaşımları ile nanolif yüzeylerinin manipüle edilmesi süreçlerini içermektedir. Bunların ötesinde, iki ayrı polimere ait ayrı ayrı oluşmuş nanoliflerin tek bir nanolifli yapıda bulunarak tribo-elektrifikasyon ile üretilen yük yoğunluğunun artırılması yaklaşımı, bu tez çalışmasının birincil özgün yanıdır.

Öncelikle, piezoelektrik PVDF ve ona karşıt dielektrik malzeme olarak seçilen TPU polimerlerinin elektro-eğirme metoduyla nanolif halinde üretilmesi için solvent sistem optimizasyonu yapılmıştır. PVDF/TPU hibrit nanolifli yapılar, belirlenen proses parametreleri ve solvent sistemi kullanılarak farklı polimer konsantrasyonlarındaki (kütlece %5-7-9-11-13-15) çözeltiler ile üretilmiştir. Elde edilen hibrit nanolifli yapıların temel malzeme karakterizasyonu, mikroskopik veya spektroskopik teknikler ile gerçekleştirilmiştir. Fakat her bir adımda, bir sonraki adım için kullanılacak numunenin seçilmesi amacıyla bu nanolifli yapılardan elde edilen hibrit nanojeneratörlerin elektromekanik çıkış performansları esas alınmıştır. Bu bağlamda hibrit nanolifli yapının elektromekanik verimliliğini göstermek üzere bir hibrit nanolifli yapı esaslı nanojeneratör ile sadece PVDF nanolif esaslı bir diğer nanojeneratör, basma testi uygulanarak kıyaslanmışlardır. Bu analiz sonucunda hibrit nanolifli yapı kullanılarak üretilen nanojeneratör, PVDF esaslı olana kıyasla 3 kat daha yüksek elektromekanik performans sergilemiştir. Böylece hibrit nanolifli yapıda triboelektrik mekanizma ile elde edilen yük yoğunluğunun artırılsdığı teorisi de doğrulanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda polimer çözeltileri kullanılarak elde edilmiş hibrit nanolifli yapılar, nanojeneratör cihaz haline getirildikten sonra periyodik basma hareketi altında çıkış sinyalleri incelenmiştir. Bu nanojeneratör cihazların

elektromekanik testleri sonucunda %13 konsantrasyondaki TPU ve PVDF çözeltileri ile üretilmiş HNF esaslı nanojeneratörden, 2,9 kV/m^2 voltaj yoğunluğu ve 3,182 mA/m^2 akım yoğunluğu elde edildiği görülmüştür. Bunun yanı sıra, TPU ve PVDF nanoliflerin birbirine teması esnasında gerçekleşen elektriksel yük transferini artırmak amacıyla polimer nanoliflerin yüzeylerinin iletken malzeme kaplanması yaklaşımı benimsenmiştir. Bu işlem için elektro-üretim sistemine %13 konsantrasyondaki TPU ve PVDF çözeltilerinin yanı sıra, üçüncü bir besleme ünitesi ile GO çözeltisi de beslenmiştir. Bu sayede, sisteme elektrik alan uygulandığında eş zamanlı olarak hem PVDF ve TPU nanolifler oluşmakta, hem de oluşan nanolifler GO levhalar ile homojen olarak kaplanmaktadır. Bir sonraki aşamada, nanolif yüzeylerine tutunan GO levhaların iletkenliğini artırmak amacıyla kimyasal indirgeme işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen nanolifli yapılar nanojeneratör haline getirilerek elektromekanik testler gerçekleştirilmiştir. Elektromekanik testler sonucunda kütlece %0,72 GO ilavesi içeren nanolifli yapının 5,35 kV/m^2 voltaj yoğunluğu ve 5,454 mA/m^2 akım yoğunluğu ettiği tespit edilmiştir. Böylece nanolifli yapıya yapılan kütlece %0,72 GO ilavesinin voltaj ve akım yoğunluğunu sırasıyla %84 ve %71 artırdığı sonucuna ulaşılmaktadır.

Tez çalışmasının sonraki aşamasında ise nanolif yüzeylerinin pürüzlendirilerek tribo-elektrifikasyon sürecinde oluşan elektriksel yük miktarının artırılması hedeflenmiştir. %13 konsantrasyondaki TPU ve PVDF çözeltileri içerisine farklı oranlarda (kütlece %6-8-10-15-30) PVP polimeri ilave edilmiş ve blend hibrit nanolifli yapılar üretilmiştir. Yapıdaki PVP, kimyasal aşındırma yoluyla nanolif yüzeylerinden uzaklaştırılarak pürüzlü nanolif yüzeyleri oluşturulmuştur. Elde edilen nanolifli yapılardan üretilen nanojeneratörlere ait elektromekanik test sonuçlarına göre, %30 PVP ilave edilip ardından kimyasal olarak aşındırılan nanolifli yapı, basma testi sonucunda elektromekanik olarak en yüksek performansı göstermiştir. Çalışmanın bu aşamasında, bir özgün bir yaklaşım olarak "spesifik voltaj ve spesifik akım" kavramları öne sürülmüştür. Bu kavramlar, nanojeneratörlerde enerji üreten katmanda kullanılan malzeme miktarının çıkış sinyalleri ile ilişkisini ortaya koymaktadır. Farklı oranlarda PVP katkısı yapılmış nanolifli yapılarda PVP miktarı arttıkça, PVP aşındırma işlemi sonrası elde edilen numunenin kütlesi, yani enerji üreten katmanın kütlesi azalmaktadır. Elektromekanik testler sonucunda nanolifli yapıdaki pürüzlülüğün artması ile tepeden tepeye voltaj ve akım verileri, %30 katkılı numunenin en yüksek sonucu verdiğini göstermişti. Ancak pürüzlülüğün

elektromekanik sonuçlara etkisi, bu numune grubuna ait spesifik voltaj ve spesifik akım yaklaşımları ile ele alındığında da benzer sonuçlara ulaşılması, aktif katmandaki malzeme miktarının nanojeneratör çıkış sinyalleri üzerindeki etkisini de kanıtlamıştır. Tüm bu veriler ışığında, %30 pürüzlendirilmiş nanolifli yapının, hiç pürüzlendirme işlemi yapılmamış numuneye kıyasla 1,5 kat daha yüksek spesifik voltaj ve 2,3 kat daha yüksek spesifik akım ürettiği görülmüştür (16,94 V/g ve 42,36 μA/g). Elde edilen pürüzlendirilmiş hibrit nanolifli yapılarda, polimer yüzeyinde PVDF polimerine kıyasla daha yüksek piezoelektrik özelliklere sahip ZnO nanoteller büyütülerek piezoelektrik yük üretimi artırılmış, yapıya GO ilavesi yapılarak yük transferi de güçlendirilerek çıkış sinyalleri artırılmıştır. Böylece indirgenmiş grafen oksit ve ZnO nanotellerin de nanolifli yapıya ilave edilerek oluşturulan üç boyutlu tasarıma sahip numuneler, 33,59 V/g spesifik voltaj ve 48,55 μA/g ile tez çalışmasının bu bölümünün en yüksek performansını sergilemiştir. Elde edilen nanojeneratörler enerji depolama performansı, elektronik cihazlarda direkt kullanım ve tekstil uygulamalı mekanik sensör olarak kullanılabilirlik testlerine de tabi tutulmuş, bu testler sonucunda da başarılı enerji üretim sistemleri veya sensörler olarak kullanılabilecekleri kanıtlanmıştır.

Tez çalışmasının önceki iki kısmında başarıyla uygulanan nanolifli yapıya elektro-püskürtme yoluyla rGO katkılama işlemi, rGO esaslı elektrot üretilmesi maksadıyla da kullanılmıştır. Çalışma kapsamında PVDF nanolifli yapıların yüzeyine elektro-püskürtme yoluyla farklı kalınlıklarda grafen oksit biriktirilmiş ve kimyasal indirgeme işlemi ile iletkenliği iyileştirilmiştir. Elektromekanik testler, rGO levhaların esnek elektrot olarak kullanımının başarılı sonuçlar verdiği görüşmüştür. Elektromekanik testler sonucunda rGO katmanının kalınlaştıkça nanojeneratörün çıkış performansının belli bir kalınlığa kadar arttığı, bu eşik kalınlığın üzerindeki kalınlıklarda ise düştüğü gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasının her bir aşamasından elde edilen veriler değerlendirildiğinde, nanojeneratörlerdeki enerji üreten malzemelerin yüzey özelliklerinin nanojeneratör performansı üzerinde büyük etkisi olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, polimer esaslı enerji malzemelerinin tekstil uygulamalarına olan uyumluluklarının yanı sıra elektromekanik olarak inorganik enerji malzemeleri (perovskitler ve wurtzite kristaller gibi) kadar yüksek performans gösteremediği de bir gerçekliktir. Bu bağlamda,

gelecek çalışmalarda enerji üreten katmanlarda kullanılan malzemelerin çeşitlendirilmesi hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A.** (2024). Strategic Solvent System Tuning for the Development of PVDF and TPU Nanofibers. *Journal of Innovative Engineering and Natural Science*, *4* (1), 162–174.

[2] **Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A.** (2023). Nanofiber mat-based highly compact piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerators. *Express Polymer Letters*, *17*, 564–579 (2023).

[3] **Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A.** (2023). Three-Dimensional Piezoelectric-Triboelectric Hybrid Nanogenerators for Mechanical Energy Harvesting. *ACS Applied Nano Materials*, *6* (16), 14656-14668. http://doi:10.1021/acsanm.3c01973.

[4] **Ünsal, Ö. F., Altın, Y., Çelik Bedeloğlu, A.** (2023). Flexible Electrospun PVDF Piezoelectric Nanogenerators with Electrospray-Deposited Graphene Electrodes. *Journal of Electronic Materials*, *52*, 2053–2061. http://doi:10.1007/s11664-022-10169-w.

[5] **Korkmaz, S. & Kariper, A.** (2021). Production and applications of flexible/wearable triboelectric nanogenerator (TENGS). *Synthetic Metals, 273*. http://doi:10.1016/j.synthmet.2020.116692.

[6] **Torah, R., Lawrie-Ashton, J., Li, Y., Arumugam, S., Sodano, H. A., Beeby, S.** (2018). Energy-harvesting materials for smart fabrics and textiles. *MRS Bulletin, 43*, 214–219. http://doi:10.1557/mrs.2018.9.

[7] **Bayramol, D. V., Soin, N., Shah, T., Siores, E., Matsouka, D., & Vassiliadis, S.** (2017). Energy harvesting smart textiles. In S. Schneegass and O. Amft (Eds.) *Smart Textiles: Fundamentals, Design, and Interaction*, (pp. 199-231).

[8] **Soin, N., Anand, S. C., & Shah, T. H.** (2016). Energy harvesting and storage textiles. In A. R. Horrocks and S. C. Anand (Eds.) *Handbook of Technical Textiles* (pp. 357-396). Woodhead Publishing.

[9] **Wang, B. & Facchetti, A.** (2019). Mechanically Flexible Conductors for Stretchable and Wearable E-Skin and E-Textile Devices. *Advanced Materials, 31*, 1–53. http://doi:10.1002/adma.201901408.

[10] **Butt, M. A., Kazanskiy, N. L., Khonina, S. N.** (2022). Revolution in Flexible Wearable Electronics for Temperature and Pressure Monitoring—*A Review. Electronics (Switzerland), 11*, 1–24.

[11] **Dhakar, L., Gudla, S., Shan, X., Wang, Z., Tay, F. E. H., Heng, C. H., Lee, C.** (2016). Large scale triboelectric nanogenerator and self-powered pressure sensor array using low cost roll-to-roll UV embossing. *Scientific Reports, 6*, 1–10. http://doi:10.1038/srep22253.

[12] **Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A.** (2018). Recent Trends in Flexible Nanogenerators: A review. *Material Science Research India, 15*, 114–130. http://doi:10.13005/msri/150202.

[13] **Sharafkhani, S. & Kokabi, M.** (2021). High performance flexible actuator: PVDF nanofibers incorporated with axially aligned carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering, 222*, 109060.

[14] **Wang, J., Lu, C., Zhang, K.** (2020). Textile-Based Strain Sensor for Human Motion Detection. *Energy and Environmental Materials, 3*, 80–100.

[15] **Guo, Y., Zhang, X. S., Wang, Y., Gong, W., Zhang, Q., Wang, H., Brugger, J.** (2018). All-fiber hybrid piezoelectric-enhanced triboelectric nanogenerator for wearable gesture monitoring. *Nano Energy, 48*, 152–160. http://doi:10.1016/j.nanoen.2018.03.033.

[16] **Zhou, T., Zhang, C., Han, C. B., Fan, F. R., Tang, W., Wang, Z. L.** (2014). Woven structured triboelectric nanogenerator for wearable devices. *ACS Applied Materials and Interfaces, 6*, 14695–14701. http://doi:10.1021/am504110u.

[17] **Ahmed, A., Hassan, I., Mosa, I. M., Elsanadidy, E., Phadke, G. S., El-Kady, M. F., Rusling, J. F., Selvaganapathy, P. R., Kaner, R. B.** (2019). All printable snow-based triboelectric nanogenerator. *Nano Energy, 60*, 17–25. http://doi:10.1016/j.nanoen.2019.03.032.

[18] **Luo, J., Gao, W. & Wang, Z. L.** (2021). The Triboelectric Nanogenerator as an Innovative Technology Toward Intelligent Sports. *Advanced Materials, 33*, 1–8. http://doi:10.1002/adma.202004178.

[19] **Hou, T. C., Yang, Y., Zhang, H., Chen, J., Chen, L. J., Lin Wang, Z.** (2013). Triboelectric nanogenerator built inside shoe insole for harvesting walking energy. *Nano Energy, 2*, 856–862. http://doi:10.1016/j.nanoen.2013.03.001.

[20] **Chandrasekaran, S., Bowen, C., Roscow, J., Zhang, Y., Dang, D. K., Kim, E. J., Misra, R. D. K., Deng, L., Chung, J. S., Hur, S. H.** (2019). Micro-scale to nano-scale generators for energy harvesting: Self powered piezoelectric, triboelectric and hybrid devices. *Physics Reports, 792*, 1–33. http://doi:10.1016/j.physrep.2018.11.001.

[21**] Zhang, M., Gao, T., Wang, J., Liao, J., Qiu, Y., Yang, Q., Xue, H., Shi, Z., Zhao, Y., Xiong, Z., Chen, L.** (2015). A hybrid fibers based wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application. *Nano Energy, 13*, 298–305. http://doi:10.1016/J.NANOEN.2015.02.034.

[22] **Jao, Y. T., Yang, P. K., Chiu, C. M., Lin, Y. J., Chen, S. W., Choi, D., Lin, Z. H.** (2018). A textile-based triboelectric nanogenerator with humidity-resistant output characteristic and its applications in self-powered healthcare sensors. *Nano Energy, 50*, 513–520. http://doi:10.1016/j.nanoen.2018.05.071.

[23] **Jung, W. S., Lee, M. J., Kang, M. G., Moon, H. G., Yoon, S. J., Baek, S. H., Kang, C. Y.** (2015). Powerful curved piezoelectric generator for

wearable applications. *Nano Energy, 13*, 174–181. http://doi:10.1016/j.nanoen.2015.01.051.

[24] **Xia, X., Liu, Q., Zhu, Y., Zi, Y.** (2020). Recent advances of triboelectric nanogenerator based applications in biomedical systems. *EcoMat, 2*, 1–20. http://doi:10.1002/eom2.12049.

[25] **Wang, Z. L.** (2017). On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators. Mater. Today 20, 74–82.

[26] **Cao, X., Zhang, M., Huang, J., Jiang, T., Zou, J., Wang, N., Wang, Z. L.** (2018). Inductor-Free Wireless Energy Delivery via Maxwell's Displacement Current from an Electrodeless Triboelectric Nanogenerator. *Advanced Materials, 30*, 1–8. http://doi:10.1002/adma.201704077.

[27] **Wu, W., Yang, T., Zhang, Y., Wang, F., Nie, Q., Ma, Y., Cao, X., Wang, Z. L., Wang, N., Zhang, L.** (2019). Application of Displacement-Current-Governed Triboelectric Nanogenerator in an Electrostatic Discharge Protection System for the Next-Generation Green Tire. *ACS Nano, 13*, 8202–8212. http://doi:10.1021/acsnano.9b03427.

[28] **Song, H. C., Kim, S. W., Kim, H. S., Lee, D. G., Kang, C. Y., Nahm, S.** (2020). Piezoelectric Energy Harvesting Design Principles for Materials and Structures: Material Figure-of-Merit and Self-Resonance Tuning. *Advanced Materials, 32*, 1–34. http://doi:10.1002/adma.202002208.

[29] **Wang, S., Wang, Z. L., Yang, Y.** (2016). A One-Structure-Based Hybridized Nanogenerator for Scavenging Mechanical and Thermal Energies by Triboelectric-Piezoelectric-Pyroelectric Effects. *Advanced Materials, 28*, 2881–2887. http://doi:10.1002/adma.201505684.

[30] **Wang, Z. L.** (2020). On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations. *Nano Energy, 68*, 104272.

[31] **Khan, A. A., Mahmud, A., Ban, D.** (2019). Evolution from single to hybrid nanogenerator: A contemporary review on multimode energy harvesting for self-powered electronics. *IEEE Transactions on Nanotechnology, 18*, 21–36.

[32] **Lee, J. H., Kim, J., Kim, T. Y., Al Hossain, M. S., Kim, S. W., Kim, J. H.** (2016). All-in-one energy harvesting and storage devices. *Journal of Materials Chemistry A, 4*, 7983–7999. http://doi:10.1039/c6ta01229a.

[33] **Chowdhury, A. R., Abdullah, A. M., Hussain, I., Lopez, J., Cantu, D., Gupta, S. K., Mao, Y., Danti, S., Uddin, M. J.** (2019). Lithium doped zinc oxide based flexible piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator. *Nano Energy, 61*, 327–336. http://doi:10.1016/j.nanoen.2019.04.085.

[34] **Zhang, Z. X., He, J., Han, J. Q., Xu, H. Y., Mu, J. L., Wen, T., Wang, D. W., Tian, Z. M., Chen, Z. T., Xue, C. Y.** (2017). Magnetically levitated/piezoelectric/triboelectric hybrid generator as a power supply for the temperature sensor. *Science China Technological Sciences, 60*, 1068–1074. http://doi:10.1007/s11431-016-9021-5.

[35] **He, J., Wen, T., Qian, S., Zhang, Z., Tian, Z., Zhu, J., Mu, J., Hou, X., Geng, W., Cho, J., Han, J., Chou, X., Xue, C.** (2018). Triboelectric-

piezoelectric-electromagnetic hybrid nanogenerator for high-efficient vibration energy harvesting and self-powered wireless monitoring system. *Nano Energy*, *43*, 326–339.

[36] **Zhu, J., Hou, X., Niu, X., Guo, X., Zhang, J., He, J., Guo, T., Chou, X., Xue, C., Zhang, W.** (2017). The d-arched piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator as a self-powered vibration sensor. *Sensors and Actuators, A: Physical*, *263*, 317–325.

[37] **Li, Z., Saadatnia, Z., Yang, Z., Naguib, H.** (2018). A hybrid piezoelectric-triboelectric generator for low-frequency and broad-bandwidth energy harvesting. *Energy Conversion and Management*, *174*, 188–197.

[38] **Sharma, N. D., Maranganti, R., Sharma, P.** (2007). On the possibility of piezoelectric nanocomposites without using piezoelectric materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *55*, 2328–2350.

[39] **Sharma, T., Je, S. S., Gill, B., Zhang, J. X. J.** (2012). Patterning piezoelectric thin film PVDF-TrFE based pressure sensor for catheter application. *Sensors and Actuators, A: Physical*, *177*, 87–92.

[40] **Ünsal, Ö. F., Hiçyilmaz, A. S., Yilmaz, A. N. Y., Altin, Y., Borazan, İ., & Bedeloğlu, A. Ç.** (2020). Energy-generating textiles. In Advances in Functional and Protective Textiles (pp. 415-455). Woodhead Publishing.

[41] **Tian, W., Ling, Z., Yu, W., Shi, J.** (2018). A review of MEMS scale piezoelectric energy harvester. *Applied Sciences (Switzerland)*, *8*, 1–20.

[42] **Zhai, W., Lai, Q., Chen, L., Zhu, L., Wang, Z. L.** (2020). Flexible Piezoelectric Nanogenerators Based on P(VDF-TrFE)/GeSe Nanocomposite Films. *ACS Applied Electronic Materials*, *2*, 2369–2374.

[43] **Dong, K., Peng, X., Wang, Z. L.** (2020). Fiber/Fabric-Based Piezoelectric and Triboelectric Nanogenerators for Flexible/Stretchable and Wearable Electronics and Artificial Intelligence. *Advanced Materials*, *32*, 1–43.

[44] **Zhang, Z., Chen, Y., Guo, J.** (2019). ZnO nanorods patterned-textile using a novel hydrothermal method for sandwich structured-piezoelectric nanogenerator for human energy harvesting. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *105*, 212–218.

[45] **Li, X., Chen, Y., Kumar, A., Mahmoud, A., Nychka, J. A., Chung, H. J.** (2015). Sponge-Templated Macroporous Graphene Network for Piezoelectric ZnO Nanogenerator. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *7*, 20753–20760. http://doi:10.1021/acsami.5b05702.

[46] **Forouzan, A., Yousefzadeh, M., Latifi, M., Jose, R.** (2021). Effect of Geometrical Parameters on Piezoresponse of Nanofibrous Wearable Piezoelectric Nanofabrics Under Low Impact Pressure. *Macromolecular Materials and Engineering*, *306*, 1–10.

[47] **Fan, F. R., Tian, Z. Q., Lin Wang, Z.** (2012). Flexible triboelectric generator. *Nano Energy*, *1*, 328–334. http://doi:10.1016/j.nanoen.2012.01.004.

[48] **Wu, C., Wang, A. C., Ding, W., Guo, H., Wang, Z. L.** (2019). Triboelectric Nanogenerator: A Foundation of the Energy for the New Era. *Adv. Energy Mater. 9.*

[49] **Yoon, H. J., Kim, D. H., Seung, W., Khan, U., Kim, T. Y., Kim, T., Kim, S. W.** (2019). 3D-printed biomimetic-villus structure with maximized surface area for triboelectric nanogenerator and dust filter. *Nano Energy, 63*, 103857. http://doi:10.1016/j.nanoen.2019.103857.

[50] **Fan, F. R., Lin, L., Zhu, G., Wu, W., Zhang, R., Wang, Z. L.** (2012). Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films. *Nano Letters, 12*, 3109–3114. http://doi:10.1021/nl300988z.

[51] **Fang, Z., Chan, K. H., Lu, X., Tan, C. F., Ho, W.** (2018). Surface texturing and dielectric property tuning toward boosting of triboelectric nanogenerator performance †. *Journal of Materials Chemistry A COMMUNICATION*. http://doi:10.1039/c7ta07696g.

[52] **Wang, S., Lin, L., Wang, Z. L.** (2012). Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics. *Nano Letters, 12*, 6339–6346. http://doi:10.1021/nl303573d.

[53] **Chen, S. W., Cao, X., Wang, N., Ma, L., Zhu, H. R., Willander, M., Jie, Y., Wang, Z. L.** (2017). An Ultrathin Flexible Single-Electrode Triboelectric-Nanogenerator for Mechanical Energy Harvesting and Instantaneous Force Sensing. *Advanced Energy Materials, 7*.

[54] **Hu, Y. & Zheng, Z.** (2019). Progress in textile-based triboelectric nanogenerators for smart fabrics. *Nano Energy, 56*, 16–24.

[55] **Tian, Z., He, J., Chen, X., Zhang, Z., Wen, T., Zhai, C., Han, J., Mu, J., Hou, X., Chou, X., Xue, C.** (2017). Performance-boosted triboelectric textile for harvesting human motion energy. *Nano Energy, 39*, 562–570.

[56] **Zhang, L., Yu, Y., Eyer, G. P., Suo, G., Kozik, L. A., Fairbanks, M., Wang, X., Andrew, T. L.** (2016). All-Textile Triboelectric Generator Compatible with Traditional Textile Process. *Advanced Materials Technologies, 1*, 1–8. http://doi:10.1002/admt.201600147.

[57] **Paosangthong, W., Torah, R., Beeby, S.** (2019). Recent progress on textile-based triboelectric nanogenerators. *Nano Energy, 55*, 401–423.

[58] **Shawon, S. M. A. Z., Sun, A. X., Vega, V. S., Chowdhury, B. D., Tran, P., Carballo, Z. D., Tolentino, J. A., Li, J., Rafaqut, M. S., Danti, S., Uddin, M. J.** (2021). Piezo-tribo dual effect hybrid nanogenerators for health monitoring. *Nano Energy, 82*, 105691.

[59] **Nguyen, Q. H., Hoai Ta, Q. T., Tran, N.** (2022). Review on the transformation of biomechanical energy to green energy using triboelectric and piezoelectric based smart materials. *Journal of Cleaner Production, 371*, 133702. http://doi:10.1016/j.jclepro.2022.133702.

[60] **Pang, Y., Cao, Y., Derakhshani, M., Fang, Y., Wang, Z. L., Cao, C.** (2021). Hybrid Energy-Harvesting Systems Based on Triboelectric Nanogenerators. *Matter, 4*, 116–143.

[61] **Liu, L., Li, Y., Xu, M., Tao, R., Zhong, Q., Yang, X., Lan, S., Xie, J., Chen, G., Mao, Y., Hu, W.** (2023). Hybrid tribo/piezoelectric nanogenerator textile derived from 3D interlocked parallel-arranged yarns for bio-

motion energy harvesting and tactile sensing. *Chemical Engineering Journal, 474*, 145866. http://doi:10.1016/j.cej.2023.145866.

[62] **Li, X., Lin, Z. H., Cheng, G., Wen, X., Liu, Y., Niu, S., Wang, Z. L.** (2014). 3D fiber-based hybrid nanogenerator for energy harvesting and as a self-powered pressure sensor. *ACS Nano, 8*, 10674–10681.

[63] **Sriphan, S., Vittayakorn, N.** (2022). Hybrid piezoelectric-triboelectric nanogenerators for flexible electronics: Recent advances and perspectives. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 7,* 100461. http://doi:10.1016/j.jsamd.2022.100461.

[64] **Keirouz, A., Wang, Z., Reddy, V. S., Nagy, Z. K., Vass, P., Buzgo, M., Ramakrishna, S., Radacsi, N.** (2023). The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. *Advanced Materials Technologies, 8,* 1–34. http://doi:10.1002/admt.202201723.

[65] **Bellan, L. M. & Craighead, H. G.** (2009). Nanomanufacturing using electrospinning. *Journal of Manufacturing Science and Engineering, 131,* 0340011–0340014. http://doi:10.1115/1.3123342.

[66] **Kurečič, M. & Sfiligoj Smole, M.** (2013). Electrospinning: Nanofibre Production Method. *Tekstilec, 56,* 4–12.

[67] **Anu Bhushani, J. & Anandharamakrishnan, C.** (2014). Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science and Technology, 38,* 21–33.

[68] **Ibrahim, H. M. & Klingner, A.** (2020). A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications. *Polymer Testing, 90,* 106647. http://doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106647.

[69] **Abbas, J. A., Said, I. A., Mohamed, M. A., Yasin, S. A., Ali, Z. A., Ahmed, I. H.** (2018). Electrospinning of polyethylene terephthalate (PET) nanofibers: Optimization study using taguchi design of experiment. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 454*.

[70] **Homayoni, H., Ravandi, S. A. H., Valizadeh, M.** (2009). Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate Polymers, 77,* 656–661. http://doi:10.1016/j.carbpol.2009.02.008.

[71] **Zong, H., Xia, X., Liang, Y., Dai, S., Alsaedi, A., Hayat, T., Kong, F., Pan, J. H.** (2018). Designing function-oriented artificial nanomaterials and membranes via electrospinning and electrospraying techniques. *Materials Science and Engineering C*, 92, 1075–1091.

[72] **Yao, L., Lee, C., Kim, J.** (2010). Fabrication of electrospun meta-aramid nanofibers in different solvent systems. *Fibers and Polymers, 11*, 1032–1040. http://doi:10.1007/s12221-010-1032-6.

[73] **Tan, S. H., Inai, R., Kotaki, M., Ramakrishna, S.** (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer, 46,* 6128–6134. http://doi:10.1016/j.polymer.2005.05.068.

[74**] Babu, A., Aazem, I., Walden, R., Bairagi, S., Mulvihill, D. M., Pillai, S. C.** (2023). Electrospun nanofiber based TENGs for wearable electronics and self-powered sensing. *Chemical Engineering Journal, 452*, 139060. http://doi:10.1016/j.cej.2022.139060.

[75] **Ghafari, E., Feng, Y., Liu, Y., Ferguson, I., Lu, N.** (2017). Investigating process-structure relations of ZnO nanofiber via electrospinning method. *Composites Part B: Engineering, 116*, 40–45.

[76] **Chen, X., Xu, S., Yao, N., Shi, Y.** (2010). 1.6 v nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers. *Nano Letters, 10*, 2133–2137.

[77] **Wang, Y., Zhu, L., Du, C.** (2021). Progress in piezoelectric nanogenerators based on pvdf composite films. *Micromachines, 12*.

[78] **Kabir, E., Khatun, M., Nasrin, L., Raihan, M. J., Rahman, M.** (2017). Pure β-phase formation in polyvinylidene fluoride (PVDF)-carbon nanotube composites. *Journal of Physics D: Applied Physics, 50*, 163002.

[79] **Yang, Z., Peng, H., Wang, W., Liu, T.** (2010). Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science, 116*, 2658–2667.

[80] **Ghafari, E. & Lu, N.** (2019). Self-polarized electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber for sensing applications. *Composites Part B: Engineering, 160*, 1–9. http://doi:10.1016/j.compositesb.2018.10.011.

[81] **Liu, H., Zhang, S., Liu, L., Yu, J., Ding, B.** (2020). High-Performance PM0.3 Air Filters Using Self-Polarized Electret Nanofiber/Nets. *Advanced Functional Materials, 30*, 1–8. http://doi:10.1002/adfm.201909554.

[82] **Sahatiya, P., Kannan, S., Badhulika, S.** (2018). Few layer MoS2 and in situ poled PVDF nanofibers on low cost paper substrate as high performance piezo-triboelectric hybrid nanogenerator: Energy harvesting from handwriting and human touch. *Applied Materials Today, 13*, 91–99. http://doi:10.1016/j.apmt.2018.08.009.

[83] **Wang, X., Yang, B., Liu, J., Zhu, Y., Yang, C., He, Q.** (2016). A flexible triboelectric-piezoelectric hybrid nanogenerator based on P(VDF-TrFE) nanofibers and PDMS/MWCNT for wearable devices. *Scientific Reports, 6*, 1–10. http://doi:10.1038/srep36409.

[84] **Huang, T., Wang, C., Yu, H., Wang, H., Zhang, Q., Zhu, M.** (2014). Human walking-driven wearable all-fiber triboelectric nanogenerator containing electrospun polyvinylidene fluoride piezoelectric nanofibers. *Nano Energy, 14*, 226–235.

[85] **Zheng, J., Wang, Y., Yu, Z., Fu, Y., Chen, D., Zhao, P., Zhou, H.** (2019). Integrated nanospheres occupancy-removal and thermoforming into bulk piezoelectric and triboelectric hybrid nanogenerators with inverse opal nanostructure. *Nano Energy, 64*, 103957.

[86] **Song, J., Yang, B., Zeng, W., Peng, Z., Lin, S., Li, J., Tao, X.** (2018). Highly Flexible, Large-Area, and Facile Textile-Based Hybrid Nanogenerator with Cascaded Piezoelectric and Triboelectric Units for Mechanical Energy Harvesting. *Advanced Materials Technologies, 3*, 1800016.

[87] **Singh, S. K., Kumar, P., Magdum, R., Khandelwal, U., Deswal, S., More, Y., Muduli, S., Boomishankar, R., Pandit, S., Ogale, S.** (2019). Seed Power: Natural Seed and Electrospun Poly(vinyl difluoride) (PVDF) Nanofiber Based Triboelectric Nanogenerators with High Output Power Density. *ACS Applied Bio Materials, 2*, 3164–3170.

EKLER

EK A

STRATEGIC SOLVENT SYSTEM TUNING FOR THE DEVELOPMENT OF PVDF AND TPU NANOFIBERS

Ömer Faruk ÜNSAL and Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU*

Abstract

In this study, we have achieved the successful fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) and thermoplastic polyurethane (TPU) nanofiber samples. The key element of our investigation revolved around the manipulation of solvent systems, specifically by varying the dimethyl formamide (DMF) to acetone ratio. Our primary objective was to explore the intricate interplay between the chosen solvent system and the resultant fiber morphology. To accomplish this, we employed a multifaceted approach, which encompassed the utilization of scanning electron microscopy (SEM) to provide a comprehensive visual representation of the nanofiber structures and dimensional measurements to quantify their physical attributes. Furthermore, fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy was employed to delve into the molecular-level alterations induced by the solvent systems on the macromolecular morphology of the polymer nanofibers. This systematic examination not only contributes to a deeper understanding of the nanofiber fabrication process but also holds significant potential for various applications in the realm of materials science and nanotechnology.

Keywords: Electrospinning, Poly(vinylidene fluoride), Thermoplastic polyurethane, Nanofibers, Morphological analysis.

1. Introduction

Polymer nanofibers stand out as a prominent category of polymeric nanomaterials, primarily due to their inherent advantages, notably simplicity and cost-effectiveness. These materials, characterized by their straightforward production processes and economical nature, also exhibit exceptional characteristics attributed to their nano-scale web-like structure, encompassing attributes such as a high surface area, porosity, and low density [1,2]. These inherent features render nanofibers as highly viable

candidates for a diverse range of research endeavors. Furthermore, polymeric nanofibers lend themselves to functionalization through appropriate physical and/or chemical techniques, allowing for the customization of their properties to meet specific requirements [3–5]. Researchers have harnessed these attributes in various domains, with prevalent applications encompassing gas and liquid phase filtration [6–8], drug-delivery systems [9–11], tissue engineering [12,13], sensors [14–16], and energy-related applications (e.g., nanogenerators, capacitors) [17,18].

While a wide array of fabrication methods is employed for nanofiber production, including techniques such as centrifugal spinning, melt blowing, phase separation, template synthesis, and self-assembly, electrospinning reigns as the most prevalent approach [19]. Electrospinning can be fundamentally described as the process through which a polymer, in either a molten or solution state, moves from a feeding nozzle to a collector substrate under the influence of an electrical field. The application of a specific voltage magnitude (typically up to 100 kV) between the nozzle and the collector generates the requisite electrical field [20]. In essence, the polymer is propelled from the nozzle to the collector by electrostatic forces. Initially, the fluidic polymer forms a conical droplet. In the subsequent step, this conical droplet transforms into an elongated and thin jet [21]. Beyond the foundational electrospinning process, adjustments to the fabrication setup can be made to manipulate the resulting fiber morphology. These modifications can involve alterations to the geometry of various components, such as the nozzle or collector, as well as the introduction of additional physical forces, such as magnetic fields or gas pressure [22]. Furthermore, fine-tuning fabrication parameters, which represents a simpler approach than modifying the device itself, can also be considered as a means to achieve nanofibers with the desired morphology.

The electrospinning process involves several key parameters that play pivotal roles in obtaining nanofibers with the desired morphology. These critical factors include spinning distance, applied voltage, solution parameters (comprising viscosity, concentration, polymer molecular weight, and conductivity), feeding rate, and the solvent system [23]. Spinning distance assumes importance for two primary reasons. Firstly, it directly determines the magnitude of the electrical field, as it represents the applied voltage per unit distance. In other words, increasing the spinning distance reduces the electrical field magnitude, which in turn influences the formation of the

polymer jet. Secondly, the spinning distance influences the vaporization of the solvent, a crucial step in solidifying the polymer into a fibrous geometry. Increasing the spinning distance allows for more extended solvent vaporization time as the polymer jet traverses the gap between the two electrodes [24]. Applied voltage, being directly linked to the magnitude of electrical field, represents another key parameter. The applied voltage profoundly impacts the magnitude of the electrical field, thereby affecting the formation of the polymer jet [23]. Solution parameters, including viscosity, concentration, and polymer molecular weight, are interconnected factors. Concentration and molecular weight significantly affect solution viscosity, with higher polymer concentrations or larger macromolecules resulting in elevated solution viscosity [23,25]. Excessively high or low solution viscosities are undesirable, as very low viscosity can lead to bead formation in the nanofibrous structure, while highly viscous solutions tend to produce thicker fibers during electrospinning [21]. Solution conductivity is another property which alters the resulting nanofiber morphology. Increased electrical conductivity in a polymer solution amplifies charge transfer, making the effect of the electrical field force more pronounced during fiber formation [26]. As another key parameter, feeding an excessive amount of polymer solution, implying a higher load of solvent and polymer onto the collector, can lead to an increase in nanofiber diameter or, in extreme cases, hinder fiber formation due to inadequate solvent vaporization [27].

The solvent system, which is defined as a single solvent or mixture of different solvents, in the solution holds substantial significance for nanofiber production. Indeed, the solvent system employed in the electrospinning process exerts a comprehensive influence on all the solution properties previously discussed. Typically, polymer solutions in electrospinning are formulated using at least two solvents, with one of them being highly volatile to help in the rapid solidification of the polymer jet. On the other hand, the solubility of polymers can vary from one solvent to another, which in turn alters the viscosity of the polymer solution. Different solvents may have varying degrees of affinity for a particular polymer, resulting in differences in solubility and ultimately affecting the solution's viscosity. Moreover, the electrical conductivity of the polymer solution can be modulated by the selection of different solvent systems. This variability in electrical conductivity is an important parameter in the electrospinning process, as it directly influences the response of the

solution to the applied electrical field. The judicious selection of solvents is, therefore, a fundamental aspect of optimizing the electrospinning process for specific applications [28–30].

Dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylacetamide (DMAc), and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) are petroleum-derived, polar, and low-volatile solvents. These solvents exhibit high dissolving power owing to their polarity, making them effective for dissolving most traditional synthetic polymers, including polyvinylidene fluoride (PVDF), polyacrylonitrile (PAN), thermoplastic polyurethane (TPU), acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), polystyrene (PS), among others [31–35]. As discussed in the preceding paragraph, the electrospinning process employing a solvent mixture is a well-established method for producing high-quality nanofibers. In this context, this group of solvents serves as a common low-volatile component in electrospinning processes. Notably, they are frequently identified as primary solvents for synthetic polymers in the literature. Essentially, the low-volatile constituents of solvent systems possess the capability to fully dissolve polymers. Conversely, a group of high-volatile solvents, such as tetrahydrofuran (THF), acetone, methyl-ethyl ketone (MEK), and dichloromethane (DCM), are commonly used as volatile components in electrospinning solutions [36–41]. Within this classification of high-volatile and low-volatile solvents, the DMF-acetone mixture stands out as one of the most commonly employed solvent systems for the fabrication of TPU and PVDF nanofibers. This preference is attributed to its low cost and excellent solvability properties [42–47].

In a study focused on solvent system optimization [32], the influence of the DMF/acetone ratio on nanofiber morphology was investigated. The findings indicate that an increasing acetone ratio leads to lower viscosity, a factor primarily contributing to bead formation. While this may be considered a defect, the rapid solidification of polymer jets during the electrospinning process at a high acetone ratio enhances the β-crystalline phase fraction. A similar work [48], employed a formic acid/chloroform mixture to explore its impact on the morphology of nanofibrous mats. Due to the low molecular weight of the polymer (26 kDa), electrospun nanofibers could not achieve a polymer concentration below 30% by weight in pure chloroform. The addition of the low-volatile component (formic acid) into the solvent system facilitated the production of nanofibers at concentrations below 30% polymer, with an observed trend of thinner fibers as the formic acid amount increased. Notably, a study in 2007 by Tang et al.

[49], revealed a relationship between fiber thickness and solidification time. The study elucidated that polymer jets are stretched between the tip and collector until they lose their solvent completely during electrospinning. The presence of a high-volatile solvent reduces the solidification time, preventing further thinning of the jets through stretching. Conversely, an increased ratio of low-volatile solvent results in fused fibers due to prolonged evaporation time on the collector surface [50]. In summary, during the solution optimization phase, achieving a balance between high-volatile and low-volatile solvents is crucial for each polymer, even for different grades of a specific polymer.

PVDF and TPU are commonly paired polymers in advanced materials research due to their complementary characteristics. For instance, PVDF is a ferroelectric material in its beta crystalline phase but possesses limited mechanical properties, such as low elongation at the breaking point. In contrast, TPU exhibits unique elastomeric properties attributed to the presence of hard and soft segments in its molecular backbone. Therefore, the hybridization of PVDF and TPU polymers through various methods, such as blending [51–54] or hybrid electrospinning [55,56], presents a viable solution to address the mechanical limitations associated with PVDF. In this regard, the concept of nanofibrous mats based on PVDF and TPU has gained popularity. Hybridizing these two polymers in solution form can be achieved through the blending of TPU and PVDF solutions or by employing a simultaneous electrospinning process where TPU and PVDF polymers. Consequently, solvent system optimization of these PVDF and TPU polymers for electrospinning process plays a critical role to achieve the desired material properties in hybridized nanofibrous mats. In this work, effect of the solvent system on nanofiber morphology have been investigated in detail. Specifically, the effect of the mixture ratio of acetone and dimethylformamide (DMF) mixture based solvent system, which serves as a mutual solvent for both PVDF and TPU, has been demonstrated.

2. Experimental Method

The polymers and solvents used in this study were procured as follows: TPU (130 kDa, Ravathane®, Ravago, Turkey), PVDF (350 kDa, Alfa Aesar, Germany), DMF (Merck, Saudi Arabia), and acetone (Sigma-Aldrich). The electrospinning process was carried out separately for TPU and PVDF solutions, with the following parameters: an applied

voltage of 26 kV, a spinning distance of 175 mm, a solution feeding rate of 1 mL/h, and a solution concentration of 10.0% by weight. To demonstrate the influence of the solvent system on the electrospinning process, the DMF:Acetone ratio was varied. Specifically, solvent systems with different compositions were prepared, containing 35.0%, 37.5%, 40.0%, 42.5%, 45.0%, and 50.0% by weight of DMF, as outlined in Table 1.

Table 1 : Solvent system description of PVDF and TPU nanofiber samples.

Polymer	DMF% (by weight)	Acetone% (by weight)	Sample Name
PVDF	35.0	65.0	P1
PVDF	37.5	62.5	P2
PVDF	40.0	60.0	P3
PVDF	42.5	57.5	P4
PVDF	45.0	55.0	P5
PVDF	50.0	50.0	P6
TPU	35.0	65.0	T1
TPU	37.5	62.5	T2
TPU	40.0	60.0	T3
TPU	42.5	57.5	T4
TPU	45.0	55.0	T5
TPU	50.0	50.0	T6

Nanofibrous mats were imaged by scanning electron microscopy (SEM, Carl Zeiss Gemini 300) and both nanofiber diameters and number of formed beads were measured by IMAGEJ software. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) measurements were performed to show the change in macromolecular conformation of nanofibers by varying solvent systems.

3. Results and Discussion

3.1. SEM results

Scanning Electron Microscopy (SEM) was employed to analyze TPU and PVDF nanofibers, focusing on the quantification of bead occurrences within the nanofibrous mats and the diameters of the nanofibers. The summary of these results is presented in Figure 1. Figures 1a depicts the mean diameters of samples T1-T6 and P1-P6. It is evident that TPU nanofibers, under constant electrospinning parameters and solvent systems, exhibited notably thinner characteristics compared to PVDF nanofibers. Furthermore, the error bars displayed a higher degree of diameter uniformity in TPU nanofibers, as they remained confined within a narrower range. Additionally, both mean diameter and error bars exhibited a decreasing trend as the DMF

(Dimethylformamide) concentration in the solvent system increased, up to T5. Examining Figure 1b, it becomes apparent that the diameter sizes and standard deviation ranges of PVDF nanofibers remained independent of the solvent system. On the other hand, bead formation emerged as another critical parameter for assessing the quality of nanofiber mats. Figures 1b presents the quantified number of beads in TPU and PVDF nanofibrous mats. Notably, while the number of bead formation in PVDF based nanofiber samples ranged from 2 to 34, this range expanded to 46 to 89 for TPU nanofibrous mats. This significant difference in bead formation can be directly attributed to the polymer's molecular weight and the formation of polymer atoms. Furthermore, it was observed that an increased DMF ratio led to a substantial enhancement in bead formation, a consequence of its direct influence on both viscosity and solvent volatility. Moreover, an inversely proportional relationship between fiber diameter and bead formation was particularly notable in T5, T6, P3, and P6 samples. These four samples exhibited the highest bead counts, along with thinner diameters compared to other samples within their respective polymer groups. Conversely, P2 sample in Figure 1b appeared to be the least uniform, as it displayed only seven beads, as per SEM images.

The bead area ratio in the samples was determined to demonstrate the bead formation characteristics of TPU and PVDF polymers (Figure 1c). Total bead area in SEM images was measured using IMAGEJ software. Analysis of bead ratios in nanofibrous samples revealed that beads occupied an area ranging from 16% to 21% along TPU nanofibrous samples. In contrast, the area covered by formed beads in PVDF samples ranged from 2% to 10%. Moreover, consistent with the observation that the fiber diameter of PVDF nanofibers was bigger than that of TPU nanofibers, the average area of beads was significantly higher in PVDF samples compared to TPU samples. Besides that, average area of single beads ranged from 5 μ^2 to 30 μ^2 for PVDF mats, whereas it was between 0.14 μ^2 and 0.24 μ^2 for TPU samples. In summary, although TPU beads were smaller than PVDF beads, the presence of bead formation defects was a more pronounced issue for TPU nanofibrous mats due to a higher number of beads. Additionally, both molecular weight effect and increased DMF ratio effect on bead formation as mentioned in relevant literature [32,48] clearly seen as the result of SEM image based measurements. Similarly, reduction on fiber diameter by increasing low-volatile solvent ratio is a phenomena that matching the relevant literature [48,49].

Figure 2 and Figure 3 depict SEM images and the fiber diameter distribution graphs of TPU and PVDF-based nanofibers, respectively. The SEM images revealed that an increase in DMF concentration within the system resulted in the formation of a structure comprising half film and half fiber on the collector, impeding solvent vaporization. According to this theory, due to insufficient solvent loss during the jet's trajectory towards the collector, a buildup of the polymer solution layer occurred on the collector. Consequently, the jets reaching the collector lost their cylindrical shape, resulting in the formation of a filmic bottom side and fibrous top side structure (Figure 3f). This failed structure can also be seen as the “fused fiber problem” in the literature [50].

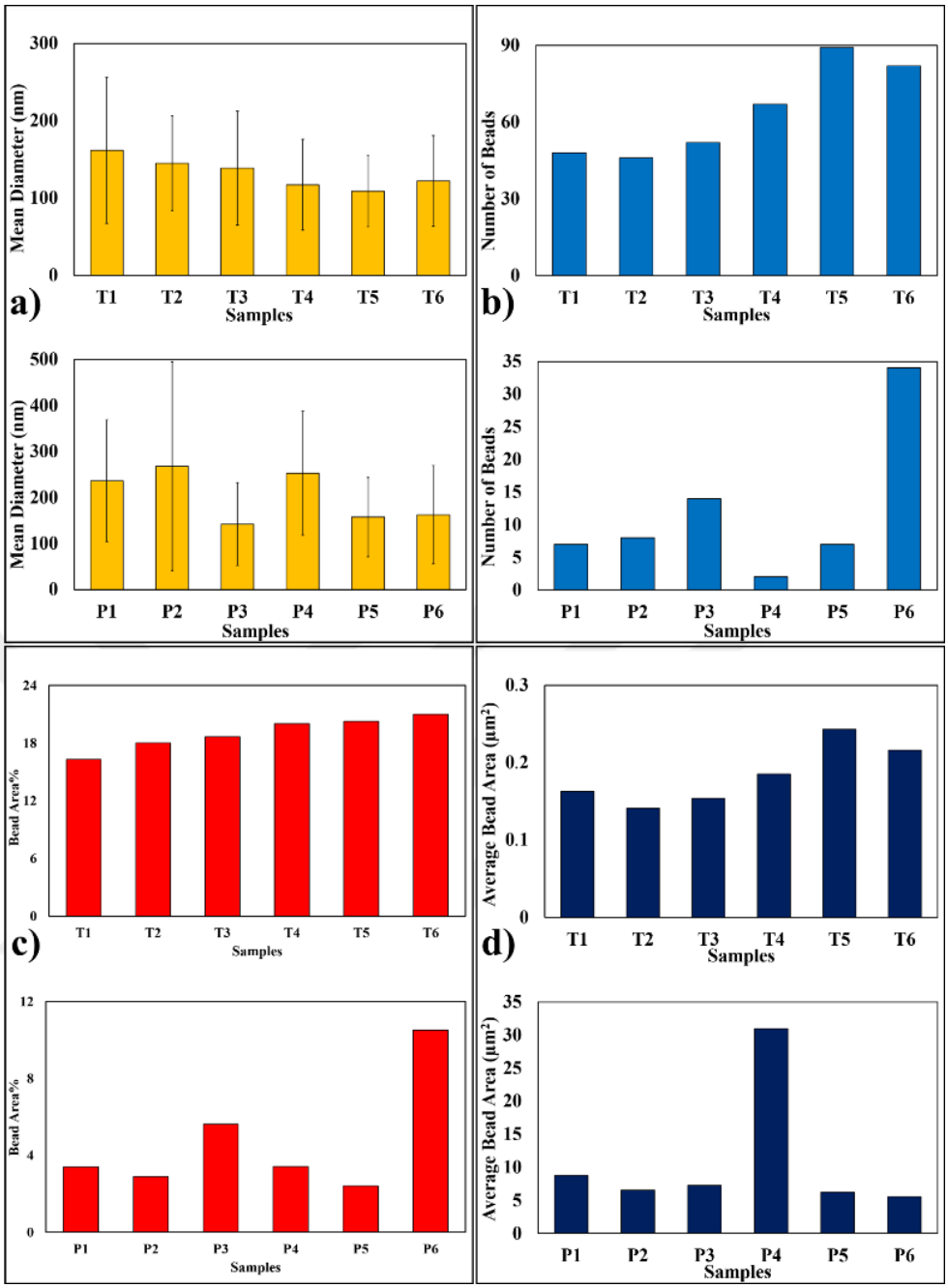


Figure 1 : SEM study summarization of TPU and PVDF nanofibers; a) nanofiber diameter measurements of T1-T6 and P1-P6samples, b) bead numbers results of T1-T6 and P1-P6 samples, c) bead area percentage of T1-T6 and P1-P6 samples, and d) average bead area results of T1-T6 and P1-P6 samples.

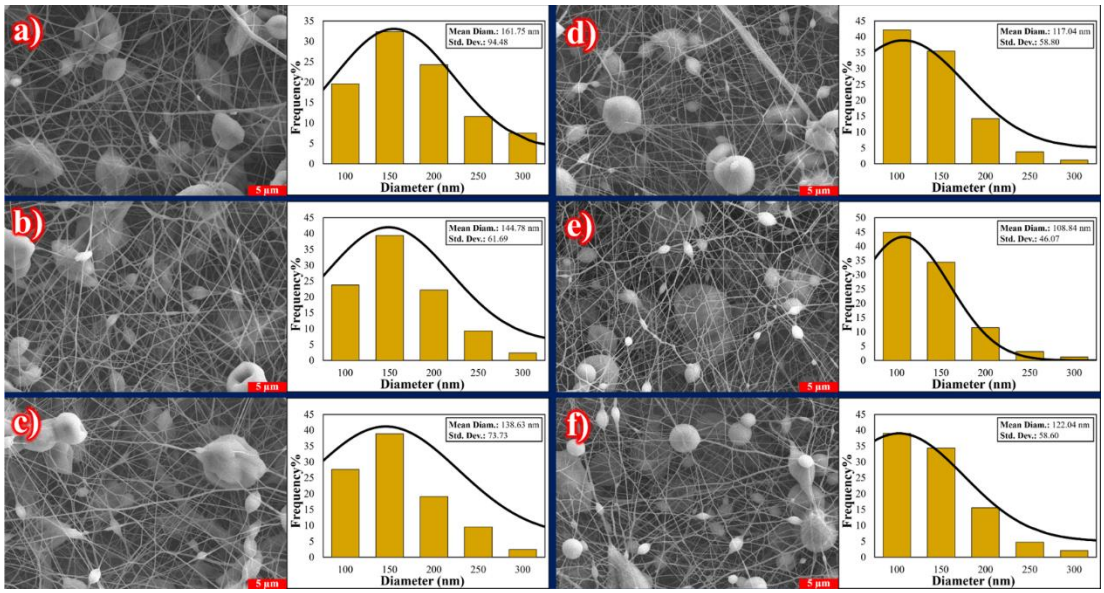


Figure 2 : SEM images and diameter distribution graphs of a) T1, b) T2, c) T3, d) T4, e) T5, and f) T6.

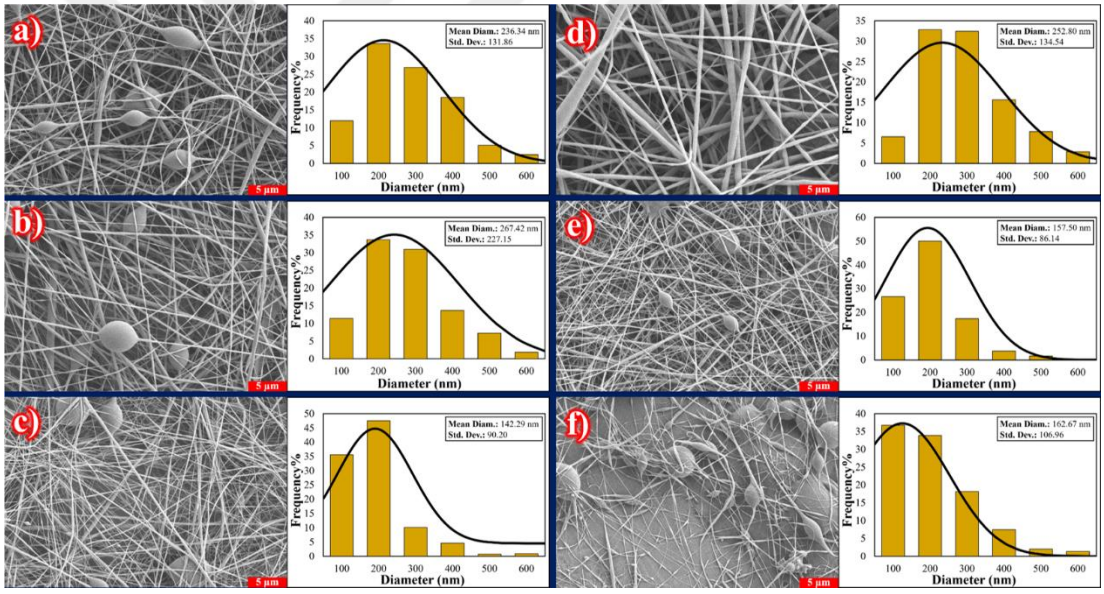


Figure 3 : SEM images and diameter distribution graphs of a) P1, b) P2, c) P3, d) P4, e) P5, and f) P6.

3.2. FT-IR studies

The electrospinning process serves not only as a method for the production of nanomaterials, offering advantages of innovation, simplicity, and cost-effectiveness, but it also exerts a direct influence on macromolecular morphology, including crystallinity and crystalline phases [55,57–59]. Figure 4 presents the FT-IR results of TPU-based nanofibers. Characteristic vibrational peaks associated with TPU polymer were observed at 1219 cm^{-1} (C-N stretching), 1130-1190 cm^{-1} (C-O-C stretching), 1527 cm^{-1} (N-H bending), 1595 cm^{-1} (C=C aromatic vibration), and 1705 cm^{-1} (C=O

stretching), in accordance with previous literature [60–62]. Interestingly, our findings indicate that neither the electrospinning process nor the solvent system induced significant changes in the chain morphology of TPU, a result consistent with the findings of Li's study [60].

In contrast, extensive results have been observed on the macromolecular conformation of PVDF polymer. The influence of the electrical field on PVDF chains is a well-documented phenomenon. For example, the spontaneous formation of the β-crystalline phase of PVDF during the electrospinning process enables the fabrication of electroactive nanofibrous mats. This phenomenon accounts for the prevalence of PVDF nanofiber-based piezoelectric nanogenerators [18,55]. Characteristic peaks associated with the α-crystalline phase of PVDF were observed at 612 cm^{-1}, 762 cm^{-1}, 796 cm^{-1}, 974 cm^{-1}, 1148 cm^{-1}, and 1382 cm^{-1} (Figure 5a). Relationship between the solvent system and α-crystalline phase formation were demonstrated by zooming in on these points in Figure 5b-f. The peak intensities at these points decreased due to the electrospinning process, as the β-crystalline phase peaks increased. On the other hand, However, the intensity of the α-crystalline phase peak increased with an elevated DMF ratio in the solvent system. Similarly, the peaks associated with the formation of the β-crystalline phase (840 cm^{-1} and 1272 cm^{-1} [63,64]) during the electrospinning process at lower DMF ratios exhibited a decrease in peak intensity with increasing DMF ratio (Figure 5g-h). In other words, reducing the volatility of the solvent system results in the predominance of the α-crystalline phase in the nanofiber samples, in agreement with existing literature [65].

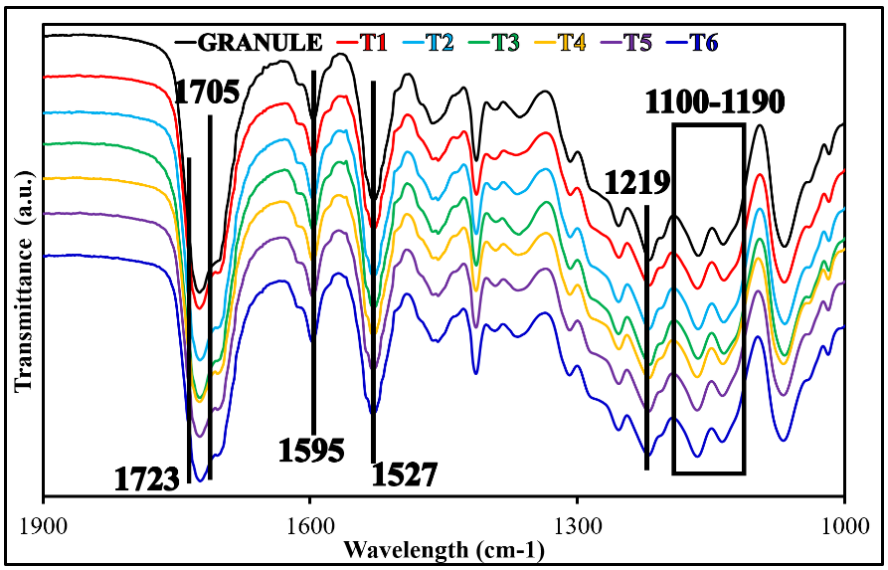


Figure 4 : FT-IR spectra of TPU samples.

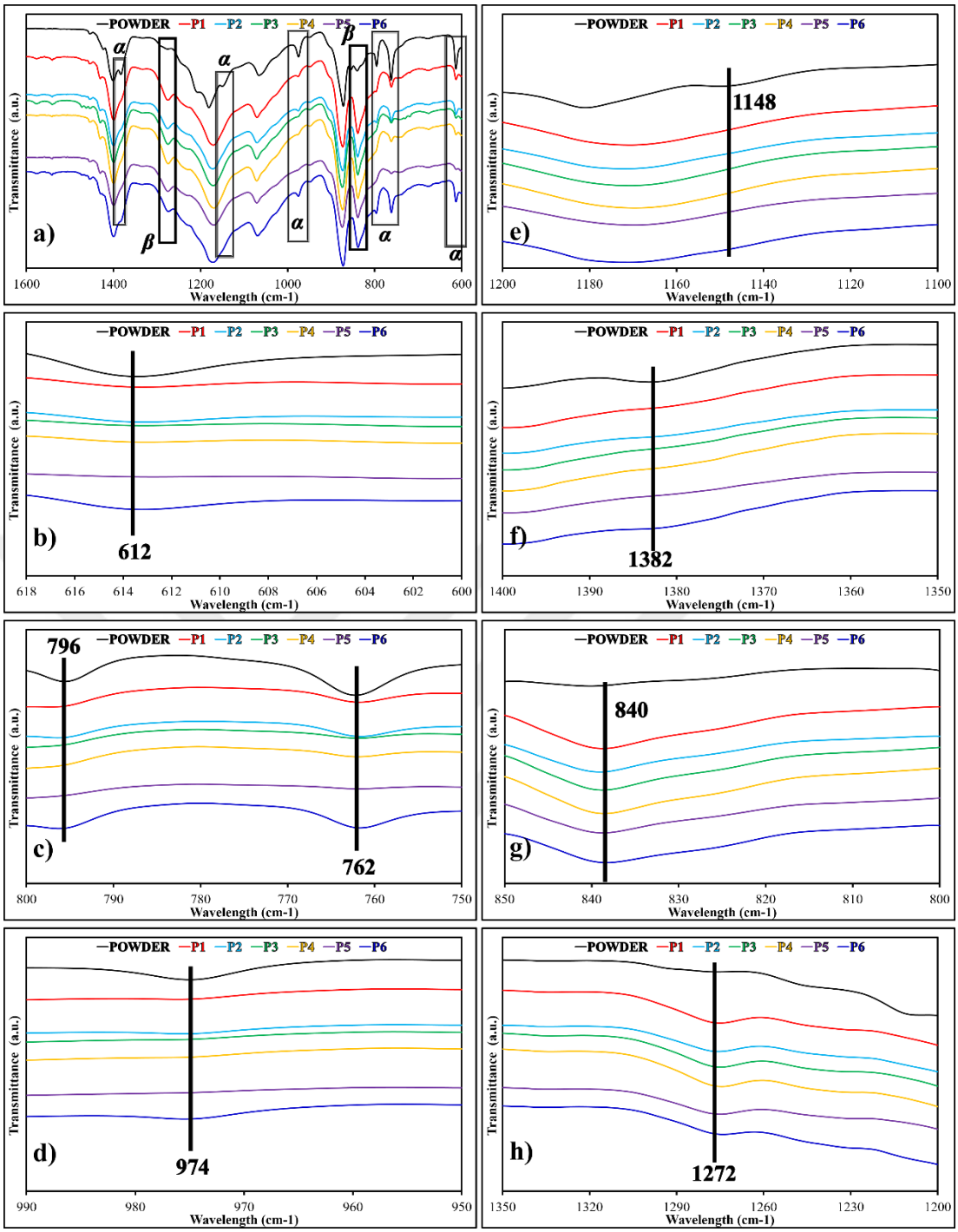


Figure 5 : a) FT-IR spectra of PVDF samples; b), c), d), e), and f) Zoomed-in spectras focusing on specific points associated with the α-crystalline phase; g) and h) Zoomed-in spectra highlighting points related to the β-crystalline phase

4. Conclusions

Our findings reveal a direct correlation between the solvent system and fiber diameter for TPU, whereby an increased DMF ratio resulted in thinner nanofibers. Intriguingly, an increase in DMF content also led to increased bead formation in the nanofibrous

mats. In contrast, the diameter values of PVDF nanofibers, which were thicker than those of TPU nanofibers, showed no significant dependence on the solvent system. Similar to TPU nanofibers, the elevation of DMF ratio resulted in increased bead formation. Furthermore, this increase in DMF ratio led to reduced solvent volatility, resulting in a half-filmic, half-fibrous structure observed in T5, T6, P5, and P6 samples. FT-IR analysis revealed that while the solvent system had no discernible influence on the macromolecular conformation of TPU polymer during the electrospinning process, it played a pivotal role in inducing crystalline phase transitions in PVDF polymer. This study provides valuable insights into the intricate interplay between solvent systems and the resulting morphological and structural characteristics of nanofibers, enhancing our understanding of the electrospinning process and its applications.

Acknowledgment

This study was supported by supported by Turkish Scientific and Technical Research Council, TUBITAK, project no: 219M103 and COST Action 'High-performance Carbon-based composites with Smart properties for Advanced Sensing Applications' (EsSENce Cost Action CA19118, https://www.context-cost.eu).

References

[1] **Yun, K. M., Suryamas, A.B., Iskandar, F., Bao, L., Niinuma, H, Okuyama, K.** (2010). Morphology optimization of polymer nanofiber for applications in aerosol particle filtration. *Separation and Purification Technology, 75,* 340–345. http://doi:10.1016/j.seppur.2010.09.002.

[2] **Kenry & Lim, C.T.** (2017). Nanofiber technology: current status and emerging developments. *Progress in Polymer Science, 70,* 1–17. http://doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002.

[3] **Chen, H., Huang, M., Liu, Y., Meng, L., Ma, M.** (2020). Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review. *Science of the Total Environment, 739*, 139944. http://doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139944.

[4] **Wang, P., Wang, Y., Tong, L.** (2013). Functionalized polymer nanofibers: A versatile platform for manipulating light at the nanoscale. *Light: Science and Applications, 2.* http://doi:10.1038/lsa.2013.58.

[5] **Klein, K. L., Melechko, A.V., McKnight, T. E., Retterer, S. T., Rack, P. D., Fowlkes, J. D., Joy, D. C., Simpson, M. L.** (2008). Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers. *Journal of Applied Physics, 103* http://doi:10.1063/1.2840049.

[6] **Qin, X, H. & Wang, S. Y.** (2006). Filtration properties of electrospinning nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science, 102,* 1285–1290. http://doi:10.1002/app.24361.

[7] **Zhang, Q., Welch, J., Park, H., Wu, C. Y., Sigmund, W., Marijnissen, J. C. M.** (2010). Improvement in nanofiber filtration by multiple thin layers of nanofiber mats. *Journal of Aerosol Science, 41,* 230–236. http://doi:10.1016/J.JAEROSCI.2009.10.001.

[8] **Sundarrajan, S., Tan, K. L., Lim, S. H., Ramakrishna, S.** (2014). Electrospun nanofibers for air filtration applications. *Procedia Engineering, 75,* 159–163. http://doi:10.1016/j.proeng.2013.11.034.

[9] **Zhu, L. F., Zheng, Y., Fan, J., Yao, Y., Ahmad, Z., Chang, M. W**. (2019). A novel core-shell nanofiber drug delivery system intended for the synergistic treatment of melanoma. *European Journal of Pharmaceutical Sciences, 137*, 105002. http://doi:10.1016/j.ejps.2019.105002.

[10] **Deepak, A., Goyal, A. K., Rath, G.** (2018). Nanofiber in transmucosal drug delivery. *Journal of Drug Delivery Science and Technology, 43,* 379–387. http://doi:10.1016/j.jddst.2017.11.008.

[11] **Goyal, R., Macri, L. K., Kaplan, H. M., Kohn, J.** (2016). Nanoparticles and nanofibers for topical drug delivery. *Journal of Controlled Release, 240,* 77–92. http://doi:10.1016/j.jconrel.2015.10.049.

[12] **Barnes, C. P., Sell, S. A., Boland, E. D., Simpson, D. G., Bowlin, G. L.** (2007). Nanofiber technology: Designing the next generation of tissue engineering scaffolds. *Advanced Drug Delivery Reviews, 59,* 1413–1433. http://doi:10.1016/j.addr.2007.04.022.

[13] **Yoshimoto, H., Shin, Y. M., Terai, H., Vacanti, J. P**. (2003). A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering. *Biomaterials, 24,* 2077–2082. http://doi:10.1016/S0142-9612(02)00635-X.

[14] **Zhang, L., Lou, J., Tong, L.** (2011). Micro/nanofiber optical sensors. *Photonic Sensors, 1,* 31–42. http://doi:10.1007/s13320-010-0022-z.

[15] **Aussawasathien, D., Dong, J. H., Dai, L.** (2005). Electrospun polymer nanofiber sensors. *Synthetic Metals, 154,* 37–40. http://doi:10.1016/j.synthmet.2005.07.018.

[16] **Virji, S., Huang, J., Kaner, R. B., Weiller, B. H.** (2004). Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms. *Nano Letters, 4,* 491–496. http://doi:10.1021/nl035122e.

[17] **Altın, Y. & Bedeloğlu, A.** (2020). Polyacrylonitrile Nanofiber Optimization as Precursor of Carbon Nanofibers for Supercapacitors. *Journal of Innovative Science and Engineering (JISE), 4*, 69–83. http://doi:10.38088/jise.726792.

[18] **Ünsal, Ö. F., Altın, Y., Çelik Bedeloğlu, A.** (2020). Poly(vinylidene fluoride) nanofiber-based piezoelectric nanogenerators using reduced graphene oxide/polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science, 137*, 1–14. http://doi:10.1002/app.48517.

[19] **Zhang, X. & Lu, Y.** (2014). Centrifugal spinning: An alternative approach to fabricate nanofibers at high speed and low cost. *Polymer Reviews, 54,* 677–701. http://doi:10.1080/15583724.2014.935858.

[20] **Kiyak, EY. & Cakmak, E.** (2014). Nanofiber Production Methods. *Electronic Journal of Textile Technologies, 8,* 49–6049.

[21] **Ziabari, M., Mottaghitalab, V., Haghi, A. K.** (2010). A new approach for optimization of electrospun nanofiber formation process. *Korean Journal of Chemical Engineering, 27,* 340–354. http://doi:10.1007/s11814-009-0309-1.

[22] **Alghoraibi, I., Alomari, S.** (2018). Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication. In: Barhoum A, Bechelany M, Makhlouf A (eds) Handbook of Nanofibers. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42789-8_11-2.

[23] **Ibrahim, H. M. & Klingner, A.** (2020). A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications. *Polymer Testing, 90,* 106647. http://doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106647.

[24] **Homayoni, H., Ravandi. SAH., Valizadeh, M.** (2009). Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate Polymers, 77,* 656–661. http://doi:10.1016/j.carbpol.2009.02.008.

[25] **Katti, D. S., Robinson, K. W., Ko, F. K., Laurencin, C. T.** (2004). Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: Optimization of fabrication parameters. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials, 70,* 286–296. http://doi:10.1002/jbm.b.30041.

[26] **Angammana, C. J. & Jayaram, S. H.** (2011). Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology. *IEEE Transactions on Industry Applications, 47,* 1109–1117. http://doi:10.1109/TIA.2011.2127431.

[27] **Abbas, J. A., Said, I. A., Mohamed, M. A., Yasin, S. A., Ali, Z. A., Ahmed, I. H.** (2018). Electrospinning of polyethylene terephthalate (PET) nanofibers: Optimization study using taguchi design of experiment. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 454*. http://doi:10.1088/1757-899X/454/1/012130.

[28] **Yao, L., Lee. C., Kim, J.** (2010). Fabrication of electrospun meta-aramid nanofibers in different solvent systems. *Fibers and Polymers, 11,* 1032–1040. http://doi:10.1007/s12221-010-1032-6.

[29] **Tan, S. H., Inai, R., Kotaki, M., Ramakrishna, S.** (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. Polymer, 46, 6128–6134. http://doi:10.1016/j.polymer.2005.05.068.

[30] **Yang, Z., Peng, H., Wang, W., Liu, T.** (2010). Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science, 116*, 2658–2667. http://doi:10.1002/app.

[31] **Dong, X., Lu, D., Harris, T. A. L., Escobar, I. C.** (2021). Polymers and solvents used in membrane fabrication: A review focusing on sustainable membrane development. *Membranes, 11*. http://doi:10.3390/membranes11050309.

[32] **Lei, T., Yu, L., Wang, L., Yang, F., Sun, D.** (2015). Predicting polymorphism of electrospun polyvinylidene fluoride membranes by their morphologies. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 54*, 91–101. http://doi:10.1080/00222348.2014.983853.

[33] **Lasprilla-Botero, J., Álvarez-Láinez, M., Lagaron, J. M.** (2018). The influence of electrospinning parameters and solvent selection on the morphology and diameter of polyimide nanofibers. *Materials Today Communications, 14*, 1–9. http://doi:10.1016/j.mtcomm.2017.12.003.

[34] **Halaui, R., Zussman, E., Khalfin, R., Semiat, R., Cohen, Y.** (2017). Polymeric microtubes for water filtration by co-axial electrospinning technique. *Polymers for Advanced Technologies, 28,* 570–582. http://doi:10.1002/pat.3794.

[35] **Boaretti, C., Roso, M., Lorenzetti, A., Modesti, M.** (2015). Synthesis and process optimization of electrospun PEEK-sulfonated nanofibers by response surface methodology. *Materials, 8,* 4096–4117. http://doi:10.3390/ma8074096.

[36] **Lei, J., Yao, G., Sun, Z., Wang, B., Yu, C., Zheng, S.** (2019). Fabrication of a novel antibacterial TPU nanofiber membrane containing Cu-loaded zeolite and its antibacterial activity toward Escherichia coli. *Journal of Materials Science, 54,* 11682–11693. http://doi:10.1007/s10853-019-03727-x.

[37] **Cui, Z., Lin, J., Zhan, C., Wu, J., Shen, S., Si, J., Wang, Q.** (2020). Biomimetic composite scaffolds based on surface modification of polydopamine on ultrasonication induced cellulose nanofibrils (CNF) adsorbing onto electrospun thermoplastic polyurethane (TPU) nanofibers. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 31*, 561–577. http://doi:10.1080/09205063.2019.1705534.

[38] **Lin, L, Choi, Y., Chen, T., Kim, H., Lee, K. S., Kang, J., Lyu, L., Gao, J., Piao, Y.** (2021). Superhydrophobic and wearable TPU based nanofiber strain sensor with outstanding sensitivity for high-quality body motion monitoring. *Chemical Engineering Journal, 419*, 129513. http://doi:10.1016/j.cej.2021.129513.

[39] **Beniwal, A. & Sunny** (2020). Novel TPU/Fe2O3 and TPU/Fe2O3/PPy nanocomposites synthesized using electrospun nanofibers investigated for analyte sensing applications at room temperature. *Sensors and Actuators, B: Chemical, 304*, 127384. http://doi:10.1016/j.snb.2019.127384.

[40] **Avossa, J., Herwig, G., Toncelli, C., Itel, F., Rossi, R. M.** (2022). Electrospinning based on benign solvents: current definitions, implications and strategies. *Green Chemistry, 24*, 2347–2375. http://doi:10.1039/d1gc04252a.

[41] **Barick, A. K. & Tripathy, D. K.** (2010). Effect of nanofiber on material properties of vapor-grown carbon nanofiber reinforced thermoplastic polyurethane (TPU/CNF) nanocomposites prepared by melt compounding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 41*, 1471–1482. http://doi:10.1016/j.compositesa.2010.06.009.

[42] **Chen, C., Bai, Z., Cao, Y., Dong, M., Jiang, K., Zhou, Y., Tao, Y., Gu, S., Xu, J., Yin, X., Xu, W.** (2020). Enhanced piezoelectric performance of BiCl3/PVDF nanofibers-based nanogenerators. *Composites Science and Technology, 192*, 108100. http://doi:10.1016/j.compscitech.2020.108100.

[43**] Liao, Y., Wang, R., Tian, M., Qiu, C., Fane, A. G.** (2013). Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science, 425–426*, 30–39. http://doi:10.1016/j.memsci.2012.09.023.

[44] **Pisarenko, T., Papež, N., Sobola, D., Ţălu, Ş., Částková, K., Škarvada, P., Macků, R., Ščasnovič, E., Kaštyl, J.** (2022). Comprehensive Characterization of PVDF Nanofibers at Macro-and Nanolevel. *Polymers, 14*, 7–9. http://doi:10.3390/polym14030593.

[45] **Poorvisha, R., Suriyaraj, S. P., Thavamani, P., Naidu, R., Megharaj, M., Bhattacharyya, A., Selvakumar, R.** (2015). Synthesis and characterisation of 3-dimensional hydroxyapatite nanostructures using

a thermoplastic polyurethane nanofiber sacrificial template. *RSC Advances, 5,* 97773–97780. http://doi:10.1039/c5ra18593a.

[46] **Si, J., Deng, Yi., Gong, C., Cui, Z., Wang, Q.** (2023). Preparation and characterization of deacetylated cellulose acetate/thermoplastic polyurethane nanofiber membranes modified with graphene oxide for methylene blue and Cr (VI) adsorption. P*olymer Engineering and Science, 63,* 3891–3905. http://doi:10.1002/pen.26494.

[47] **Li, W., Lu, L., Yan, F., Palasantzas, G., Loos, K., Pei, Y.** (2023). High-performance triboelectric nanogenerators based on TPU/mica nanofiber with enhanced tribo-positivity. *Nano Energy, 114,* 108629. http://doi:10.1016/j.nanoen.2023.108629.

[48] **Pavezi, K. J. P., Rocha, A., Bonafé, E. G., Martins, A. F.** (2020). Electrospinning-electrospraying of poly(acid lactic) solutions in binary chloroform/formic acid and chloroform/acetic acid mixtures. *Journal of Molecular Liquids, 320,* 114448. http://doi:10.1016/j.molliq.2020.114448.

[49] **Tang, C., Ye, S., Liu, H.** (2007). Electrospinning of poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA) and water-swelling behavior of crosslinked/hydrolyzed SMA hydrogel nanofibers. *Polymer, 48,* 4482–4491. http://doi:10.1016/j.polymer.2007.05.041.

[50] **Sharma, D & Satapathy, B. K.** (2022). Optimization and physical performance evaluation of electrospun nanofibrous mats of PLA, PCL and their blends. *Journal of Industrial Textiles, 51,* 6640S-6665S. http://doi:10.1177/1528083720944502.

[51] **Yang, W., Li, Y., Feng, L., Hou, Y., Wang, S., Yang, B., Hu, X., Zhang, W., Ramakrishna, S.** (2020). GO/Bi2S3 doped PVDF/TPU nanofiber membrane with enhanced photothermal performance. *International Journal of Molecular Sciences, 21,* 1–13. http://doi:10.3390/ijms21124224.

[52] **Le, B., Omran, N., Hassanin, AH., Kandas, I., Gamal, M., Shehata, N., Shyha, I.** (2023). Flexible piezoelectric PVDF/TPU nanofibrous membranes produced by solution blow spinning. *Journal of Materials Research and Technology, 24,* 5032–5041. http://doi:10.1016/j.jmrt.2023.04.051.

[53] **Elnabawy, E., Hassanain, A. H., Shehata, N., Popelka, A., Nair, R., Yousef, S., Kandas, I.** (2019). Piezoelastic PVDF/TPU nanofibrous composite membrane: Fabrication and characterization. *Polymers, 11*. http://doi:10.3390/polym11101634.

[54] **Adeli, B., Gharehaghaji, A. A., Jeddi, A. A. A.** (2021). A feasibility study on production and optimization of PVDF/PU polyblend nanofiber layers using expert design analysis. *Iranian Polymer Journal (English Edition), 30,* 535–545. http://doi:10.1007/s13726-021-00910-3.

[55] **Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A.** (2023). Nanofiber mat-based highly compact piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerators. *Express Polymer Letters, 17,* 564–579.

[56] **Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu A.** (2023). Three-Dimensional Piezoelectric-Triboelectric Hybrid Nanogenerators for Mechanical Energy Harvesting. *ACS Applied Nano Materials, 6(16),* 14656-14668. http://doi:10.1021/acsanm.3c01973.

[57] **Nguyen, N. Q., Chen, T. F., Lo, C. T.** (2021). Confined crystallization and chain conformational change in electrospun poly(ethylene oxide) nanofibers. *Polymer Journal, 53,* 895–905. http://doi:10.1038/s41428-021-00492-0.

[58] **El-Hadi, A. M., Mohan, S. D., Davis, F. J., Mitchell, G. R.** (2014). Enhancing the crystallization and orientation of electrospinning poly (lactic acid) (PLLA) by combining with additives. *Journal of Polymer Research, 21*. http://doi:10.1007/s10965-014-0605-2.

[59] **Stephens, J. S., Chase, D. B., Rabolt, J. F.** (2004). Effect of the electrospinning process on polymer crystallization chain conformation in nylon-6 and nylon-12. *Macromolecules, 37,* 877–881. http://doi:10.1021/ma0351569.

[60] **Li, B., Liu, Y., Wei, S., Huang, Y., Yang, S., Xue, Y., Xuan, H., Yuan, H.** (2020). A solvent system involved fabricating electrospun polyurethane nanofibers for biomedical applications. *Polymers, 12,* 1–12. http://doi:10.3390/polym12123038.

[61] **Arik, N., Horzum, N., Truong, Y. B.** (2022). Development and Characterizations of Engineered Electrospun Bio-Based Polyurethane Containing Essential Oils. *Membranes, 12,* 1–16. http://doi:10.3390/membranes12020209.

[62] **Jimenez, G. A. & Jana, S. C.** (2009). Composites of Carbon Nanofibers and ThermoplasticPolyurethanes With Shape-Memory Properties Preparedby Chaotic Mixing. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 49,* 2020–2030. http://doi:10.1002/pen.

[63] **Shepelin, N. A., Glushenkov, A. M., Lussini, V. C., Fox, P. J., Dicinoski, G. W., Shapter, J. G., Ellis, A. V.** (2019). New developments in composites, copolymer technologies and processing techniques for flexible fluoropolymer piezoelectric generators for efficient energy harvesting. *Energy and Environmental Science, 12,* 1143–1176. http://doi:10.1039/c8ee03006e.

[64] **Li, J., Meng, Q., Li, W., Zhang, Z.** (2011). Influence of crystalline properties on the dielectric and energy storage properties of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Applied Polymer Science, 122,* 1659–1668. http://doi:10.1002/app.34020.

[65] **Gee, S., Johnson, B., Smith, A. L.** (2018). Optimizing electrospinning parameters for piezoelectric PVDF nanofiber membranes. *Journal of Membrane Science, 563*, 804–812. http://doi:10.1016/j.memsci.2018.06.050

EK B

NANOFIBER MAT-BASED HIGHLY COMPACT PIEZOELECTRIC-TRIBOELECTRIC HYBRID NANOGENERATORS

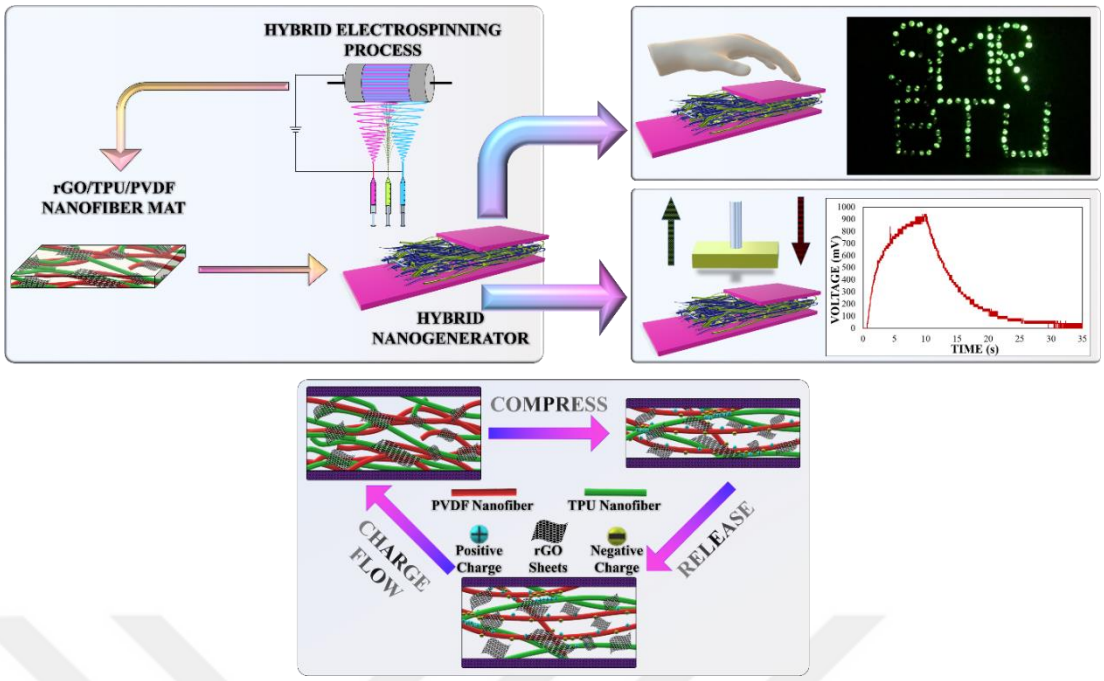
Ömer Faruk ÜNSAL, Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU*

Abstract

Studies on energy generation devices for necessary energy needs have been an increasing trend all over the world as the kinds and quantities of consumer gadgets have increased. Researchers have been studying nanogenerators for the last 15 years in response to this demand. The three main reasons for these studies are increased output power, application to consumer items, and mechanical stability. Hybrid nanogenerators, on the other hand, are a method of combining at least two energy conversion mechanisms, hence reducing the need for a single conversion mechanism. In this context, while triboelectric-piezoelectric combination hybrid nanogenerators are the most popular hybrid nanogenerator class, they have several drawbacks such as non-compact and unstable structure. As a result, for the first time, a small hybrid polymer-nanofiber-based hybrid nanogenerator concept with high output voltage and current is disclosed in this study. A hybrid nanofibrous structure was created using an electrospinning apparatus with double and triple nozzles. As a result of the periodic-compression test, the resulting nanogenerators produced a maximum voltage density of 5350 V/m^2 and a current density of 5.454 $\mu A/m^2$. By hand tapping, the resulting master unit was able to light up 119 LEDs and charge a commercial capacitor up to 0.9 V.

Keywords: Nanomaterials; smart polymers; hybrid nanogenerator; material testing; nanofiber.

GRAPHICAL ABSTRACT



1. Introduction

Nanofibers are fine fibers with diameters ranging from a few nanometers to several micrometers that have been used in a variety of applications such as filtration [1], biomedical applications [2–4], energy storage [5,6], energy harvesting [7], and sensor applications [8], thanks to their large surface area [9]. Electrospinning is a commonly used, acknowledged, and innovative mechanism for producing nanofibers, besides conventional methods such as drawing, extrusion, melt-blown, and centrifugal spinning [10]. The electrospinning mechanism is based on guiding a fluidic polymer (molten or dissolved) through a way from the feeding nozzle to the collector surface by the effect of a high electric field and collecting in fiber form by solidification. Fluidic polymer generates polymer jets under influence of an electric field, which form nano-scale fibers on the collector surface [11]. Besides, electrospun nanofiber morphology is directly related to environmental conditions (humidity and temperature), applied voltage, spinning distance, solution concentration, feeding rate, and solvent system [12].

The use of nanofibers as energy materials has grown in importance and popularity over the last two decades. Nanofibers' unique qualifications, such as large surface area, suitability of various organic and inorganic materials to be electrospun, and convenience for surface functionalization of electrospun nanofibers, make them an excellent candidate for energy materials studies [13]. Nanofibrous materials, such as

carbon nanofibers, can provide a high surface area requirement for supercapacitor electrodes [14]. Similarly, the gas sensing capability of specified metal oxides (SnO_2, ZnO, In_2O_3, TiO_2, NiO, Co_3O_4, e.g.) dramatically increases in nanofiber form, compared to bulk form, thanks to increasing active surface area [15].

Nanogenerators are another key application for nanofibers. Nanogenerators are devices that can transform mechanical and thermal energy into electricity with piezoelectric, triboelectric, and/or pyroelectric mechanisms[16]. Piezoelectric and pyroelectric systems operate in a similar manner; in both, dipoles are produced in response to a stimulus, and current flow is occurred [17]. This similarity is because pyroelectric materials are a subset of piezoelectric materials. On the other hand, the triboelectric effect is basically based on the conjunction of triboelectrification and static electrification [18]. When two different materials contact each other, charge transfer is happened according to the triboelectrification mechanism from one to another; the separation of these materials, electrical flow occurs according to the electrostatic induction principle [19]. Furthermore, piezoelectric and triboelectric nanogenerators transform waste mechanical energy into electricity, whereas pyroelectric nanogenerators convert waste thermal energy [20]. The use of nanofibers in nanogenerators is a popular method for increasing energy conversion efficiency and improving the mechanical behavior of energy-generating devices. Even if the large surface area of nanofibers is the first of the advantages for the output performance of nanogenerators, such as energy storage and gas sensing applications, the rough surface of nanofibrous mats in nanoscale also makes nanofibers good candidates for energy harvesting applications [21]. Furthermore, while rougher surfaces boost the output power of triboelectric nanogenerators [22,23], piezoelectric output power directly related to the material's surface area [24].

The atomic polarization of macromolecular structures is another key factor for piezoelectric nanofibers. The most well-known piezoelectric polymer is polyvinylidene fluoride (PVDF). PVDF also has several derivatives with different piezoelectric-ferroelectric capabilities (different copolymers such as PVDF-TrFE). According to the conformation of macromolecules, vinylidene fluoride-based polymers mainly have three crystalline phases: non-piezoelectric α-crystalline phase, piezoelectric β-crystalline phase, and piezoelectric γ–crystalline phase [25]. This also implies that the β and γ crystalline phases have a direct and beneficial influence on the

output performance of nanogenerators. Both the quick drying of polymer jets and the influence of the electrical field in the electrospinning process provide high piezoelectric β-crystalline phase ratio to PVDF and its derivatives [26,27]. Aside from these characteristics, one of the most frequent approaches for developing piezoelectric materials or piezoelectric nanogenerators is various nanoparticle loadings in polymer nanofiber or distinct surface modifications such as coatings on nanofibers [28]. Graphene, carbon nanotube, conductive polymers, and metal nanoparticles, are the most prevalent conductive materials that carry produced electricity from polymer chains to contact electrodes [29–32]. Piezoelectric nanoparticles (wurtzite crystals or perovskite crystals) are another materials group that frequently employed in the creation of energy-generating nanocomposite triboelectric or piezoelectric nanogenerators [33–35].

Although triboelectric and piezoelectric nanogenerators are intriguing superior energy technologies for the future, they have some drawbacks such as low-scale current or voltage output [36], fatigue strength [37], and issues caused by incompact architectures such low durability, contamination, etc. [38]. Triboelectric nanogenerators, on the other hand, generate relatively large voltages in reverse with ultra-low current levels. In this regard, this kind of complementary shortcomings of different energy harvesting principles can be overcome by hybridization methods [39]. Piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerators (HNG) are devices that use static electrification and piezoelectricity principles to convert energy and boost output power values by a synergistic effect [40]. The combination of these two methods addresses two major flaws: low current problem of triboelectric devices and the low voltage problem of piezoelectric devices [41–43]. Furthermore, because all nanogenerators are layered structures (energy-generating layers, top and bottom electrodes, circuit components, nanofillers, protective layer, etc.) may become mechanically unstable with time [44–46]. These issues must be explored and resolved, even using hybrid systems.

As a result of these all drawbacks and opportunities, the compact structure of a piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator based on the all-hybrid nanofiber (HNF) concept was developed and its properties were investigated in this study. The friction zone between two polymers was enhanced by utilizing the nanofibrous nature of nanofiber mats, as the increased friction area would improve the device's output voltage. In the case of non-functional polymer preference in the HNF mat, an HNF-

based nanogenerator would be a triboelectric nanogenerator with low current output. Due to its piezoelectric properties, PVDF was used as a functional part of HNF in this regard; thus, the HNF-based device became a hybrid nanogenerator. The duel-fed electrospinning method was used to create hybrid nanofibrous mats. During the electrospinning process, PVDF and thermoplastic polyurethane (TPU) were fed at equal rates and concentrations, resulting in PVDF/TPU hybrid nanofibers. The relationship between nanofiber morphology and electro-mechanical energy conversion performance using a periodic compression test is investigated in the first part of this study by varying electrospinning solution concentrations.

Because of its flexibility and insulating qualifications, TPU was chosen as a counter-material to PVDF, which also allows the HNF mat generated to be employed in smart textile applications. Thereby, optimum morphology, optimum polymer concentrations with the other words, were determined as the main result of first chapter of study. In second chapter, graphene oxide (GO) was simultaneously electro-sprayed onto the collector, during the HNF mat fabrication and a third feeding nozzle was used to feed GO solution during fabrication. The requirement for conducting additional material arises from the need for charge transmission in the nanofibrous web from fibers to electrodes. In order to obtain electrically more conductive HNF mat, GO reduction was performed by wet chemical method. Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR), four probe resistivity analysis, and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze reduced GO-HNF (rGO-HNF) mats. The rGO-HNF mats were then sputtered with a thin coating of gold and sandwiched between two aluminum tapes. The isolation of sandwiched structure was provided by silicone resin coating. Finally, the resulting HNGs were electromechanically analyzed using a compression test, demonstrating the utility of our "master device."

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Polyvinylidene fluoride (PVDF) (Alfa Aesar, Germany), thermoplastic polyurethane (TPU) (Ravago, Turkey), dimethyl formamide (DMF) (ISOLAB Chemicals, Germany), acetone (Sigma-Aldrich, France), graphite (Fischer Chemicals, U.K.), sulfuric acid (H_2SO_4) (95-98%, ISOLAB Chemicals, Germany), phosphoric acid (H_3PO_4) (Sigma-Aldrich, Switzerland), potassium permanganate ($KMnO_4$) (Yasin

Teknik, Turkey), hydrogen peroxide (H_2O_2) (ZAG Kimya, Turkey), ethanol (ISOLAB Chemicals, Germany), hydrochloric acid (HCl) (37%, Carlo Erba, France) and hydrazine hydrate (N_2H_4) (50-60%, Sigma-Aldrich, Switzerland) were purchased.

2.2. Methods

2.2.1. HNF mat-based hybrid nanogenerators

2.2.1.1. Production of TPU/PVDF hybrid nanofibers

TPU and PVDF electrospinning solutions were prepared with varying polymer concentrations (5%, 7%, 9%, 11%, 13%, and 15% by weight) in DMF:acetone (37.5%:62.5% acetone by weight) solvent system under 40 ˚C with continuous stirring overnight. TPU and PVDF solutions prepared with the same polymer concentrations were electrospun simultaneously to manufacture the HNF mats. Spinning parameters were the same for each HNF mat production process; 36 kV voltage, 175 mm spinning distance, 1.75 mL/h feeding rate, and 500 rpm collector drum rotating speed. HNF mats were named as HNF-5, HNF-7, HNF-7, HNF-9, HNF-11, HNF-13 and HNF-15.

2.2.1.2. Fabrication of HNF-based hybrid nanogenerators

HNF mats were detached from aluminum foil which was used as the substrate during the electrospinning process. Then, the front and back surfaces of HNF mats were coated with gold by the magnetic sputter, to have integrated highly conductive flexible pre-electrodes. The gold-coated area was 2.0 cm × 4.0 cm for each sample. Then, the gold-coated HNFs were sandwiched between two conducting aluminum tapes and electrical contact wires were mounted onto aluminum tapes as top and bottom electrodes. The resulting device structure was coated with silicone resin to insulate the aluminum tapes and provide mechanical stability to the nanogenerators device. PVDF/TPU HNF-based nanogenerators were named as HNG-5, HNG-7¸ HNG-9, HNG-11, HNG-13 acetone solvent system with 13% concentration was determined as optimum HNF mat for hybrid nanogenerator device. Therefore, 13% PVDF and TPU solution was used in the second part of the work and HNG-15.

2.2.2. Fabrication of rGO-HNF-based hybrid nanogenerators

2.2.2.1. Production of GO-TPU/PVDF hybrid nanofibers (GO-HNF) and their reduction

Triple-fed electrospinning method was used to produce GO-HNF nanofibers. TPU and PVDF solution in DMF:acetone solvent system with 13% concentration was determined as optimum HNF mat for hybrid nanogenerator device. GO was synthesized with the top-to-bottom principle by the literature [47]. In the triple-nozzle electrospinning process, two polymer nozzles belonged to polymer solutions and the polymers were electrospun simultaneously. The third nozzle was used for GO dispersion and GO was electro-sprayed onto the collector drum, simultaneously, with the polymer solutions. For the preparation of the GO dispersion, the determined amount of GO was firstly sonicated into the determined 20 mL of deionized (DI) water for one hour. Then, 40 mL of 2-propanol (IPA) was added to the GO-water dispersion and the resulting GO/water-IPA dispersion was used for the electro-spraying solution. The spinning voltage and collector drum rotation speed were the same as in previous section. However, the spinning distance was 130 mm for polymer feeding nozzles and 80 mm for GO dispersion. GO feeding nozzle was fastened with a clamp at the back side of the drum. The feeding rates for polymer solutions and GO were 1.75 mL/h and 7 mL/h, respectively.

In this section, GO amount in nanofiber mat was determined by GO:polymer ratio by weight (0.08%, 0.24%, 0.40%, 0.56%, 0.72%). Optimization works of GO:polymer ratio and solvent system were explained in Supporting Information. GO electro-spraying solutions were prepared in line with these ratios. Produced nanofiber mats were subjected to a wet chemical process to chemical reduction of GO flakes in the nanofibrous structure. Therefore, the nanofibers were immersed in 0.5 M hydrazine hydrate solution in DI water, and reduction was maintained overnight under reflux at 75 ˚C. The resulting nanofibers were named as rGO-HNF008, rGO-HNF024, rGO-HNF040, rGO-HNF056, and rGO-HNF072, respectively.

2.2.2.2. Fabricating rGO-HNF-based hybrid nanogenerators

The fabrication procedure for rGO-HNF-based hybrid nanogenerators was the same as the HNF-based hybrid nanogenerators. rGO-HNF mats were coated with gold and sandwiched between two aluminum layers, and the resulting structure was coated with silicone elastomer for insulation and mechanical stability of HNG-008, HNG-024¸ HNG-040, HNG-056, HNG-072.

2.2.3. Characterization

To characterize the HNF and HNF-based nanogenerators, all TPU/PVDF HNFs and rGO-HNF mats were analyzed morphologically with SEM (Gemini 300/Carl Zeiss; Oberkochen/Germany). The morphology, fiber diameter, and bead formation characteristics of nanofibers were considered to determine the optimum HNF samples. Besides, an energy dispersive X-Ray spectrum (EDS) analysis was performed for different fibers in an HNF sample to prove the existence of both PVDF and TPU fibers, separately. Fiber diameters were measured with IMAGEJ software from SEM images and mean fiber diameters were obtained.

Furthermore, differential scanning calorimetry (DSC) (DSC25/ TA Instrument; Delaware/USA) analysis was performed on PVDF powder, TPU granule, and HNF mats. The presence of both polymers on hybrid nanofibers and crystalline phase determination of PVDF nanofibers were demonstrated by FT-IR analysis (NICOLET iS50/Thermofischer Scientific; Massachusetts/USA).

rGO-HNF mats were subjected to a volumetric high electrical resistivity test to see rGO effect on the nanofiber mat with Keithley 6517B high resistivity meter and Keithley 8009 test fixture (Solon/Ohio/USA). HNF-based nanogenerators and rGO-HNF-based hybrid nanogenerators were characterized electromechanically, with an oscilloscope (1102B/GWInstek; New Taipei/Taiwan)) and a periodic compress test apparatus, which was a modified version of the device developed in our previous work [28]. All electromechanical tests were performed at a frequency of 4.2 Hz. At least 3 of each nanogenerator (HNF or rGO-HNF based) were produced and electromechanically characterized.

3. Results and Discussion

3.1. HNF-based hybrid nanogenerators

3.1.1. SEM analysis

As a result of SEM analysis, mean fiber diameters linearly increased with increasing polymer concentrations (Figure 1A). Figures 1B-D show the EDS analysis of hybrid nanofibers. In Figures 1C and 1D, while detected fluorine signals create the shape of PVDF nanofibers, nitrogen signals could not form the TPU nanofibers due to the smaller nanofiber diameter of TPU. Therefore, fluorine-containing PVDF nanofibers and nitrogen-containing TPU nanofibers could be described by elemental analysis.

Moreover, SEM images clearly showed that very high polymer concentration and very low polymer concentration in electrospinning solutions distorted fiber morphology (Figure 2A-F). In electrospinning processes, microfibers are formed in places due to the high concentration of polymer in solution spinning. Average diameters of 5%, 7%, 9%, 11%, 13%, and 15% were 120.32 nm, 138,12 nm, 162.20 nm, 268.88 nm, 277.11 nm, and 337.57nm, respectively.

Although the concentration was not very high in HNF-5, HNF-7, and HNF-9, spinning solutions with low concentration resulted in a half film/half nanofiber structure. Since low polymer concentration means high solvent content, nanofibers formed in the collector drum were re-dissolved with non-vapor solvents, resulting in a semi-filmy structure [48–50].

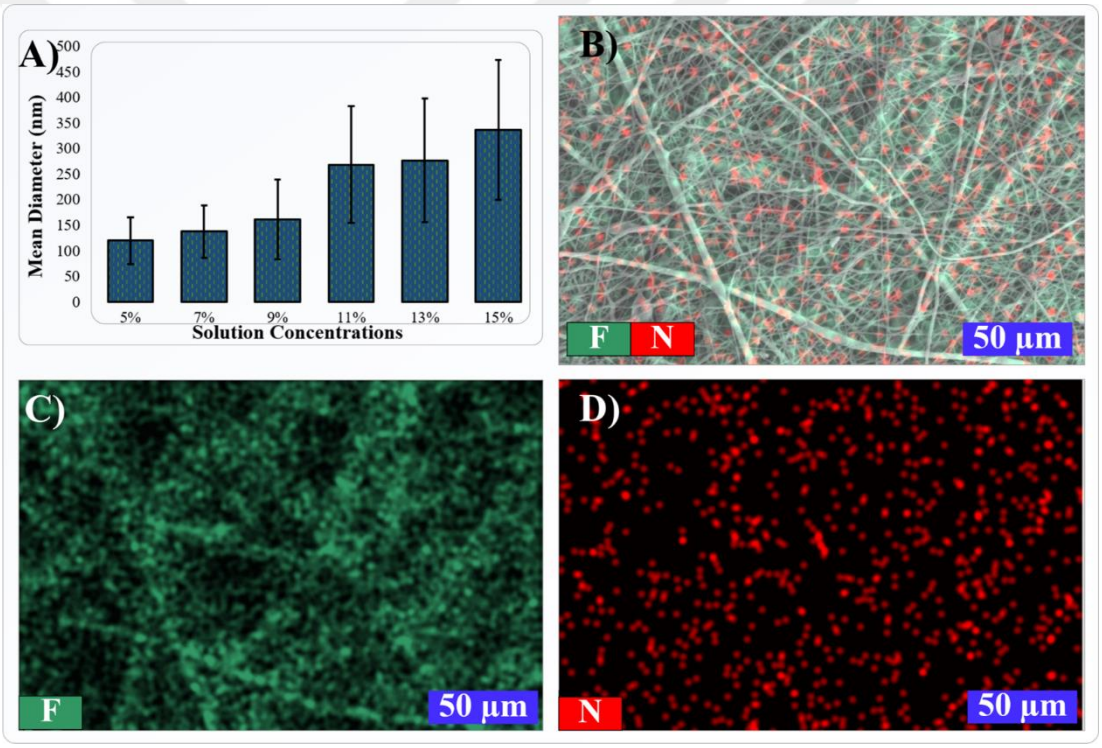


Figure 1 : a) Graph of mean fiber diameter *vs*. solution concentration of HNFs and b) image of hybridized EDS mapping of N and F atoms, c) image of EDS mapping of F atoms, and d) image of EDS mapping of N atoms.

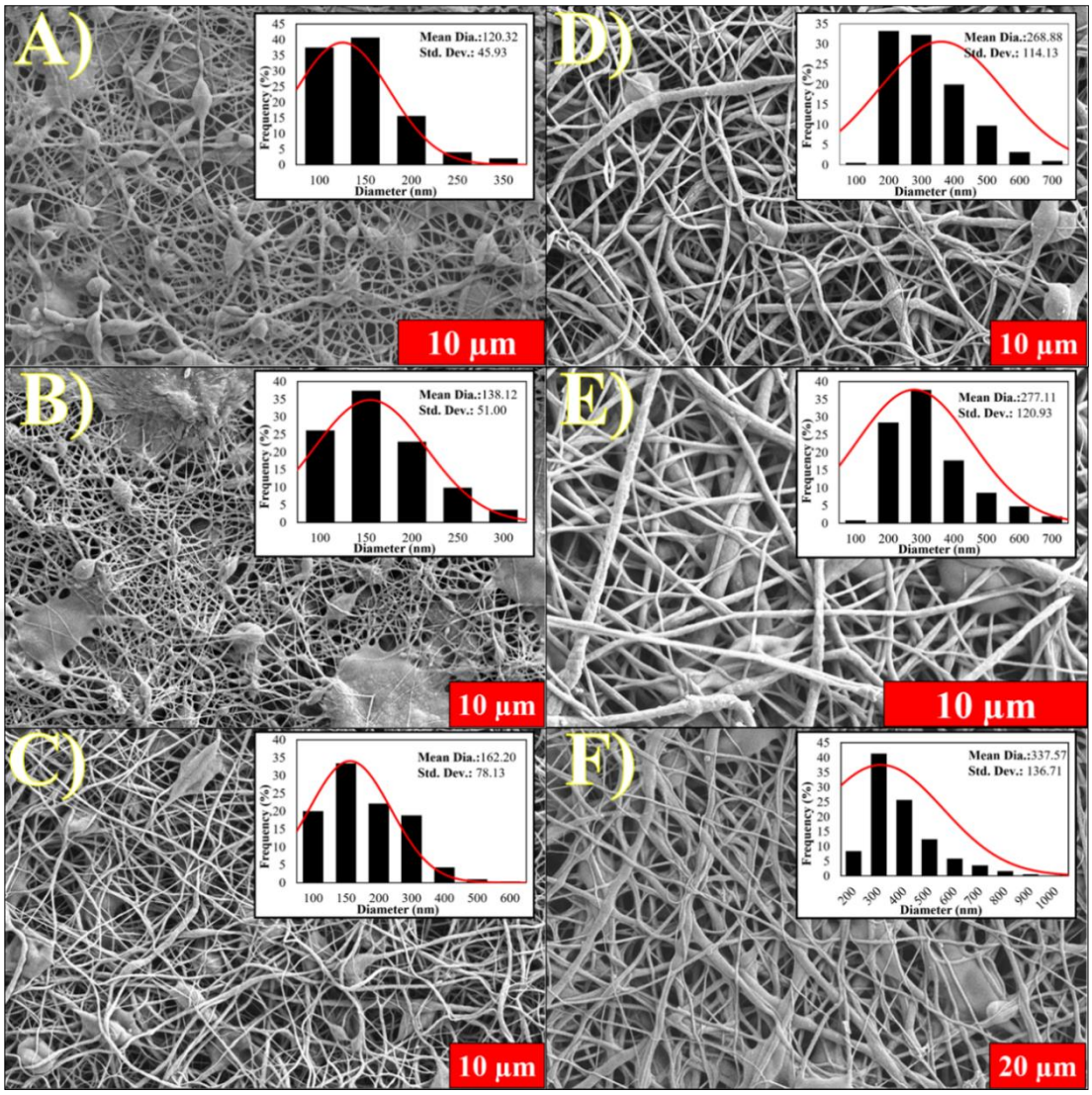


Figure 2 : SEM images and fiber diameter distribution graphs of a) HNF-5, b) HNF-7, c) HNF-9, d) HNF-11, e) HNF-13, and f) HNF-15.

3.1.2. FT-IR and DSC analyses

FT-IR analysis showed the bonds in the molecular structures of TPU and PVDF, the macromolecular conformation of PVDF chains in nanofiber form, and the presence of both polymers in HNF samples. Figure 3A shows the FT-IR spectrum of PVDF nanofiber, TPU nanofiber and HNF. In PVDF nanofiber, at 441 cm^{-1}, 509 cm^{-1}, 839 cm^{-1}, 1229 cm^{-1}, and 1273 cm^{-1} vibrational peaks prove the formation of piezoelectric γ and β crystalline phases of PVDF chains in electrospinning process [51]. In the FT-IR spectrum of TPU nanofibers, vibrational peaks at 1066 cm^{-1}, between 1133-1219 cm^{-1}, at 1529 cm^{-1}, at 1596 cm^{-1}, at 1725 cm^{-1}, and at 3326 cm^{-1} represent C-N stretching, C-O stretching, N-H deformation, C-C stretching, C=O stretching of urethane groups, and N-H stretching vibrations, respectively [52–55].

DSC analysis was performed with TA Instrument/DSC25, between -50 ˚C to 210 ˚C with 5 ˚C/min heating rate under a nitrogen atmosphere and all DSC analyzes were performed on the single or hybrid nanofibers, to determine the melting behaviors of polymers (Figure 3B). According to the literature [56], TPU has given a weak melting peak at 168 ˚C with 1.67 J/g melting enthalpy, due to its amorphous structure. The glass transition temperature (Tg) peak was also observed at 57 ˚C for TPU nanofiber. The peak at 55 ˚C in the PVDF thermogram indicates the upper glass transition temperature of the α-crystalline phase of PVDF [57] and low α-crystalline phase content with 1.18 J/g enthalpy. PVDF curve also gave the melting point at 159 ˚C with 49.78 J/g melting enthalpy. In the DSC curve of the HNF sample, all these peaks appeared almost at the same points, as expected. However, due to the decreased PVDF content in the hybrid sample, the melting enthalpy decreased to 24.11 J/g compared to the neat PVDF nanofiber sample.

FT-IR analysis was also used for the β-phase content of HNF, PVDF nanofiber, and PVDF powder. β-phase content of samples was calculated with Equation (1).

$$F(\beta) = \frac{A_{840} + A_{1274}}{\left(1.26(A_{766} + A_{976} + A_{1240})\right) + (A_{840} + A_{1274})} \quad (1)$$

where F(β) is β-phase fraction, A840, A1274, A766, A976, and A1240 are the absorption values at 840, 1274, 766, 976, and 1240 cm^{-1}. The absorption peaks at 840 and 1274 cm^{-1} are the β phase peaks, while the 766, 976, and 1240 cm^{-1} are the α phase peaks. However, the peak point can be varied for a few units because of differences in FT-IR device configurations. Therefore, the absorbance signals of β and α crystalline phases were shown in Figure 3C. The 1.26 is the ratio of β and α absorbance coefficients, which are 7.73×104 and 6.13×104 cm^2/mol, respectively [58]. β phase content of PVDF powder, PVDF nanofiber, and HNF were calculated as 28.66%, 55.64%, and 45.08%, respectively. According to the results, the electrospinning process clearly enhanced the β phase fraction in samples.

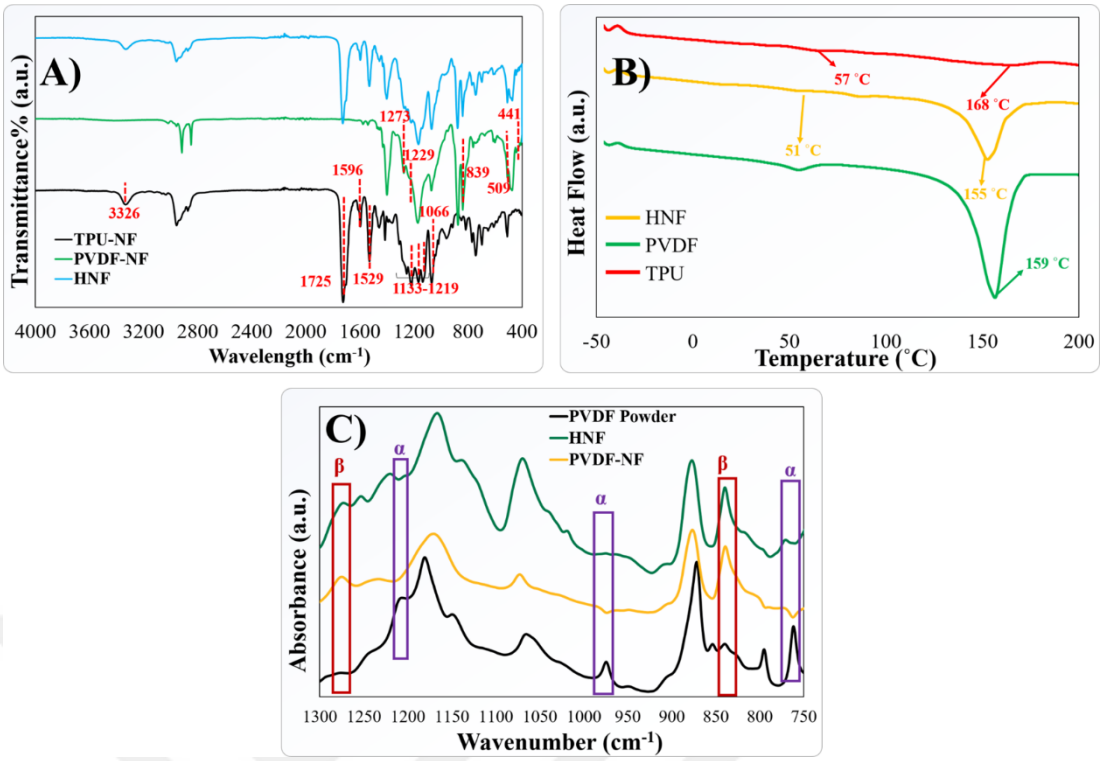


Figure 3 : A) FT-IR spectra of PVDF nanofiber, TPU nanofiber, and HNF; B) DSC curves of PVDF nanofiber, TPU nanofiber, and HNF; C) Absorption peaks of β and α crystalline phases.

3.1.3. Electro-mechanical analysis

The contribution of TPU and PVDF hybridized nanofibers in triboelectricity, which is the novelty of this study, was initially investigated using output current and voltage values of HNF and neat PVDF nanofibers with equivalent material amounts. Periodic compression stimuli with equivalent compression force were used to obtain output voltage and current values. The output voltage and current signals of PVDF and HNF-based nanogenerators are shown in Figures 4A and 4B, respectively. PVDF nanofiber-based nanogenerator had peak-to-peak voltage and current values of 0.82 V and 0.74 µA. In comparison to PVDF-based nanogenerators, HNF-based nanogenerators demonstrated approximately three times higher values of 2.32 V and 2.55 µA. Further, nanogenerators with different nanofiber morphologies were analyzed electro-mechanically to investigate their energy conversion performance. Voltage and current outputs of nanogenerators showed the nanofiber mat morphology effect on energy conversion rate. As we mentioned above, extremely high or low polymer concentrations caused impaired fiber morphology, thicker fibers and/or semi-film nanofiber mats. It was seen that poor quality nanofiber mats with poor morphological

properties, non-fibrous structure, or extremely thick fibers decrease the output signals of nanogenerators. Voltage and current density graphs of nanogenerators were given in Figure 4C-D. Low concentrated electrospun nanofiber-based nanogenerators HNG-5 and HNG-7 have shown weak output voltage and current densities (peak-to-peak) with 2050 V/m^2 and 2525 $\mu A/m^2$ and 1675 V/m^2 and 2273 $\mu A/m^2$, respectively. Voltage densities of HNG-9, HNG-11, and HNG-15 were 2300 V/m^2, 2350 V/m^2, and 2650 V/m^2. The current densities of HNG-9, HNG-11, and HNG-15 were 3737 $\mu A/m^2$, 3030 $\mu A/m^2$, and 2526 $\mu A/m^2$. As a result of electro-mechanical characterization, HNG-13 was determined as the optimum sample for the further chapter of this work. Current and voltage densities of HNG-13 were 3182 $\mu A/m^2$, 2900 V/m^2, respectively. Even though higher output values are expected from smaller fiber diameters, or higher surface area in other words, half film/half nanofiber failed morphology, as described in SEM analysis results, reduced the performance of HNG-5 and HNG-7. Furthermore, the failed morphology was corrected by increasing polymer concentration as fiber diameter increased; as a result, output voltage and current values increased. However, the rise in output performance was reversed at HNG-15 due to thicker fibers and smaller surface areas. In other words, higher concentration polymer solutions solved the film formation problem and provided the desired nanofiber formation, improving the output performance of HNGs. However, higher concentrations also caused thicker nanofibers and smaller surface area. In this regard, HNG-13 sample was the “balance point” between nanofibrous morphology and optimum nanofiber diameter.

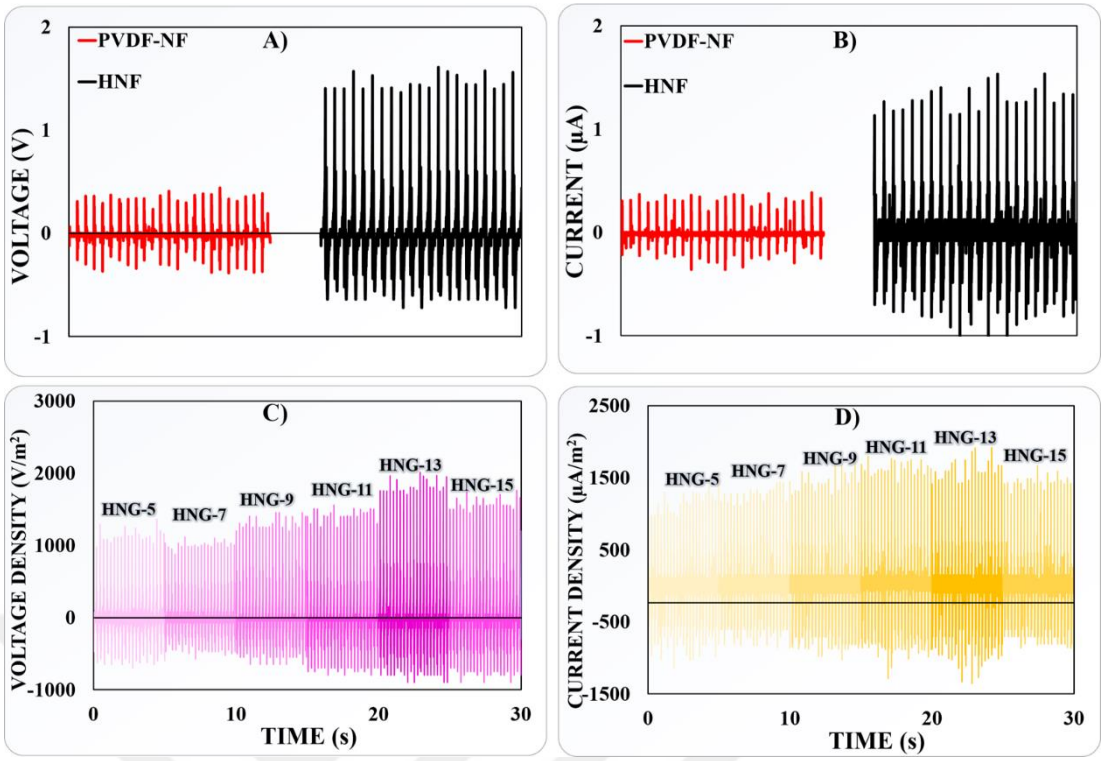


Figure 4 : a) Output voltage and b) output current comparison of PVDF-HNF; c) output voltage density and d) current density graphs of HNGs.

Here we claimed that the hybrid nanofibrous structures would generate more electrical energy thanks to increasing the contact-separation area compared to contact-separation area of film-based triboelectric devices (Figure 5) [24]. Figure 5A illustrates the piezoelectric polarization behavior of PVDF nanofibers. Nanofibers are electrically polarized as the mechanical force is applied onto fibers. Here, compression stress is delivered to the nanofibers in pressure or stretching form. On the other hand, Figure 5B is the schematic illustration of triboelectrification between TPU and PVDF nanofibers. In the initial condition, PVDF and TPU nanofibers are randomly collected and stand separated from each other. When the compress force is applied to the hybrid nanofibrous mat, two different mechanisms start to work. The first of them is piezoelectricity, which is described in Figure 5A. The second one is triboelectrification between TPU and PVDF nanofibers. Mechanical compression onto nanofibrous mat provides PVDF and TPU nanofibers contact with each other. When the compression force is removed, nanofibers get separated and nanofiber surfaces are electrically charged, according to the triboelectrification mechanism. As the result of electromechanical analysis of HNG-5 to HNG-15, increasing nanofiber density in nanofiber mat, with other words increasing contact-separation area nanofiber in the mat, clearly increased the output values of nanogenerators.

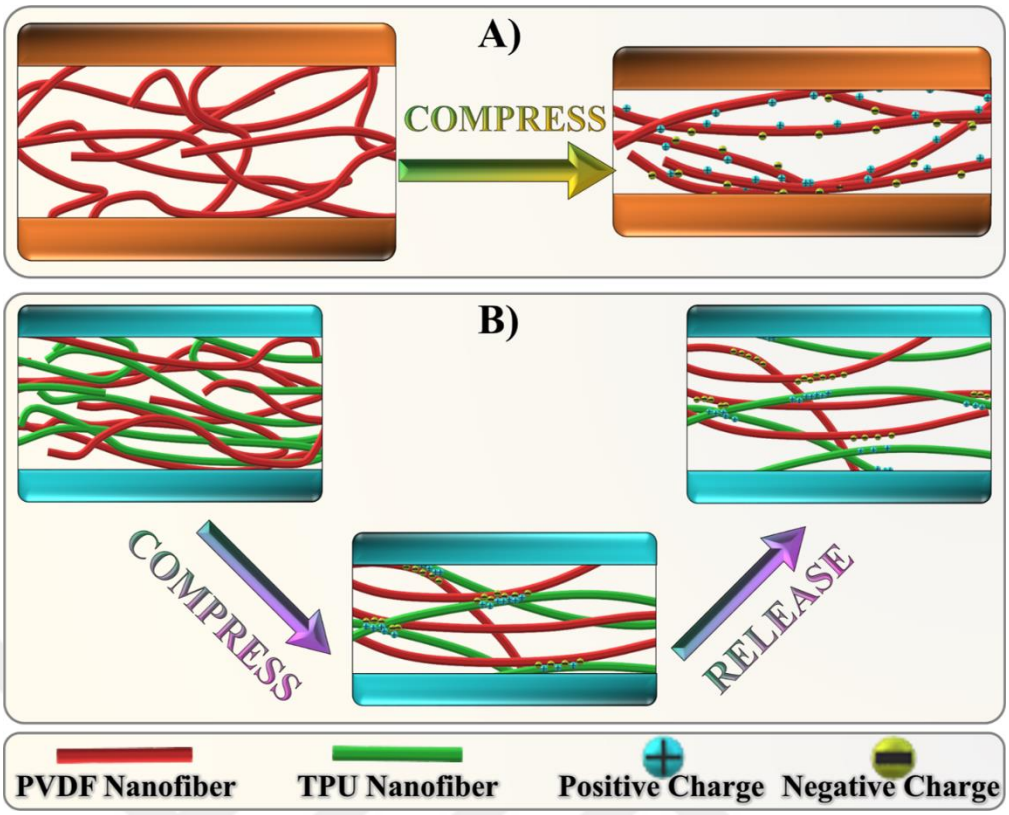


Figure 5 : Schematic illustration of a) piezoelectric polarization mechanism of PVDF nanofibers and b) triboelectrification mechanism of hybrid nanofibers.

3.2. rGO-HNF-based hybrid nanogenerators

3.2.1. FT-IR, SEM, and resistivity analysis of rGO-HNFs

rGO-HNFs were subjected to FT-IR spectrophotometric analysis and spectrums of rGO-coated nanofibers were compared with HNF without graphene. FT-IR analyses showed that the GO coating and its reduction process cannot be seen in the FT-IR spectrum clearly. GO or rGO, even carbon nanotubes, already do not give specific vibrational peaks in FT-IR spectrophotometry due to their high light absorbing nature [59,60]. Besides, intense PVDF and TPU vibrations, which were clarified in the HNF characterization part, could easily mask the weak vibrational signals of rGO sheets (Figure 6A). SEM analyses were performed on rGO-HNFs to demonstrate the rGO coating on PVDF and TPU nanofibers. It was clearly seen that the rGO sheets successfully wrapped the polymeric nanofibers (Figure 6B). rGO-coated nanofiber surfaces also provided rougher surfaces which is important for the tribo-electrification mechanism. However, the main purpose of rGO coating onto nanofiber surfaces was to assist in the conduction of tribo-electrically generated electricity.

Although this is not a common problem when the nanogenerator studies are checked, short-circuit is the major mistake in the nanogenerator fabrication process. There are two main reasons for this defect on samples; faulty electrode design in the electrode integration step, and relatively high electrical conductivity of the electricity generating layer. The electrode design and application mistakes can be minimized in fabrication step. However electrical resistivity (or conductivity) should be higher than a few hundred of MΩ as the optimum resistivity value, according to our pre-studies on nanogenerators. We clearly have seen that output-voltage and current is dramatically decreased in short-circuit defected samples due to because electric flow preferred the path with less resistance (Figure 7A-B). Although aluminum tapes and copper wires were used as electrodes and electrical contacts, electricity is generated between PVDF and/or TPU polymer chains which are not electrically conductive. Since the resistivity of polymer chains can easily block the electron flow between chain and electrode, current flow can prefer another way in high amounts of conductive-filled structures. For all these observations, the electrical resistivity of rGO-HNFs was measured by four probe method with a KEITHLEY 6517B high resistivity-meter and a KEITHLEY 8009 text fixture. Electrical resistivity measurements have shown that the resistivity was decreased by the increasing rGO amount in HNFs (Figure 7C).

As for the HNF samples, the β phase fraction of rGO-HNF samples was calculated with Equation (1). β phase content results of rGO-HNF samples were given in Table 1. In fact, a crystallization agent effect cannot be expected from GO or rGO for rGO-HNFs because of rGO is not doped into the nanofibers. rGO flakes get in between PVDF and TPU nanofibers and GO spray is performed after the solidification of polymers. Therefore, samples could not show a dramatic enhancement or reduction in β phase content. Although the absorbent behavior of carbon-based materials caused a small drop, maximum of the reduction was about 2% for rGO-HNF-008.

Table 1 : Beta phase contents of rGO-HNFs.

Sample	β phase Content (%)
rGO-HNF-000	45.08
rGO-HNF-008	42.42
rGO-HNF-024	43.46
rGO-HNF-040	43.48
rGO-HNF-056	43.91
rGO-HNF-072	43.45

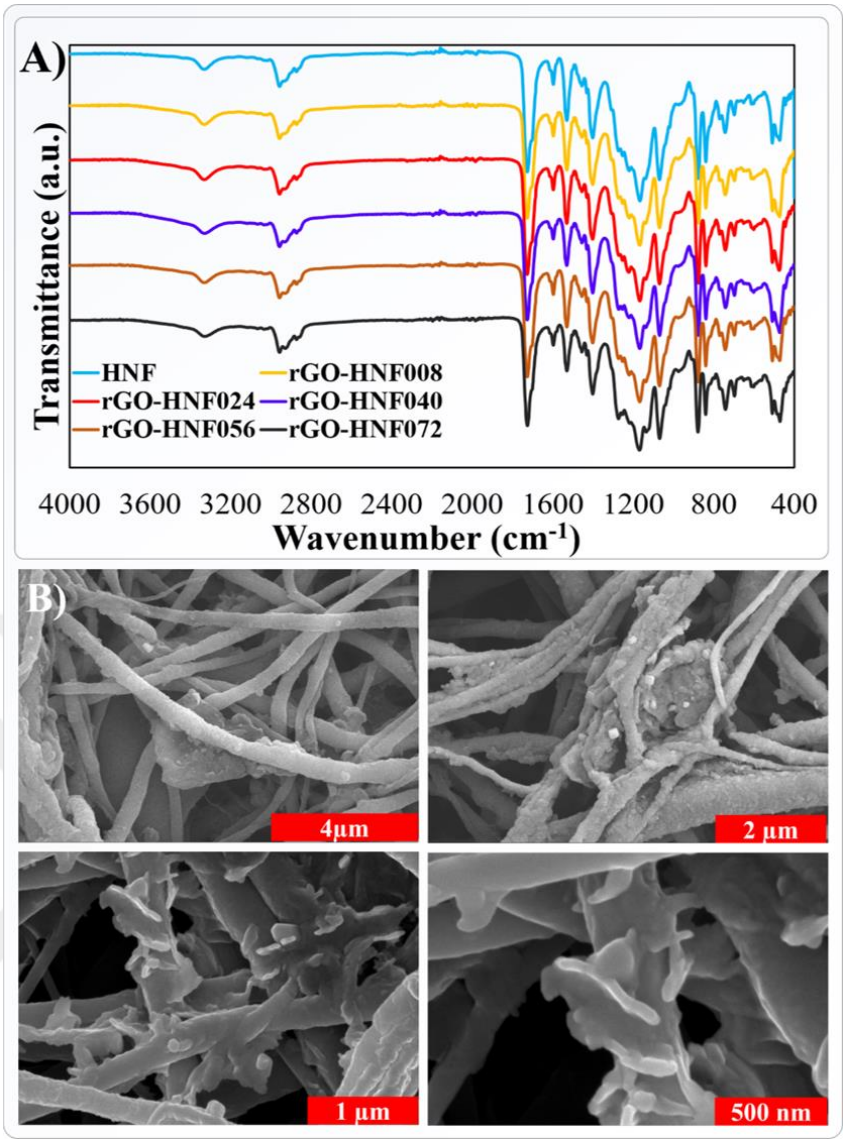


Figure 6 : a) FT-IR spectra of rGO-HNFs and b) SEM images of rGO-HNF-072.

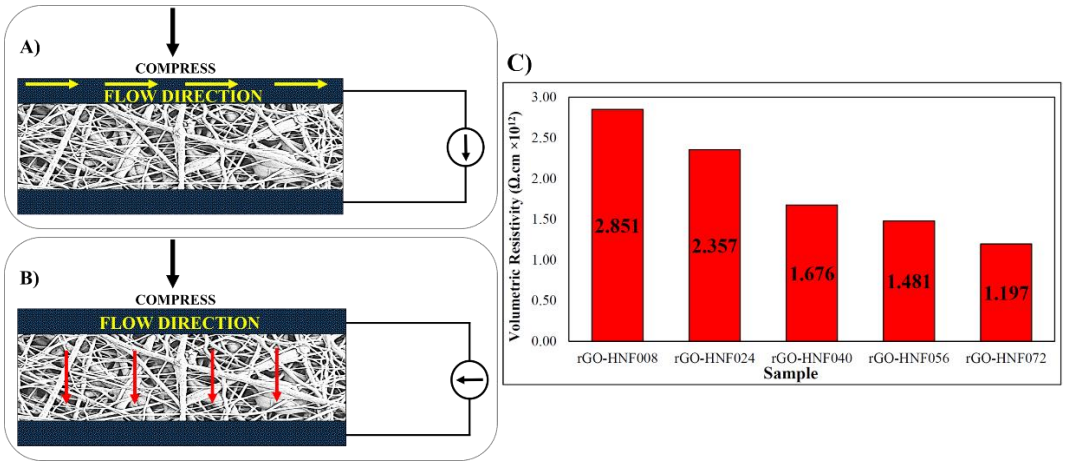


Figure 1 : Schematic illustration of the flow behavior of A) High resistant HNF-based nanogenerator, B) Low resistant HNF-based nanogenerator and C) Results of electrical resistivity measurements

3.2.2. Electromechanical analysis of rGO-HNF-based HNGs

rGO-HNF-based nanogenerators were fabricated and characterized with the same method and test setup. Voltage density values from HNG-008 to HNG-072 were 2475 V/m^2, 3100 V/m^2, 3600 V/m^2, 4600 V/m^2, and 5350 V/m^2, respectively. On the other hand, current densities for the same nanogenerators were 3485 µA/m^2, 4040 µA/m^2, 4141 µA/m^2, 4848 µA/m^2, and 5454 µA/m^2, respectively. According to this result, HNG-072 has been determined as most efficient nanogenerator. Considering the voltage and current density values, rGO-HNF-based devices have shown dramatic output values compared to HNF without rGO-based nanogenerators (Figure 8A-B). The nanogenerators have shown the rGO effect clearly as the result of the electromechanical analysis. Both voltage and current density were proportionally increased with increasing rGO amount in nanofibrous structure (Figure 8C). According to electromechanical and electrical resistivity tests, rGO addition among the nanofibers formed the pathways to carry the charge to the top and bottom electrodes (Figure 8D). A signal stability test was performed for 5000 seconds and given in Figure 9. According to the signal stability test, proposed HNF-based compact nanogenerator model is successful in fatigue resistance for first 2000 seconds.

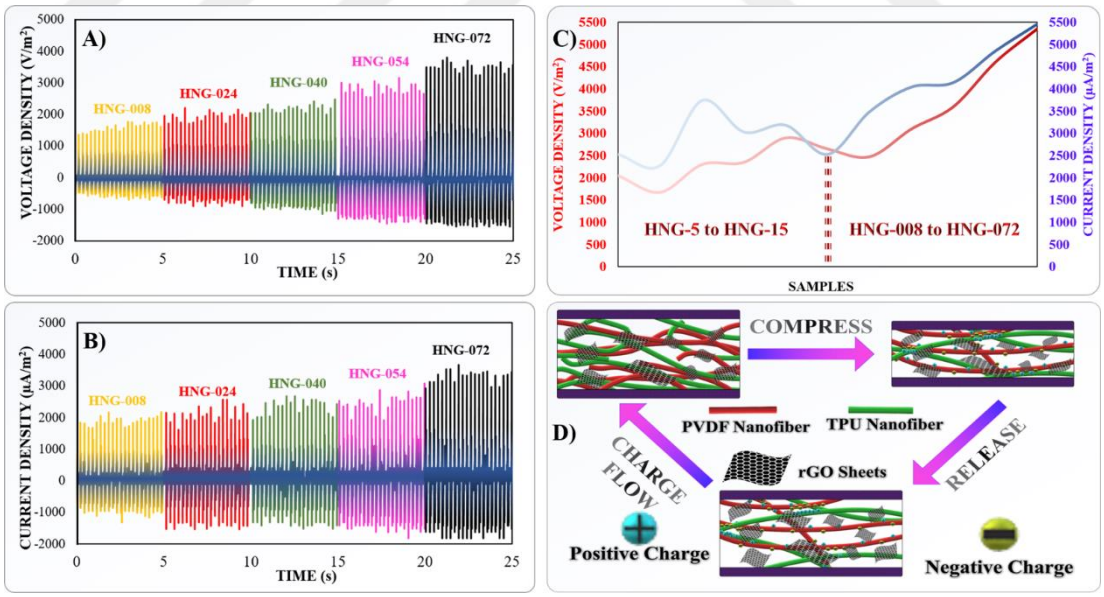


Figure 8 : a) Output voltage and b) current density graphs of rGO-HNF-based nanogenerators, c) effect of fiber morphology and rGO addition on voltage density and current density and d) energy conversion mechanism of the hybrid nanofibrous mat.

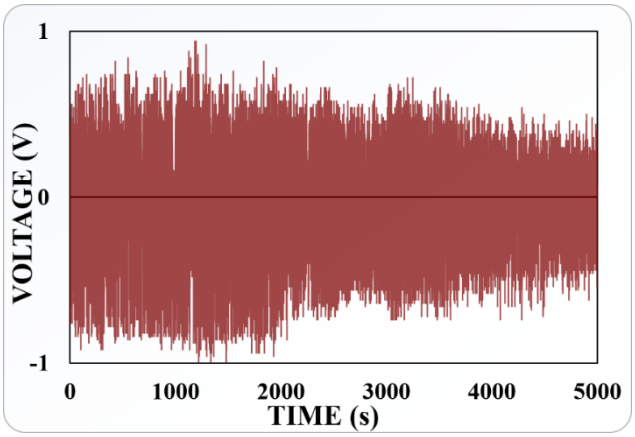


Figure 9 : Signal stability of HNF-072 under constant compression force for 5000 s.

The output signals of nanogenerators can be demonstrated by the measurement methods used in this study, or they can be used as an electrical energy source for different systems. In this study, we have used a circuit which consists of 119 serially connected green LEDs to demonstrate the usefulness of our "master device", HNG-072. Electrical contacts of the nanogenerator connected to a full bridge rectifier circuit for AC-DC transformation and rectified current lighted up most of 119 LEDs by hand tapping (Figure 10A-B). We also observed that when the analyst touched to the LED circuit, LEDs lighted up brighter (Figure 10C). Moreover, to demonstrate the charging capability of nanogenerators, we used a commercial capacitor (4.7 µF, 25 V) and the periodical compress test machine (Figure 10 D). The voltage value of the capacitor reached 0.9 V in 10 seconds and the charge was discharged in 25 seconds (Figure 10E).

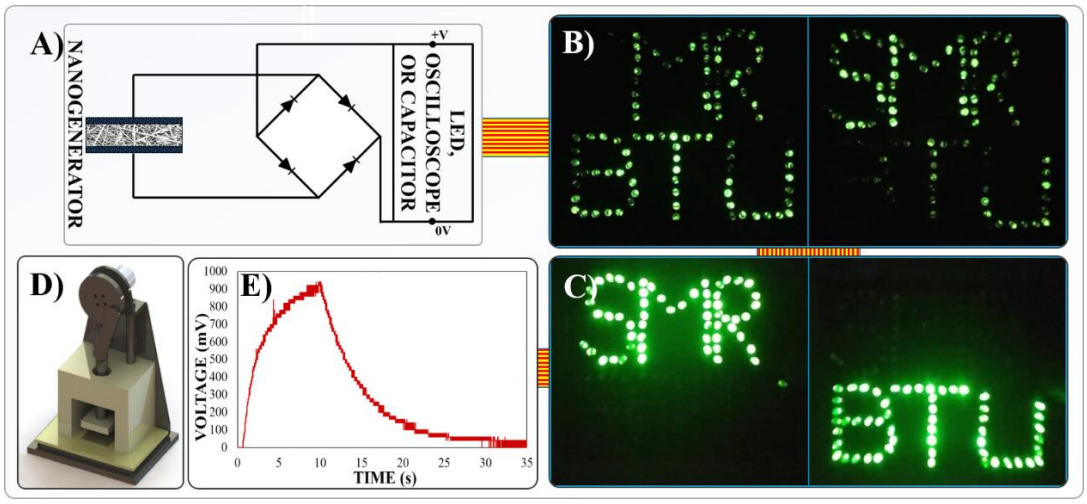


Figure 10 : A) Schematic illustration of the full bridge rectifier, B) Emitting light by hand tapping of 119 LEDs arranged to write SMR (abbreviation of SMART MATERIALS RESEARCH GROUP) and BTU (abbreviation of BURSA TECHNICAL UNIVERSITY), C) Brighter lighting led by touching LED circuit with hand, D) Periodic compress device, E) Charge-discharge curve of the commercial capacitor with HNG-072.

A comparison table and graph of voltage, current, and power density values were given in Figure 11 between this work and the other novel approaches to the hybrid nanogenerator concept. According to comparison, it is clearly seen that hybrid nanofiber mats and conductive particle addition between nanofibers boosted the output values. So that rGO doped HNG devices showed high output current values, which is one of two important points for output power, compared to other works even without any perovskite or wurtzite crystal doping. However, though the output current value is acceptable, voltage density was not high enough compared to other studies. The main reason for low output voltage density values is the all-organic (without perovskite or wurtzite with other words) structure of HNFs. The other reason was the selection of TPU as counter material to PVDF. TPU was preferred for the compatibility of these nanogenerators to textile applications thanks to its elastomeric behavior and low cost. Similarly, the non-inorganic configuration of nanofibers was preferred to obtain textile-compatible resulting mats.

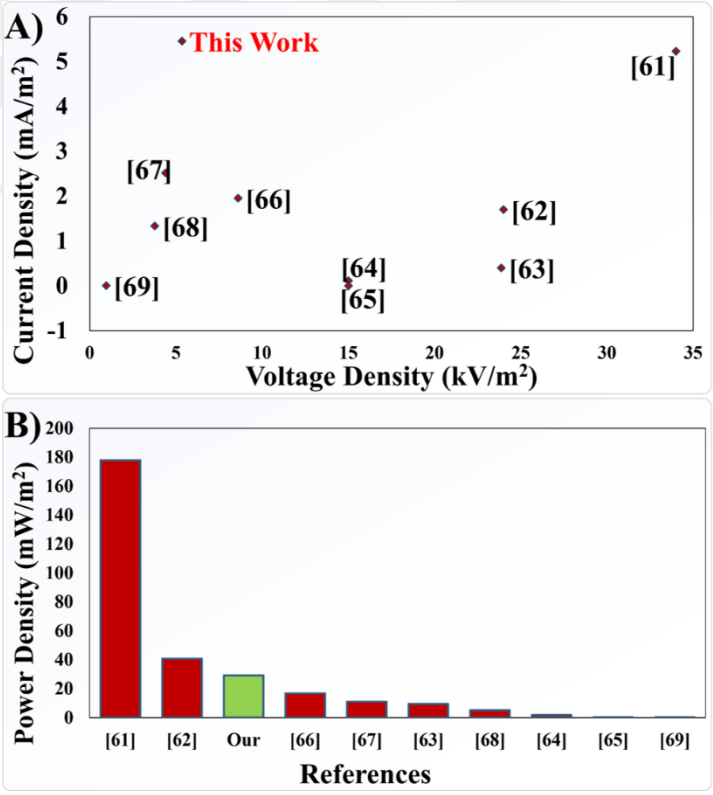


Figure 11 : a) Voltage density and current density, and b) power density comparisons of this work and novel PVDF nanofiber based hybrid nanogenerators studies.

4. Conclusion

We presented a unique hybridization approach for triboelectric-piezoelectric hybrid nanogenerators in this paper. This innovative nano-scaled hybridization using the dual and triple spinning methods was made possible by the electrospinning process. For energy scavenging, a piezoelectric and a non-piezoelectric polymer were utilized. In the first stage, we investigated the effect of fiber morphology on nanogenerator outputs. Thinner fibers outperformed bulkier fibers due to a more successfully interwoven structure and clear fiber shape. However, conduction of generated energy in volumetrically central threads constituted an issue in nanofiber-based nanogenerators, particularly in thick nanofiber mats. Later, graphene oxide was employed to provide a channel for electrical flow from the nanofiber mat's center regions to the top and bottom electrodes. To put it another way, two polymers and a GO dispersion were fed into the electrospinning apparatus at the same time, and the GO was chemically reduced to improve electrical conductivity. As a consequence, GO addition at 0.72% by weight in the nanofibrous structure enhanced the output voltage by 71.4% and the output current by 84.5%. Furthermore, the proposed hybridization approach lends itself to further development with other polymer and additive combinations for smart wearable electronics.

Acknowledgment

Funding: This study was supported by Turkish Scientific and Technical Research Council, TUBITAK, project no: 219M103.

References

[1] **Zhang, Q., Welch, J., Park, H., Wu, C. Y., Sigmund, W., Marijnissen, J. C. M.** (2010). Improvement in nanofiber filtration by multiple thin layers of nanofiber mats. *Journal of Aerosol Science, 41,* 230–236. http://doi:10.1016/J.JAEROSCI.2009.10.001.

[2] **Jin Kim, M., Kim, J.-H., Yi, G., Lim, S.-H., Sun Hong, Y., June Chung, D.** (2008). In vitro and in vivo Application of PLGA Nanofiber for Artificial Blood Vessel. *Macromolecular Research, 16,* 345–352.

[3] **Canbolat, M. F., Celebioglu, A., Uyar, T.** (2014). Drug delivery system based on cyclodextrin-naproxen inclusion complex incorporated in electrospun polycaprolactone nanofibers. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 115,* 15–21. http://doi:10.1016/J.COLSURFB.2013.11.021.

[4] **Uppal, R., Ramaswamy, G. N., Arnold, C., Goodband, R., Wang, Y.** (2011). Hyaluronic acid nanofiber wound dressing—production,

characterization, and in vivo behavior. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 97B,* 20–29. http://doi:10.1002/JBM.B.31776.

[5] **Zhang, W. & Pintauro, P. N.** (2011). High-Performance Nanofiber Fuel Cell Electrodes. *ChemSusChem, 4,* 1753–1757. http://doi:10.1002/CSSC.201100245.

[6] **Azwar, E., Wan Mahari, W. A., Chuah, J. H., Vo, D. V. N., Ma, N. L., Lam, W. H., Lam, S. S.** (2018). Transformation of biomass into carbon nanofiber for supercapacitor application – A review. International *Journal of Hydrogen Energy, 43,* 20811–20821. http://doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.09.111.

[7] **Huang, T., Lu, M., Yu, H., Zhang, Q., Wang, H., Zhu, M.** (2015). Enhanced Power Output of a Triboelectric Nanogenerator Composed of Electrospun Nanofiber Mats Doped with Graphene Oxide. *Scientific Reports 2015 5:1, 5,* 1–8. http://doi:10.1038/srep13942.

[8] **Lin, M. F., Xiong, J., Wang, J., Parida, K., Lee, P. S.** (2018). Core-shell nanofiber mats for tactile pressure sensor and nanogenerator applications. *Nano Energy, 44,* 248–255. http://doi:10.1016/J.NANOEN.2017.12.004.

[9] **Zhang, B., Kang, F., Tarascon, J. M., Kim, J. K.** (2016). Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Progress in Materials Science, 76,* 319–380. http://doi:10.1016/J.PMATSCI.2015.08.002.

[10] **Almetwally, A. A., El-Sakhawy, M., Elshakankery, M. H., Kasem, M. H.** (2017). Technology of nano-fibers: Production techniques and properties - Critical review. *Journal of the Textile Association, 78,* 5–14.

[11] **Sarkar, K., Gomez, C., Zambrano, S., Ramirez, M., De Hoyos, E., Vasquez, H., Lozano, K.** (2010) Electrospinning to ForcespinningTM. *Materials Today, 13,* 12–14. http://doi:10.1016/S1369-7021(10)70199-1.

[12] **Altın, Y. & Bedeloğlu, A.** (2020). Polyacrylonitrile Nanofiber Optimization as Precursor of Carbon Nanofibers for Supercapacitors. *Journal of Innovative Science and Engineering (JISE), 4,* 69–83. http://doi:10.38088/jise.726792.

[13] **Rasouli, R., Barhoum, A., Bechelany, M., Dufresne, A.** (2019). Nanofibers for Biomedical and Healthcare Applications. Macromolecular Bioscience, 19, 1–27. http://doi:10.1002/mabi.201800256.

[14] **Altin, Y. & Celik Bedeloglu, A**. (2021). Polyacrylonitrile/polyvinyl alcohol-based porous carbon nanofiber electrodes for supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research, 45,* 16497–16510. http://doi:10.1002/er.6896.

[15] **Mercante, L. A., Andre, R. S., Mattoso, L. H. C., Correa, D. S.** (2019). Electrospun Ceramic Nanofibers and Hybrid-Nanofiber Composites for Gas Sensing. *ACS Applied Nano Materials, 2,* 4026–4042. http://doi:10.1021/acsanm.9b01176.

[16] **Wang, Z. L.** (2020). On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations. *Nano Energy, 68,* 104272. http://doi:10.1016/j.nanoen.2019.104272.

[17] **Wang, M., Wang, B., Huang, F., Lin, Z.** (2019). Enabling PIEZOpotential in PIEZOelectric Semiconductors for Enhanced Catalytic Activities. *Angewandte Chemie - International Edition, 58,* 7526–7536. http://doi:10.1002/anie.201811709.

[18] **Wang, Z. L., Jiang, T., Xu, L.** (2017). Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks. *Nano Energy, 39,* 9–23. http://doi:10.1016/j.nanoen.2017.06.035.

[19] **Huang, L., Lin, S., Xu, Z., Zhou, H., Duan, J., Hu, B., Zhou, J.** (2020). Fiber-Based Energy Conversion Devices for Human-Body Energy Harvesting. *Advanced Materials, 32*.

[20] **Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A.** (2018). Recent Trends in Flexible Nanogenerators: A review. *Material Science Research India, 15,* 114–130. http://doi:10.13005/msri/150202.

[21] **Abir, S. S. H., Sadaf, M. U. K., Saha, S. K., Touhami, A., Lozano, K., Uddin, M. J.** (2021). Nanofiber-Based Substrate for a Triboelectric Nanogenerator: High-Performance Flexible Energy Fiber Mats. *ACS Applied Materials and Interfaces, 13,* 60401–60412. http://doi:10.1021/acsami.1c17964.

[22] **Li, C., Cao, R., Zhang, X.** (2018) Breathable materials for triboelectric effect-based wearable electronics. *Applied Sciences (Switzerland), 8.* http://doi:10.3390/app8122485.

[23] **Xiong, J., Luo, H., Gao, D., Zhou, X., Cui, P., Thangavel, G., Parida, K., Lee, P. S.** (2019). Self-restoring, waterproof, tunable microstructural shape memory triboelectric nanogenerator for self-powered water temperature sensor. *Nano Energy, 61,* 584–593. http://doi:10.1016/j.nanoen.2019.04.089.

[24] **Kim, Y., Wu, X., Oh, J. H.** (2020). Fabrication of triboelectric nanogenerators based on electrospun polyimide nanofibers membrane. *Scientific Reports, 10,* 1–9. http://doi:10.1038/s41598-020-59546-7.

[25] **Salimi, A. & Yousefi, A. A.** (2004). Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF solution-cast films. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 42,* 3487–3495. http://doi:10.1002/polb.20223.

[26] **Chang, J., Dommer, M., Chang, C., Lin, L.** (2012). Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications. *Nano Energy, 1,* 356–371. http://doi:10.1016/j.nanoen.2012.02.003.

[27] **Kalimuldina, G., Turdakyn, N., Abay, I., Medeubayev, A., Nurpeissova, A., Adair, D., Bakenov, Z.** (2020). A review of piezoelectric pvdf film by electrospinning and its applications. *Sensors (Switzerland), 20,* 1–42. http://doi:10.3390/s20185214.

[28] **Ünsal, Ö. F., Altın, Y., Çelik Bedeloğlu, A**. (2020). Poly (vinylidene fluoride) nanofiber-based piezoelectric nanogenerators using reduced graphene

oxide/polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, *137*, 1–14. http://doi:10.1002/app.48517.

[29] **Kim, M. K., Kim, M. S., Kwon, H. B., Jo, S. E., Kim, Y. J.** (2017). Wearable triboelectric nanogenerator using a plasma-etched PDMS-CNT composite for a physical activity sensor. *RSC Advances*, *7*, 48368–48373. http://doi:10.1039/c7ra07623a.

[30] **Kim, S., Gupta, M. K., Lee, K. Y., Sohn, A., Kim, T. Y., Shin, K. S., Kim, D., Kim, S. K., Lee, K. H., Shin, H. J., Kim, D. W., Kim, S. W.** (2014). Transparent flexible graphene triboelectric nanogenerators. *Advanced Materials*, *26*, 3918–3925. http://doi:10.1002/adma.201400172.

[31] **Kim, W. G., Kim, D., Jeon, S. B., Park, S. J., Tcho, I. W., Jin, I. K., Han, J. K., Choi, Y. K.** (2018). Multidirection and Multiamplitude Triboelectric Nanogenerator Composed of Porous Conductive Polymer with Prolonged Time of Current Generation. *Advanced Energy Materials*, *8*, 1–8. http://doi:10.1002/aenm.201800654.

[32] **Chen, B. D., Tang, W., Zhang, C., Xu, L., Zhu, L. P., Yang, L. J., He, C., Chen, J., Liu, L., Zhou, T., Wang, Z. L.** (2018). Au nanocomposite enhanced electret film for triboelectric nanogenerator. *Nano Research*, *11*, 3096–3105. http://doi:10.1007/s12274-017-1716-y.

[33] **Singh, H. H., Singh, S., Khare, N.** (2018). Enhanced β-phase in PVDF polymer nanocomposite and its application for nanogenerator. *Polymers for Advanced Technologies*, *29*, 143–150. http://doi:10.1002/pat.4096.

[34] **Chen, X., Parida, K., Wang, J., Xiong, J., Lin, M. F., Shao, J., Lee, P. S**. (2017). A Stretchable and Transparent Nanocomposite Nanogenerator for Self-Powered Physiological Monitoring. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *9*, 42200–42209. http://doi:10.1021/acsami.7b13767.

[35] **Li, H., Su, L., Kuang, S., Fan, Y., Wu, Y., Wang, Z. L., Zhu, G.** (2017). Multilayered flexible nanocomposite for hybrid nanogenerator enabled by conjunction of piezoelectricity and triboelectricity. *Nano Research*, *10*, 785–793. http://doi:10.1007/s12274-016-1331-3.

[36] **Godwinraj, D. & George, S. C.** (2021). Recent advancement in TENG polymer structures and energy efficient charge control circuits. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, *4*, 1–8. http://doi:10.1016/j.aiepr.2020.12.003.

[37] **Wang, Z. L.** (2014). Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors - Principles, problems and perspectives. *Faraday Discussions*, *176*, 447–458. http://doi:10.1039/c4fd00159a.

[38] **Choi, D., Lee, S., Park, S. M., Cho, H., Hwang, W., Kim, D. S.** (2015). Energy harvesting model of moving water inside a tubular system and its application of a stick-type compact triboelectric nanogenerator. *Nano Research*, *8*, 2481–2491. http://doi:10.1007/s12274-015-0756-4.

[39] **Khan, A. A., Mahmud, A., Ban, D.** (2019). Evolution from single to hybrid nanogenerator: A contemporary review on multimode energy harvesting for self-powered electronics. *IEEE Transactions on*

Nanotechnology, *18*, 21–36. http://doi:10.1109/TNANO.2018.2876824.

[40] **Chowdhury, A. R., Abdullah, A. M., Hussain, I., Lopez, J., Cantu, D., Gupta, S. K., Mao, Y., Danti, S., Uddin, M. J.** (2019). Lithium doped zinc oxide based flexible piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator. *Nano Energy*, *61*, 327–336. http://doi:10.1016/j.nanoen.2019.04.085.

[41] **Jung, W. S., Kang, M. G., Moon, H. G., Baek, S. H., Yoon, S. J., Wang, Z. L., Kim, S. W., Kang, C. Y.** (2015). High Output Piezo/Triboelectric Hybrid Generator. *Scientific Reports*, *5*, 1–6. http://doi:10.1038/srep09309.

[42] **Zhu, J., Hou, X., Niu, X., Guo, X., Zhang, J., He, J., Guo, T., Chou, X., Xue, C., Zhang, W.** (2017). The d-arched piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerator as a self-powered vibration sensor. *Sensors and Actuators, A: Physical*, *263*, 317–325. http://doi:10.1016/j.sna.2017.06.012.

[43] **Li, Z., Saadatnia, Z., Yang, Z., Naguib, H.** (2018). A hybrid piezoelectric-triboelectric generator for low-frequency and broad-bandwidth energy harvesting. *Energy Conversion and Management*, *174*, 188–197. http://doi:10.1016/j.enconman.2018.08.018.

[44] **Jiang, Q., Wu, C., Wang, Z., Wang, A. C., He, J. H., Wang, Z. L., Alshareef, H. N.** (2018). MXene electrochemical microsupercapacitor integrated with triboelectric nanogenerator as a wearable self-charging power unit. *Nano Energy*, *45*, 266–272. http://doi:10.1016/j.nanoen.2018.01.004.

[45] **Ramaswamy, S. H., Shimizu, J., Chen, W., Kondo, R., Choi, J.** (2019). Investigation of diamond-like carbon films as a promising dielectric material for triboelectric nanogenerator. *Nano Energy*, *60*, 875–885. http://doi:10.1016/j.nanoen.2019.03.095.

[46] **Rahman, M. T., Salauddin, M., Maharjan, P., Rasel, M. S., Cho, H., Park, J. Y.** (2019). Natural wind-driven ultra-compact and highly efficient hybridized nanogenerator for self-sustained wireless environmental monitoring system. *Nano Energy*, *57*, 256–268. http://doi:10.1016/j.nanoen.2018.12.052.

[47] **Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M.** (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, *4*, 4806–4814. http://doi:10.1021/nn1006368.

[48] **Costa, L. M. M., Bretas, R. E. S., Gregorio, R.** (2010). Effect of Solution Concentration on the Electrospray/Electrospinning Transition and on the Crystalline Phase of PVDF. *Materials Sciences and Applications*, *01*, 247–252. http://doi:10.4236/msa.2010.14036.

[49] **Koski, A., Yim, K., Shivkumar, S.** (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters*, *58*, 493–497. http://doi:10.1016/S0167-577X(03)00532-9.

[50] **Yang, Z., Peng, H., Wang, W., Liu, T.** (2010). Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites.

Journal of Applied Polymer Science, 116, 2658–2667. http://doi:10.1002/app.

[51] **Roy, K. &Mandal, D.** (2018). CdS decorated rGO containing PVDF electrospun fiber based piezoelectric nanogenerator for mechanical energy harvesting application. *AIP Conference Proceedings, 1942*, 1–5. http://doi:10.1063/1.5028756.

[52**] Kahraman, M. V.** (2016). Improved Thermal Stability and Wettability Behavior of Thermoplastic Polyurethane / Barium Metaborate Composites. *Materials Research, 19,* 434-439.

[53] **Ibrahim, S., Ahmad, A., Mohamed, N. S.** (2015). Characterization of novel castor oil-based polyurethane polymer electrolytes. *Polymers, 7,* 747–759. http://doi:10.3390/polym7040747.

[54] **Martínez, F. J., Canales, M., Alcalá, N., Jiménez, M. A., Yahiaoui, M., Ural, A. G., Paris, J. Y., Delbé, K., Denape, J.** (2014). Analysis of wear mechanism in TPU-steel contact pair by means of long stroke tribometer tests. *In LubMat'12.*

[55] **Aydin, A., Demirci, F., Orhan, M., Kocer, H. B.** (2019) Preparation of breathable polyurethane membranes with quaternary ammonium salt diols providing durable antibacterial property. *Journal of Applied Polymer Science, 136,* 1–8. http://doi:10.1002/app.47133.

[56] **Yuan, S., Bai, J., Chua, C. K., Zhou, K., Wei, J.** (2016). Characterization of Creeping and Shape Memory Effect in Laser Sintered Thermoplastic Polyurethane. *Journal of Computing and Information Science in Engineering, 16,* 3–7. http://doi:10.1115/1.4034032.

[57] **Merlini, C., Barra, G. M. O., Medeiros Araujo, T., Pegoretti, A.** (2014). Electrically pressure sensitive poly (vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. *RSC Advances, 4,* 15749–15758. http://doi:10.1039/c4ra01058b.

[58] **Samadi, A., Hosseini, S. M., Mohseni, M.** (2018). Investigation of the electromagnetic microwaves absorption and piezoelectric properties of electrospun Fe3O4-GO/PVDF hybrid nanocomposites. *Organic Electronics, 59, 149*–155. http://doi:10.1016/j.orgel.2018.04.037.

[59] **Ünsal, Ö. F., Altın, Y., Bedeloğlu, A.** (2020). Polianilin İle Fonksiyonelleştirilmiş Karbon Nanotüp/PDMS Nanokompozitlerin Dielektrik Özellikleri. *Uludağ University Journal of the Faculty of Engineering, 25*, 861–874. http://doi:10.17482/uumfd.730521.

[60] **Altin, Y., Unsal, O. F., Bedeloglu, A. C.** (2021). Fabrication and characterization of polyaniline functionalized graphene nanosheets (GNSs)/polydimethylsiloxane (PDMS) nanocomposite films. *Polymers and Polymer Composites, 29*, 741-752. http://doi:10.1177/09673911211023941.

EK C

THREE-DIMENSIONAL PIEZOELECTRIC-TRIBOELECTRIC HYBRID NANOGENERATORS FOR MECHANICAL ENERGY HARVESTING

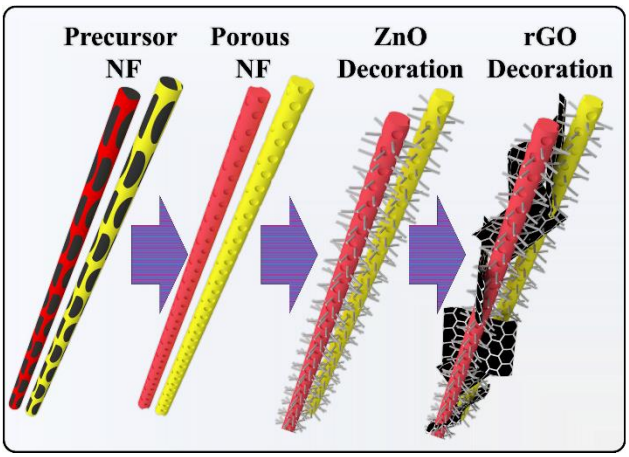
Ömer Faruk ÜNSAL & Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU*

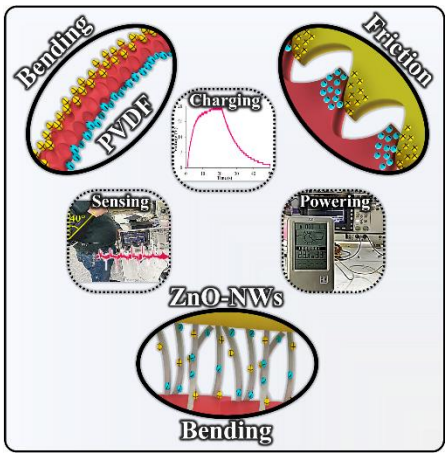
Abstract

This study presents experimental results on the production, characterization, and applications of three-dimensionally designed piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerators. The hybrid nanofiber mats (HNF) were manufactured using poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and thermoplastic polyurethane (TPU) as the piezoelectric and triboelectric counter materials, respectively by simultaneous electrospinning process. Surface-engineering agents such as poly(vinylpyrrolidone) (PVP), reduced graphene oxide nanoplates (rGO-NPs), and zinc oxide nanowires (ZnO-NWs) were utilized in three-dimensional decoration stages. The nanofiber surfaces were roughened using the sacrifice method, followed by the application of electrospraying and hydrothermal growth techniques to decorate the nanofibers with rGO-NPs and ZnO-NWs, thereby enhancing the device. The resulting hybrid nanogenerators were subjected to periodic compression as applied force, resulting in a 75.0% increase in voltage density and a 169.23% increase in current density compared to the neat hybrid nanogenerator, thanks to the surface roughening treatment. Furthermore, the decorations of rGO-NPs and ZnO-NWs on the nanofibers contributed to a 271.80% increase in voltage density and a 230.77% increase in current density, reaching values of 2.35 kV/m^2 and 3.40 mA/m^2, respectively. The nanogenerators were also tested in various applications, including energy storage, device powering, and textile sensors, to demonstrate their practicality.

Keywords: Nanogenerators, hybrid nanogenerator, surface engineering, energy harvesting, piezoelectric, triboelectric.

GRAPHICAL ABSTRACT





1. Introduction

Surface engineering involves the manipulation of the chemical and/or physical properties of a material's surface. This can be achieved through a wide range of techniques, such as abrasion, coating, chemical treatment, and heat treatment, to obtain a surface with desired chemical and physical properties. Surface engineering and design are becoming increasingly important fields of materials science due to the use of advanced and functional nanomaterials [1]. Surface manipulation can be accomplished through two principles: morphology control and chemical composition [2].

The advancements in the synthesis and characterization of nanomaterials have led to significant developments in the field of energy materials. One such example is the use of supercapacitors as popular energy storage devices over the past few decades, which require high specific surface area electrodes to improve charge density [3]. Various types of porous electrode materials have been heavily studied in the literature. Additionally, surface morphology design at the nanoscale has emerged as a new approach for improving energy materials [4].

Nanogenerators are promising energy-harvesting devices that use piezoelectric, triboelectric, and pyroelectric principles [5]. Lightweight, easy to manufacture, and wearable features make nanogenerators remarkable in last decade for wearable electronics and self-powered systems [6]. While materials selection was the most determinative factor for the electromechanical performance of nanogenerators in the beginning of their history, nano-design and surface engineering techniques have become increasingly important among researchers [7]. Nanomaterials with different geometries (e.g., nanorod, nanowire, and nanoflower) [8,9], hierarchical structures

[10–12], and materials with added or removed structures [13,14] are successful energy-generating materials according to literature. Materials selection is the most important factor for nanogenerator output values. While piezoelectricity and pyroelectricity principles are directly related to the crystal structure (or macromolecule conformation) of the material [15], the triboelectric output magnitude of a nanogenerator system is dependent on surface charge density [16]. Improving nanogenerator output through materials selection with novelty is impossible unless a novel material is developed. However, intensive property modification methods by emerging novel materials require advanced synthesis facilities. Tuning the extensive properties of available materials, such as specific surface area, particle size and geometry, surface roughness, and porosity, is a simpler, cheaper, and faster process for improving energy harvesting performance.

On the other hand, energy conversion principles such as piezoelectricity, triboelectricity, thermoelectricity, etc. can be combined in a nanogenerator to enhance output performance of nanogenerator [17]. One of the popular hybridization trend for energy harvesting devices is photovoltaic/piezoelectric hybrid devices thanks to partially or completely high piezoelectric properties of photovoltaic materials such as perovskites [18–20]. However, piezoelectric-triboelectric hybridization on nanogenerators is very common method to enhance magnitude of output signals due to similarity on working mechanisms of piezoelectric and triboelectric mechanisms, and easier/cheaper manufacturing process [21–23]. The hybridization of piezoelectric and triboelectric principles in a nanogenerator can be achieved by selecting a piezoelectric material for one of the two dielectric layers in the triboelectric device. When a force is applied to the piezoelectric triboelectric hybrid nanogenerator, the piezoelectric layer generates dipoles. The presence of these dipoles triggers enhanced electrostatic interaction between the piezoelectric and dielectric layers, compared to non-piezoelectric materials [24].

Nanofibers are a promising nanomaterial that has been widely studied in drug delivery systems, filtration materials, electrode materials, and energy-generating materials due to their high surface area, high porosity, nano-scale size, and ease of fabrication. While nanofibers can be fabricated using many methods, such as centrifugal spinning, bubbfil spinning, and gas-assisted methods, electrospinning is the most widely known technique [25]. Electrospinning involves forming fibers with nano-scale diameter from

a fluidic polymer (molten or solved) with a high voltage electric field force. In this process, the fluidic polymer must be charged by a high-voltage amplifier to form polymer jets from one electrode to another. The dissolved or molten polymer solidifies by losing solvent or cooling down until it arrives from the feeding electrode to the collector electrode [26].

Furthermore, while electrospinning is a convenient method for creating polymer nanofibers, it is also possible to fabricate inorganic nanofibers with modifications to the electrospinning process and post-processing steps such as sintering or calcination. For example, perovskite nanofibers for energy harvesting applications have been reported in the literature [27–29]. However, the mechanical properties of inorganic nanofibers are limited due to their inherent brittleness. As a result, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and its derivatives are good candidates for nanogenerators owing to their piezoelectric and pyroelectric properties, as well as their high surface charge density [30]. Moreover, the electrospinning process facilitates the creation of highly polarized piezoelectric β-crystalline phases within PVDF (or its derivatives) macromolecules. In addition, nanofibrous structures provide benefits such as three-dimensionality (3D) and nanoscale network structure for energy applications. Therefore, energy generating mechanism of nanofiber based nanogenerators should be designed considering three dimensions. Particularly for nanogenerator applications, the 3D structure of nanofiber mats proves to be a useful method in nanogenerator fabrication as it allows the tuning of both dense and extensive properties of materials, and also provides surface tuning with material addition-removal processes [31,32].

In this study, a hybrid nanogenerator based on a nano-designed hybrid nanofibrous structure has been developed. The nanofibrous structure was used as the piezoelectric-triboelectric hybrid energy-generating layer, which consists of thermoplastic polyurethane (TPU) and PVDF nanofibers. While the PVDF nanofibers were used as a piezoelectric material, TPU was a counter-material to activate the triboelectrification mechanism. TPU-PVDF hybrid nanofiber mats were fabricated by simultaneous solution feeding during the electrospinning process. Surface manipulation of the nanofibers was performed using both material addition and removal principles. The development process of the nanogenerator included two unique nano-design steps: Sacrificial process and nanomaterial doping process. In the first step, the sacrificial method was used to roughen the nanofiber surfaces of the PVDF and TPU nanofibers.

The optimum roughness ratio of the nanofibers was determined according to the results of electromechanical test by periodical compression test. In the second step, vertically aligned zinc oxide (ZnO) nanowires were grown onto the optimum porous nanofibers using the hydrothermal method. In the third step, a porous nanofibrous mat was fabricated with reduced graphene oxide (rGO) doping by a triple-fed electrospinning process, which had been developed in a previous study [17], and the ZnO nanowire growth process was then performed using the hydrothermal method to fabricate an rGO-doped nanofibrous structure. The main result of this work was that the surface engineering techniques improved the electromechanical output power of the nanogenerators by eight times. Moreover, the electrospinning process facilitates the creation of highly polarized piezoelectric β-crystalline phases within PVDF (or its derivatives) macromolecules. In other words, the electrospinning technique enables the tuning of both the intensive and extensive properties of materials.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

TPU (Ravago, Turkey), PVDF (Alfa Aesar, Germany), PVP (Mw: 40000 g/mol, Sigma-Aldrich, China), acetone (Sigma-Aldrich, France), dimethyl formamide (DMF) (ISOLAB Chemicals, Germany), sulfuric acid (H_2SO_4) (95-98%, ISOLAB Chemicals, Germany), graphite (Fischer Chemicals, U.K.), phosphoric acid (H_3PO_4) (Sigma-Aldrich, Switzerland), hydrogen peroxide (H_2O_2) (ZAG Kimya, Turkey), potassium permanganate ($KMnO_4$) (Yasin Teknik, Turkey), ethanol (ISOLAB Chemicals, Germany), hydrazine hydrate (N_2H_4) (50-60%, Sigma-Aldrich, Switzerland), zinc oxide (ZnO) (particle size<50 nm, Aldrcih, USA), zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2.H_2O$) (Brend Kraft, Germany), hexamethylene tetramine (HMTA) (Acros Organics, Korea), and hydrochloric acid (HCl) (37%, Carlo Erba, France) were purchased.

2.2. Fabrication of roughened nanofiber (PHNF)-based hybrid nanogenerators (PHNG)

Porous-hybrid nanofibrous (PHNF) samples were fabricated using the electrospinning technique, with varied cavity ratios. We used the parameters determined in our previous study to carry out the electrospinning process [17] on electrospinning device (Inovenso, NS24). The polymer solutions were prepared using a DMF:acetone (3:5 by

weight) solvent system with a 13% polymer concentration by weight. We fabricated the nanofibers at a distance of 130 mm between feeding nozzles and the collector drum, under a voltage of 28 kV to 30 kV, and with a solution feed rate of 1.75 mL/h.

We separately blended TPU and PVDF polymers with PVP as the sacrificial material. The surface porosity of the nanofibers was regulated by the PVDF:PVP and TPU:PVP weight ratios. Table 1 provides the PVDF:PVP and TPU:PVP weight ratios. TPU-PVP/PVDF-PVP hybrid nanofibrous structures were soaked in isopropanol (IPA) at 70 ˚C overnight to remove the PVP from the TPU and PVDF nanofibers (Figure 1a).

The PHNF samples obtained were cut into sizes of 4.5 cm × 4.5 cm and weighed to calculate the specific voltage and current signals. Then, samples were coated with a thin layer of Ag using the magnetic sputtering method as a pre-electrode. The Ag-coated nanofiber mats were then sandwiched between two aluminum tapes (electrical resistivity between 0.4-1.2 Ω per cm), which served as the top and bottom electrodes. Finally, the sandwiched structure was coated with silicone resin to encapsulate and insulate the obtained nanogenerator devices (PHNG) (Figure 1b).

Table 1 : PVDF:PVP and TPU:PVP weight ratios.

Sample Name	PHNF0	PHNF6	PHNF8	PHNF10	PHNF15	PHNF30
PVDF:PVP ratio	100:0	94:6	92:8	90:10	85:15	70:30
TPU:PVP ratio	100:0	94:6	92:8	90:10	85:15	70:30

2.3. Fabrication of vertically aligned ZnO-NWs and rGO-NPs decorated PHNF30 (PHNF30-ZG) based hybrid nanogenerators (PHNG30-ZG)

Produced PHNF-based nanogenerators in the section 2.2, electromechanically tested by periodical compression test. According to the measured output voltage and current signals, PHNF30 nanofibrous mat-based nanogenerator was determined as the optimum roughened nanofibrous structure among other roughened nanofibrous structures. Thus the work continued with PHNF30 nanofibrous mat. In this step of the study, PHNF30 samples were fabricated as explained in the previous section. A modified hydrothermal method [33] was used for ZnO nanowire growth onto PVDF and TPU nanofibers. Firstly, PHNF30 samples were dip-coated with ZnO nanoparticles. The ZnO seed solution was prepared by ultrasonic homogenization in water:ethanol mixture with a 1:1 volume ratio and a 2 mg/mL concentration. Dip-coated nanofibrous mats were dried in an oven at 70 ˚C. Then the sample was immersed in 0.02 M $Zn(NO_3)_2$ and 0.02 M HMTA solution. Solution and nanofiber

were taken in a 250 mL hydrothermal reactor and the growth reaction was maintained in an oven at 95 ˚C for 12 hours. The resulting sample (PHNF30-Z) was washed with ethanol and distilled water.

As an additional examination, rGO-doped PHNF30 samples were fabricated by the simultaneous GO dispersion electrospray process during nanofiber fabrication. While two feed nozzles were used for PVDF and TPU polymers during the fabrication of PHNF samples, an additional feeding nozzle was used for GO dispersion in this step. The preparation of GO dispersion was explained in detail in our previous work[34]. GO synthesis was performed according to the literature[35]. While the distance between the polymer feeding nozzles and the collector drum was 130 mm, the GO feeding nozzle was 90 mm distant from the drum. The operating voltage was raised from the 28-30 kV range to between 30-32 kV. On the other hand, the polymer solution feed rates were the same as the previous step, while the GO dispersion feed rate was 7 mL/h. The GO fraction in the nanofiber sample was 0.9% by weight in the nanofibrous mat, which was controlled by the dispersion concentration of GO. The GO-sprayed nanofibrous mats were chemically treated with hydrazine hydrate to reduce the GO (Figure 1a). Finally, ZnO-NWs were grown onto the obtained nanofiber mat (PHNF30-G) sample by the hydrothermal method, as with the PHNF30-Z, and named as PHNF30-ZG.

PHNG30-Z (device based on ZnO-NWs grown on roughened nanofiber mats) with and PHNF30-ZG (device based on ZnO-NWs grown on graphene coated roughened nanofiber mats) nanogenerator devices were fabricated according to procedures, as explained in Section 2.2.

2.4. Characterization

Nanofibrous structures were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Nicolet - IS50) between 400 cm^{-1} and 4000 cm^{-1} to prove the existence of bonds of TPU, PVDF and ZnO in nanofibrous mats. X-Ray diffraction (XRD) analyses were performed on ZnO NWs, PHNF30, PHNF30-Z, PHNF30-G, and PHNF30-ZG conducted at a speed of 2°/min and in the range of 2° to 65° (Bruker AXS - Discovery D8). Differential scanning calorimetry (DSC) was performed with 5 °C/min heating rate in modulated mode between -40 °C and 200 °C under nitrogen atmosphere (TA – DSC25). TGA analysis was conducted under a nitrogen atmosphere at temperatures

ranging from 30 ˚C to 600 ˚C and under an oxygen atmosphere between 600 ˚C and 900 ˚C with 10 ˚C/min heating rate. Morphological characterization of nanofibers was performed by scanning electron microscopy (SEM) (Carl Zeiss - Gemini 300) and energy-dispersive X-Ray spectroscopy (EDS). The morphological analysis of PVDF/TPU hybrid nanofibers was provided by SEM images and calculations with IMAGEJ software.

Finally, the PHNF-based nanogenerators were electromechanically characterized by compression tests using a periodic compression device (PCD) developed in our previous study [17], which continuously applied pressure (35 Pa, according to ANSYS simulation) onto the nanogenerators (Figure 1c). The electrical contacts of the nanogenerators were connected to an oscilloscope (GW-Instek 1102B), and the output voltage was collected (Supporting Video 1). The nanogenerators were short-circuited with a 100 kΩ resistor, and output current values were calculated according to Ohm's Law. Output current and voltage values were also used to calculate specific output signals (V/g, mA/g) and output signal densities (V/m^2, mA/m^2).

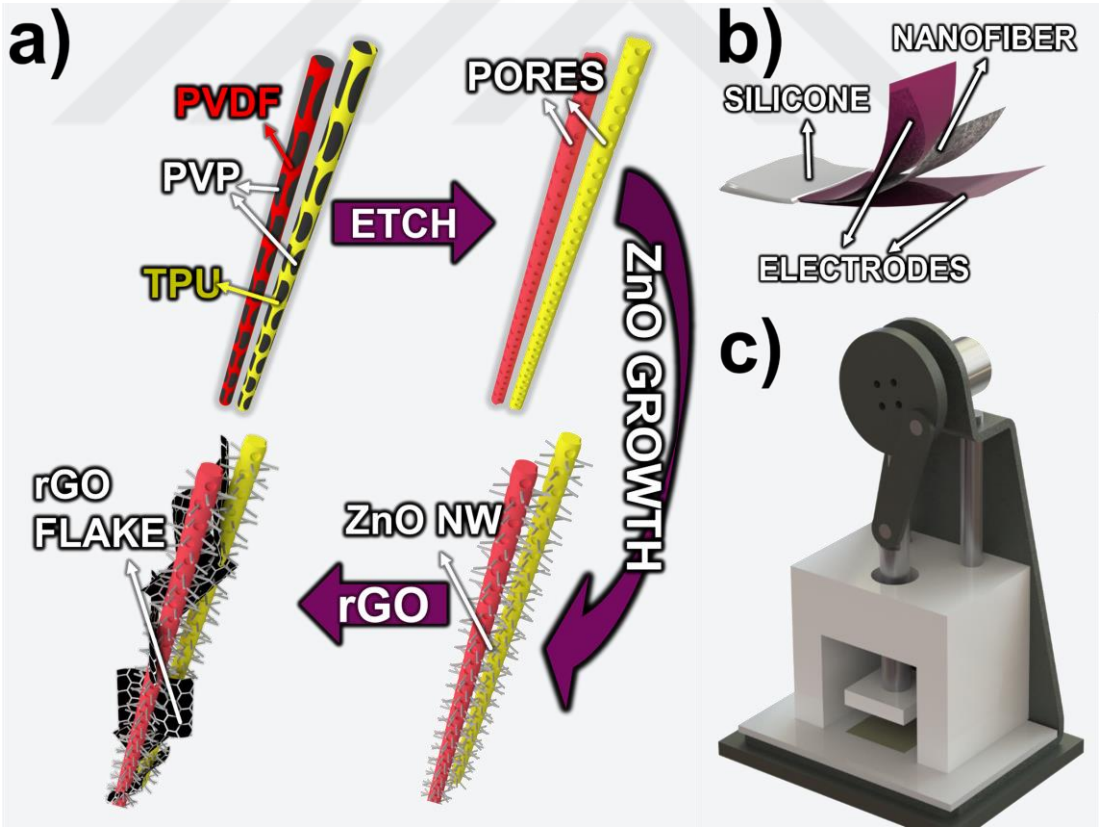


Figure 1 : a) Schematic description of nano-design processes; schematic illustrations of b) PHNF based nanogenerator device, and c) PCD.

3. Results and Discussion

3.1. FT-IR results

In the first step of this study, the PVP removal process was performed using the chemical etching method. The results obtained from the Fourier-transform infrared (FT-IR) analysis of the HNF30 and PHNF30 nanofibrous mats (Figure 2a) confirmed that PVP was successfully removed from the structure. While the HNF30 is hybrid nanofiber sample before isopropanol treatment, PHNF30 is isopropanol treated and PVP-removed sample. The characteristic PVP peaks at 1644 cm^{-1} and 3350 cm^{-1}, which indicate the carbon-oxygen double bond and secondary interactions between oxygen and hydrogen on PVP chains, respectively, disappeared after IPA treatment on the nanofibers [36]. Furthermore, the vibration peaks observed at 508 cm^{-1}, 838 cm^{-1}, 1218 cm^{-1}, and 1286 cm^{-1} in the PHNF-30 spectrum were attributed to the beta (β) and gamma (γ) crystalline phases of PVDF chains, as indicated by the green boxes [17]. The peaks observed at 1529 cm^{-1} (N-H deformation), 1595 cm^{-1} (C-C stretching), 1727 cm^{-1} (C=O stretching of urethane groups), and 3325 cm^{-1} (N-H stretching signals of TPU nanofibers) in the PHNF30 spectrum were indicated by orange boxes [37–40].

The FT-IR spectra of PHNF-30, PHNF30-Z, PHNF30-G, PHNF30-ZG, and neat ZnO-NWs were presented in Figure 2b. The examination of the spectra of PHNF30 and PHNF30-G samples showed that the contribution of rGO-NPs between the nanofibers was not visible in the FT-IR spectra. However, the presence of ZnO on the nanofibrous structure was visible in PHNF30-Z and PHNF30-ZG, as evidenced by a specific Zn-O peak at around 400-500 cm^{-1} as a transmittance reduction [41]. Beside this specific peak, ZnO nanowire coating onto nanofibers were masked whole characteristic peaks of TPU and PVDF polymers.

Beta crystalline phase content in nanofiber samples were calculated according to Equation 1:

$$F(\beta)\% = \frac{A_{840} + A_{1274}}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}(A_{766} + A_{976} + A_{1240})\right) + (A_{840} + A_{1274})} \times 100 \quad (1)$$

where A840 and A1274 are the absorbance values of sample at 840 cm^{-1} and 1274 cm^{-1}, which are β crystalline phase peaks; A766, A976, and A1240 are the absorbance values of sample at 766 cm^{-1}, 976 cm^{-1}, and 1274 cm^{-1}, which are α crystalline phase peaks. K_α (7.73×104 cm^2/mol) and K_β (6.13×104 cm^2/mol) are the absorbance

coefficients [42]. The nanofiber samples exhibited F(β) percentages of 53.76%, 41.64%, and 40.11% for PVDF nanofiber, PHNF0 nanofiber, and PHNF30-ZG samples, respectively. The decrease in the beta phase fraction from 53.76% to 41.64% in the PHNF0 sample can be directly attributed to the reduction in PVDF content. The PHNF0 sample consisted of a 50% TPU and 50% PVDF by weight, whereas the PVDF nanofiber sample was composed entirely of PVDF polymer. Additionally, the F(β) fraction decreased in the PHNF30-ZG sample from 41.64% to 40.11% due to the infrared light absorbent properties of rGO flakes [43].

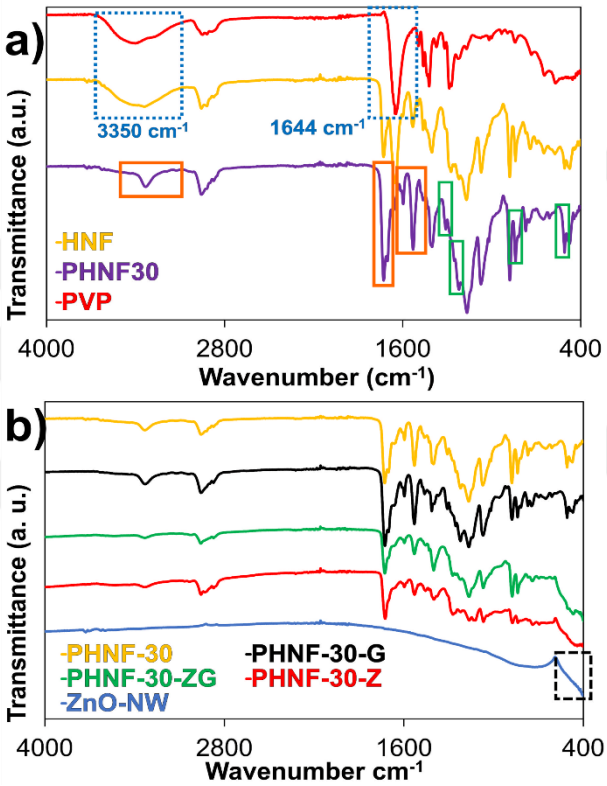


Figure 2 : FT-IR spectrums of a) HNF and PHNF30 samples and b) ZnO-NWs and rGO-NPs decorated samples.

3.2. XRD results

The XRD patterns of all samples are presented in Figure 3a. The XRD pattern of ZnO exhibited specific wurtzite peaks of [100], [002], [101], [102], and [103] planes at 31.8°, 34.4°, 36.2°, 47.6°, and 62.9°, respectively [33,44]. The ZnO peaks were visible in PHNF30-Z and PHNF30-ZG. However, the peak intensity in PHNF30-ZG was reduced due to the addition of rGO-NPs in the nano-designed structure, which was also reported in Zhang's study [45]. Additionally, the wide characteristic rGO peak between 15° and 35° [46] could not be observed in the XRD results of nanofibrous structures. When the PHNF30 and PHNF30-G samples were compared (Figure 3b),

the addition of rGO-NPs increased the signal intensity line around 15°. Furthermore, this intensity rise masked the peak at 20.5°, which belongs to both the β-crystalline phase of PVDF macromolecules and TPU chains [47–50]. A previous study conducted of Mishra et al. [51] also confirms the masking effect of carbonic materials in polymeric composites.

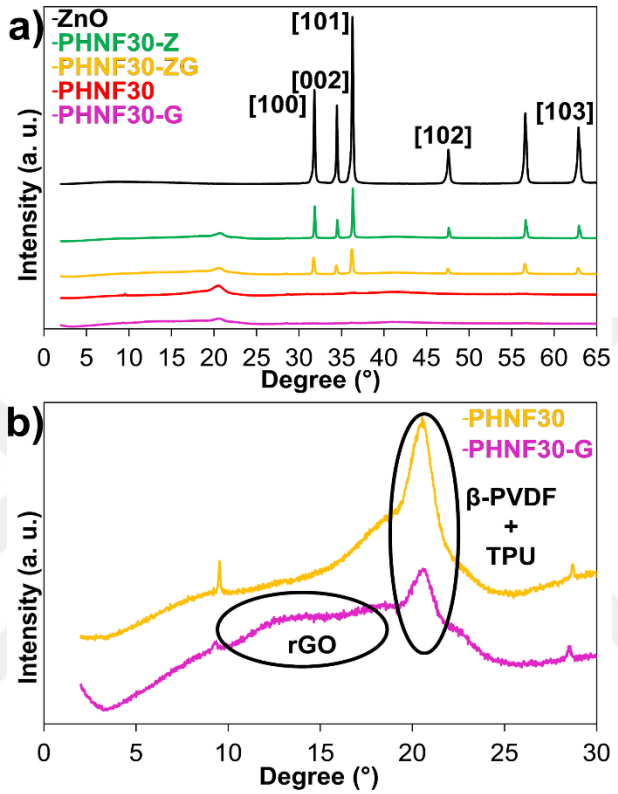


Figure 3 : XRD results of a) all nanofibrous mats and ZnO NWs and b) neat and rGO-NPs doped PHNF samples.

3.3. Thermal analysis results

The confirmation of the PVP removal process was carried out using the DSC method. DSC curves of TPU nanofibers, PVDF nanofibers, neat PVP, HNF, and PHNF30 samples were presented in Figure 4a. The melting points of PVP and PVDF were observed at 73.1 ˚C and 159.3 ˚C, respectively. However, since TPU does not exhibit a sharp melting peak [52], a melting point of the TPU nanofibers could not be observed. In the DSC thermogram of the HNF sample, two distinct peaks were observed at 60.6 ˚C and 154.9 ˚C, which correspond to the melting peaks of PVP and PVDF, respectively. The melting peak at 60.6 ˚C disappeared in the PHNF30 sample, indicating the successful removal of PVP.

Figure 4b depicts the TGA curves of the PHNF30, PHNF30-Z, and PHNF30-ZG samples. The literature indicates that the thermal decomposition of PVDF and TPU nanofibers commences at approximately 400 ˚C and 200 ˚C, respectively [53,54]. Given that the PHNF samples contain both of these polymers, decomposition was initiated at 222 ˚C due to the TPU chains. The initial decomposition temperature of PVDF nanofibers was observed to be 384 ˚C. TGA was used to determine the ZnO and rGO fractions in the nanofibrous mat. The residual amount of PHNF30 was found to be 3%, which was attributed to impurities of PVDF and TPU. This value was 10.75% for PHNF30-Z. Considering the 3% impurity-related residual, the amount of ZnO-NWs in the nanofiber mat was measured as 7.75%. In this regard, the rGO-NPs fraction in the nanofibers was calculated as 2.13%.

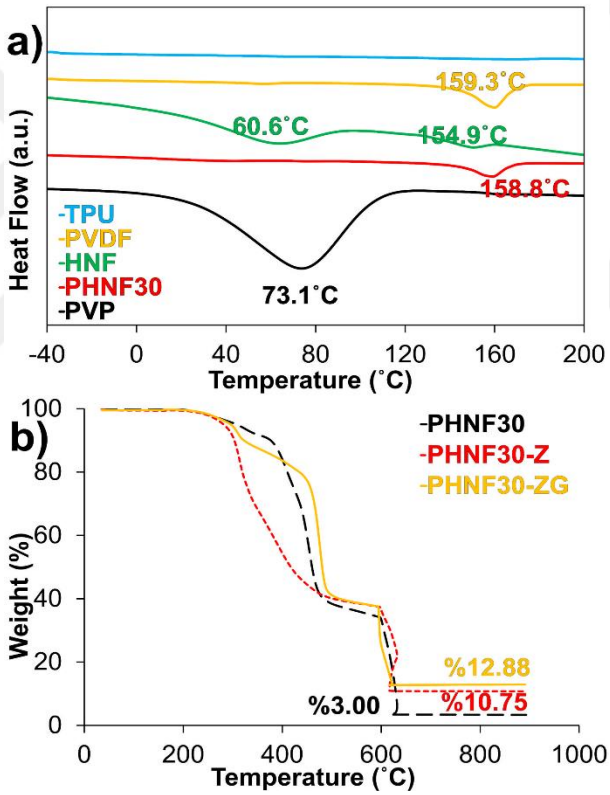


Figure 4 : a) DSC and b) TGA curves of PHNF30, PHNF30-Z, and PHNF30-ZG.

3.4. SEM and EDS results

The nanofiber mat surface morphology was demonstrated using SEM images (Figure 5). As can be seen, the diameter measurement results which were calculated using the IMAGEJ software, indicated that the average diameter values increased with the increase in PVP load ratio, from 277 nm to 380 nm. However, the standard deviation values of the nanofibers were approximately half of the mean diameter values for each

sample, except PHNF-15. In the hybrid nanofibrous mat, while the TPU nanofibers were thinner (75-200 nm), the PVDF nanofibers (250-500 nm) were thicker than the TPU nanofibers, as expected [17]. It was also reported that IPA treatment at high temperatures onto nanofibers caused an increase in fiber dimensions, in literature[55].

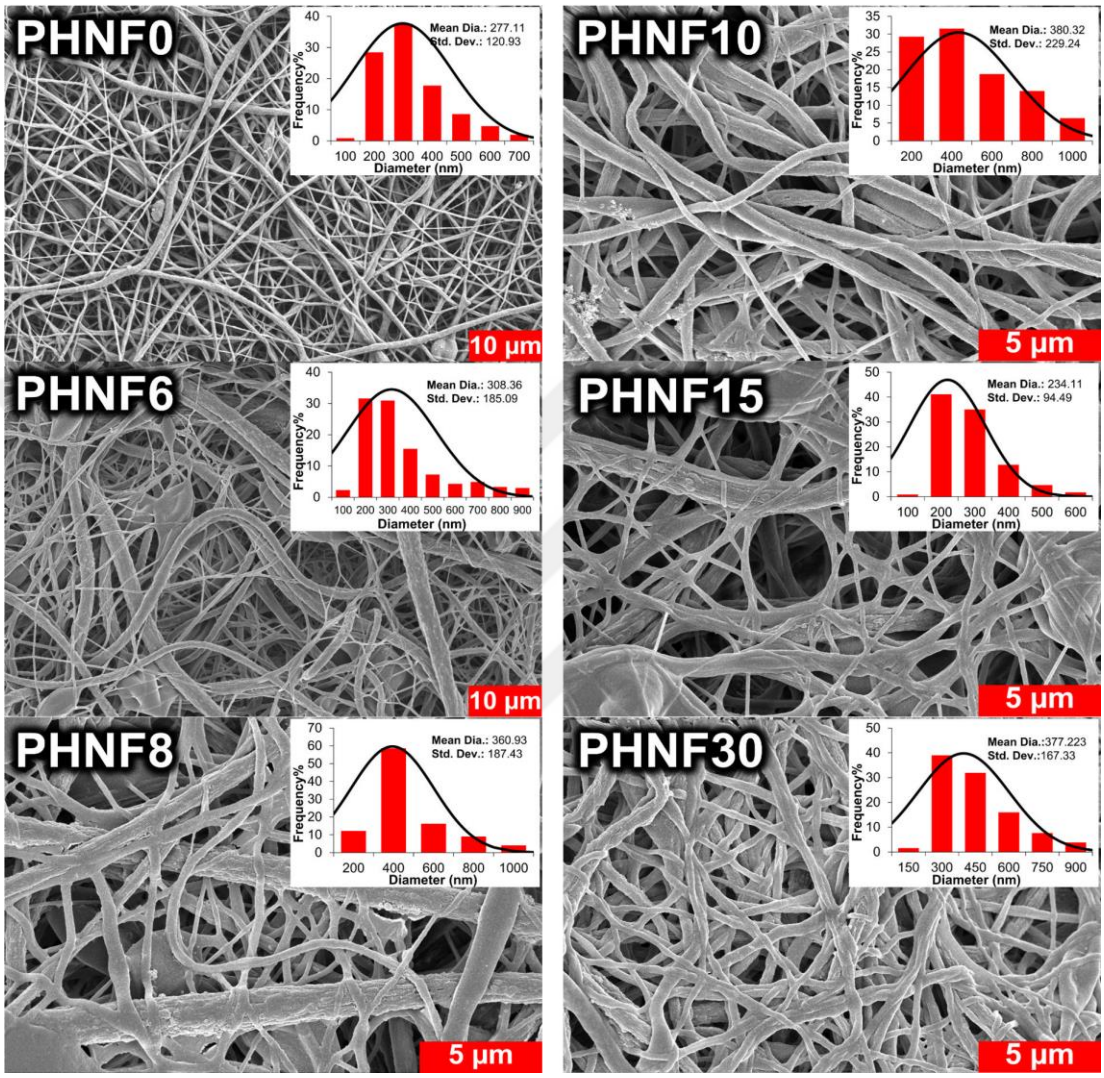


Figure 5 : SEM images of roughened nanofibers.

The separately formation of TPU and PVDF nanofibers, and ZnO-NWs in a single nanofibrous mat was also demonstrated by the SEM-EDS method. The PHNF30-ZG sample was examined using SEM imaging to investigate its morphology. Figure 6a shows the surface roughened hybrid nanofibers and grown ZnO-NWs on the nanofiber surface. The diameter distribution graph of ZnO-NWs is shown in Figure 6b. The diameter was measured using the IMAGEJ software, and the mean diameter of the nanowires was found to be 287.68 nm and average nano-wire length was measured as 2.2 µm. In SEM images, rGO-NPs were not observed because the ZnO-NWs covered

the surface of the nanofiber mat. Additionally, the PHNF30-ZG sample was analyzed using EDS-mapping technique, and the mapped SEM image is also shown in Figure 6c. The signal maps of F, N, and Zn atoms are shown in Figure 6d-f. Zn signals were the most intense among F, N, and Zn signals, since ZnO-NWs was the top layer of the sample. Fluorine signals in Figure 6d were sharper compared to the N atom signal map in Figure 6e. Although the ratio of PVDF and TPU polymers was 1:1, the reason why fluorine signals were clustered and nitrogen signals were scattered throughout the map is that PVDF nanofibers are relatively thicker than TPU nanofibers, which caused by chain length difference between preferred TPU and PVDF raw polymers [56].

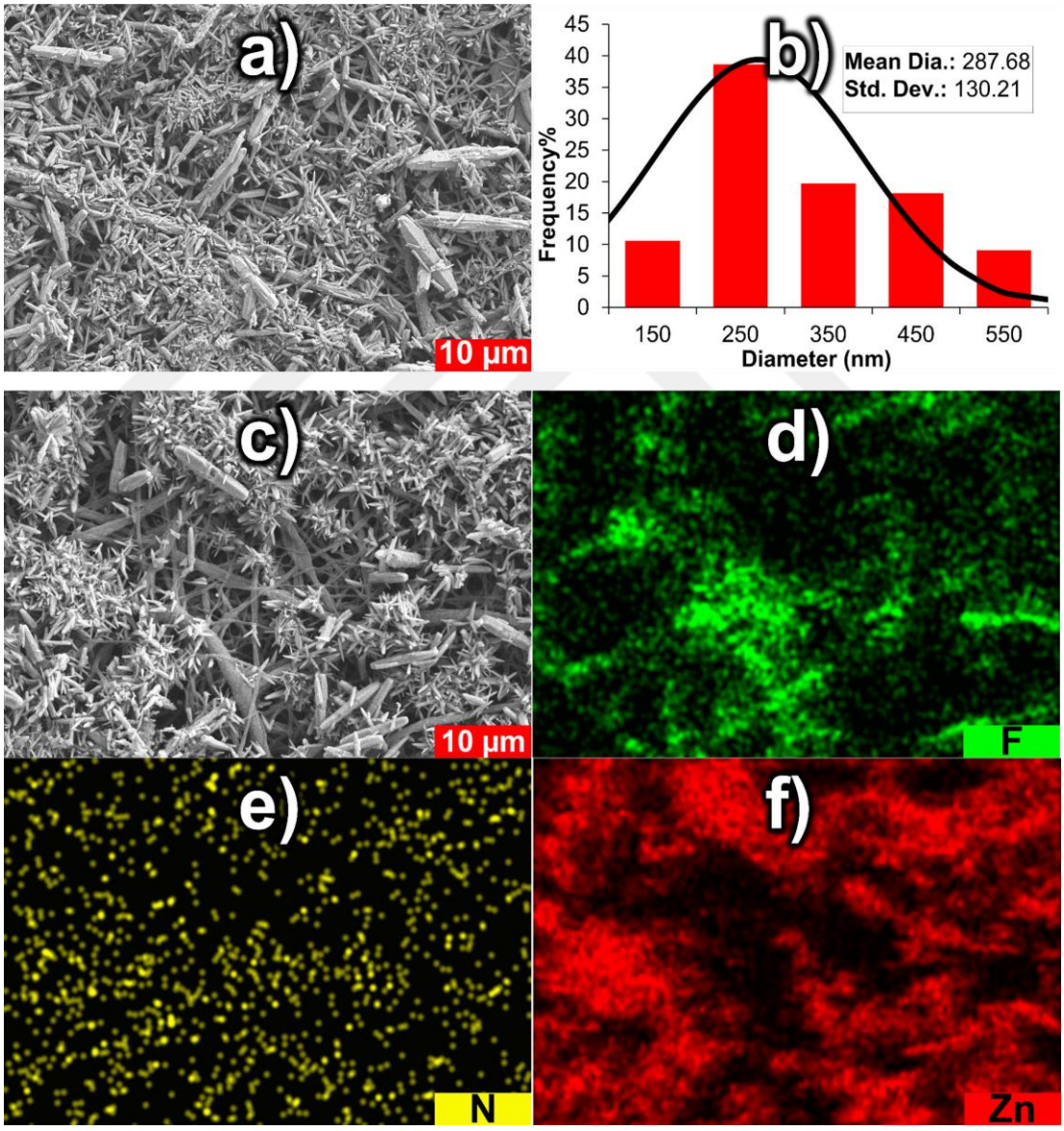


Figure 6 : a) SEM image of PHNF30-ZG, b) Diameter distribution of grown ZnO-NWs, c) SEM image of EDS-mapped region of PHNF30-ZG sample, d) Distribution of F atoms from PVDF nanofibers, e) Distribution of N atoms from TPU nanofibers, e) Distribution of Zn atoms from ZnO NWs.

3.5. Electromechanical analysis

The energy generating mechanism of three-dimensional PHNG samples was presented in Figure 7. According to the mechanism, the applied pressure initially stimulates the PVDF nanofibers, which generates the polarized regions onto PVDF nanofibers. In the second step, the porous surfaces of the PVDF and TPU nanofibers perform a contact-separation movement. Increased surface area of both polymers promotes the number of contact-separation points through the nanofibers, which provides better triboelectrification between surfaces [17]. Additionally, piezoelectrically generated dipoles onto PVDF nanofiber, trigger the electrostatic induction between TPU and PVDF [24]. Since the importance of the three-dimensional hierarchical structure for the energy production mechanism should be considered, in addition to the results of the peak-to peak measurements, which are mostly presented in the similar studies, in this study, the calculations have been performed according to the mass-dependent approach are also presented for the 3D PHNF-based nanogenerators in order to have comparable results.

A periodic compression device was used to electromechanical characterization of PHNF based piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerators. Compression frequency of device was 4.2 Hz. According to electromechanical analysis results, peak-to-peak open-circuit voltage (Vp-p) outputs of samples from PHNG0 to PHNF30 were 1.28 V, 1.50V, 1.58 V, 1.62 V, 1.88 V, and 2.24 V, respectively (Figure 8a). On the other hand, short-circuit peak-to-peak current (Ip-p) values of samples from PHNG0 to PHNF30 were 2.08 μA, 3.20 μA, 4.40 μA, 4.80 μA, 5.60 μA, and 5.60 μA, respectively (Figure 8b). As the result of compression test on PHNG samples, PHNG30 nanogenerator is the optimum sample for this section of this work.

The ZnO-NWs and rGO-NPs decorated PHNF30-based nanogenerator samples were electromechanically characterized using the same compression method, and the output voltage and current diagrams were presented in Figure 8c-d. The addition of piezoelectric ZnO-NWs and rGO-NPs to the nanofibrous mat improved the output voltage and current values of the PHNG30 sample. While the open circuit Vp-p value was 2.24 V for PHNG30 sample, it has increased to 3.52 V and 4.76 V for PHNG30-Z and PHNG30-ZG samples, respectively. Similarly, short circuit Ip-p for PHNG30-Z and PHNG30-ZG samples increased to 5.76 μA and 6.88 μA, respectively, while the Ip-p value was 5.60 μA for PHNG30 sample. Owing to designs with hierarchically

nano-decoration processes on nanofibers, an increasing trend in output signals has been observed and this can clearly be attributed to the synergistic effect of rGO-NPs and ZnO-NWs. Graphene and its derivatives are frequently employed as additives in piezoelectric nanogenerators due to their ability to enhance charge transfer and reduce internal electrical resistivity within the energy-generating layer [57]. In the PHNF30-ZG nanofibrous mat, the charge generated on the surfaces of TPU, PVDF, and ZnO is efficiently transported to the electrodes through the utilization of rGO sheets (Figure 7e). Further, ZnO nanowires with vertically alignment onto nanofibers employed as additional energy generating materials thanks to their piezoelectrical properties.

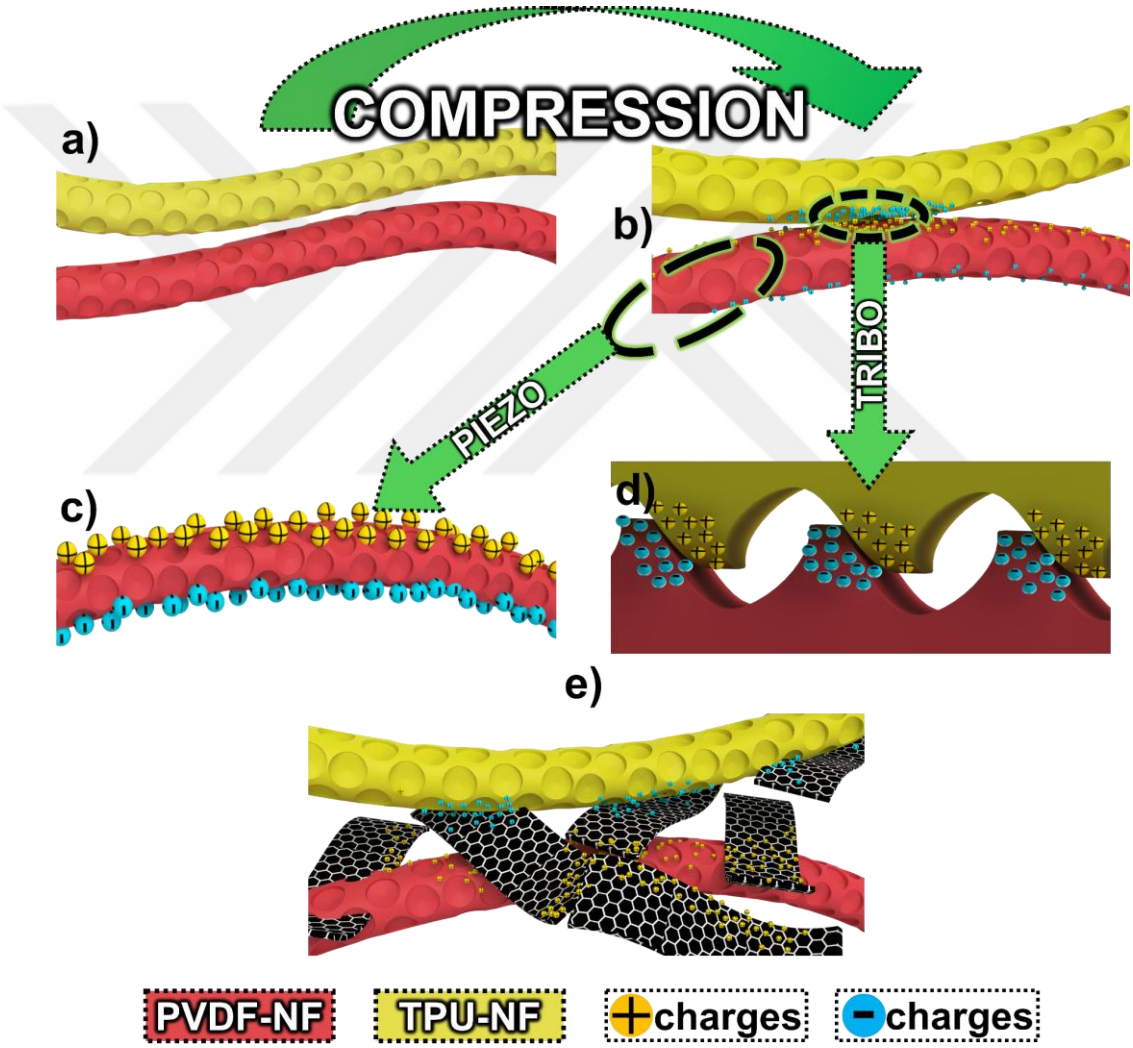


Figure 7 : 3D energy generation mechanism of PHNF samples; a) Neutral state and b) stimuled state of TPU and PVDF nanofibers, c) Piezoelectric polarization of PVDF nanofiber, d) Triboelectrification of TPU and PVDF nanofibers, e) Schematic illustration of charge transfer through graphene flakes.

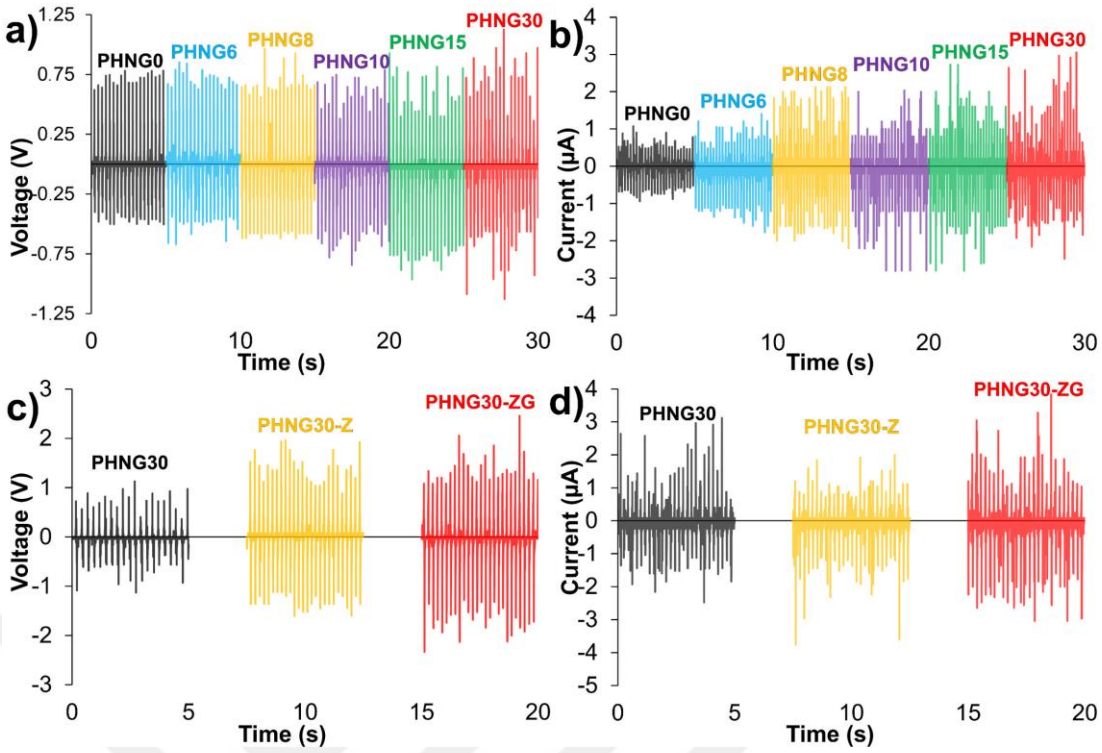


Figure 8 : a) Open-circuit voltage and b) Short-circuit current outputs of PHNG samples; c) Open-circuit voltage and b) Short-circuit current outputs of PHNG30-Z and PHNG30-ZG samples.

Adjusting the amount of material is one of the most fundamental parameters for optimizing the performance of nanogenerators, such as piezoelectric composite-based nanogenerators, in which the amount of piezoelectric filler is a widely studied topic [58,59]. In contrast, in triboelectric nanogenerators, the amount of material used is at the nanoscale, and therefore, it is another key factor that influences nanogenerator performance, since an increase in the amount of bulky materials causes a loss in performance [60]. Moreover, an increase in the amount of the triboelectric layer, with sophisticated nano-design processes, also increases the active friction (or contact) area and surface charge density, resulting in enhanced output signals [61,62]. Therefore, in many studies, output voltage, current, power, and/or charge values have been examined on a per-unit-mass basis [63–66]. Furthermore, examining voltage, current, and power density by per-unit-area of the device is also an important data for nanogenerators. The peak-to-peak voltage, current, and power signals for each sample are shown in Figure 9a. Linear enhancement was achieved through nano-engineered nanofibrous mats, from PHNG0 to PHNG30-ZG samples. Similarly, voltage, current, and power density values increased from 0.63 kV/m^2 to 2.35 kV/m^2, from 1.03 mA/m^2 to 3.40 mA/m^2, and from 1.31 mW/m^2 to 16.17 mW/m^2, respectively, with the increase

in porosity, ZnO-NW growth, and rGO-NP addition (Figure 9b). In addition, per-unit-mass graphs were presented in Figure 9c. Although the linearity from PHNG0 to PHNG30-ZG samples was disrupted in this assessment, V/g, μA/g, and μW/g values of PHNG30-ZG sample, compared to PHNG0 sample, were boosted from 11.34 V/g to 33.59 V/g, from 18.11 μA/g to 48.55 μA/g, and from 23.18 μW/g to 231.11 μW/g, respectively. The percentage increase of output signals for PHNG0 and PHNG30-ZG is presented in Table 2.

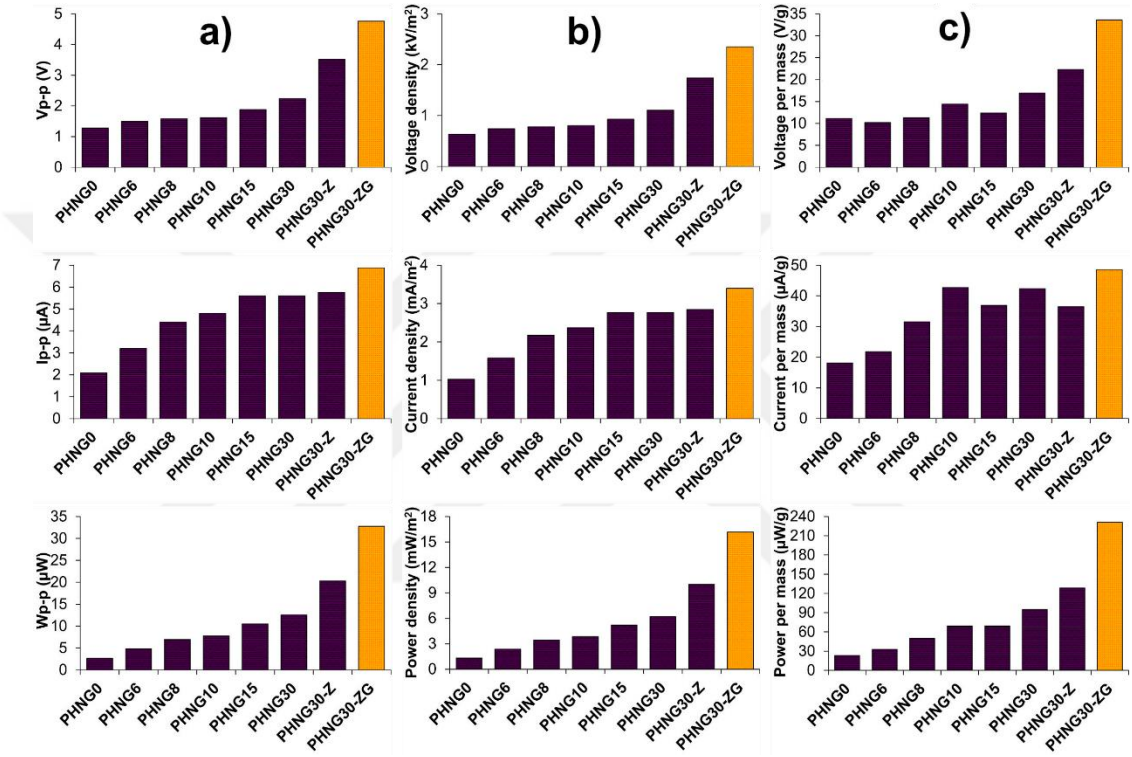


Figure 9 : a) Peak-to-peak voltage, current, and power signals for each PHNG sample. b) Voltage, current, and power density values per unit area of the device for PHNG samples. c) Voltage, current, and power values per unit mass for PHNG samples.

Table 2 : Increase (%) of output signals for PHNG30-ZG nanogenerator compared to PHNG0 nanogenerator.

Signals	PHNG0	PHNG30-ZG	Increase (%)
Vp-p (V)	1.28	4.76	271.88
Ip-p (μA)	2.08	6.88	230.77
Wp-p (μW)	2.66	32.75	1130.04
VpG (V/g)	11.14	33.59	201.44
IpG (μA/g)	18.11	48.55	168.12
WpG (μW/g)	23.18	231.11	897.08
Voltage Density (kV/m^2)	0.63	2.35	271.8
Current Density (mA/m^2)	1.03	3.40	230.77
Power Density (mW/m^2)	1.31	16.17	1130.05

To evaluate the potential practical applications of the PHNG30-ZG nanogenerator, a series of usage tests were conducted. First, an energy storage experiment was performed to investigate the output performance of the nanogenerator. The nanogenerators were stimulated by the PCD and the electrical contacts were connected to a Schottky Barrier circuit for AC/DC transformation. The output contacts of the circuit were then connected to commercial capacitors with various capacitance values, and an oscilloscope was used to observe the voltage data. Charge-discharge curves of the capacitors were presented in Figure 10a. The results indicated that the nanogenerator was not suitable for charging capacitors with high capacitance values. 22 μF, 10 μF, and 4.7 μF capacitors were able to reach between 13 V to 27 V between 10 s to 20 s. However, the nanogenerator was able to charge a 2.2 μF capacitor with a better maximum voltage and charging time (24.8 V in 5.52 s). Additionally, the voltage of the 0.22 μF capacitor reached 21.06 V in 1.08 s, which was the fastest charging time compared to other capacitors. Beside, fast charge-discharge ability caused instability for maximum voltage line. However, this is not an deficiency for use in low-power consumer devices (Supporting Video 2). Subsequently, usage tests were continued with the 0.22 μF capacitor. The nanogenerator-rectifier-capacitor unit was connected to the battery holder contacts of a digital temperature-humidity meter. Figure 10b shows the nanogenerator's ability to power the device under compression, both when the PCD was operating and when it stopped. Further, PHNG30-ZG sample could light-up the 119 LEDs by hand tapping (Supporting Video 3). Finally, the PHNG30-ZG nanofiber sample was used as a motion sensor on a textile surface. The nanofiber mat was coated with a thin layer of Ag using magnetic sputtering technique and mounted onto a textile surface with silicone resin. The nanogenerator-integrated textile was then worn on the arm and the output voltage signals were recorded by an oscilloscope. According to the output data, the textile sensor generated a peak-to-peak voltage of 0.6 V (Figure 10c). Furthermore, the obtained result indicates a bending sensitivity of approximately 4.8 mV/°, which is comparable or superior to similar studies reported in the literature [67–71]. Moreover, the application of silicone encapsulation onto the fabric contributes to the mechanical stability of the textile-integrated sensor device, ensuring its robustness and reliability. With the increasing utilization of wearable motion sensors in sportswear, the role of mechanical stability becomes increasingly significant.

To demonstrate the effect of hybrid nanofibrous mat compared PVDF nanofiber, electromechanical tests were conducted on PVDF and PVDF/TPU hybrid nanofiber-based nanogenerators. The PVDF nanofiber-based nanogenerator exhibited an obtained Vp-p value of 0.89 V, while the PVDF-TPU-based nanogenerator demonstrated a higher value of 1.28 V (Figure 10d). This confirms the improvement in output performance achieved through the hybridized nanofibrous structure. Furthermore, a mechanical stability test was performed on the PHNG30-ZG sample using PCD for a duration of 1400 seconds (Figure 10e). The durability test results indicate that the output signal levels remained stable within a narrow voltage range below and above zero.

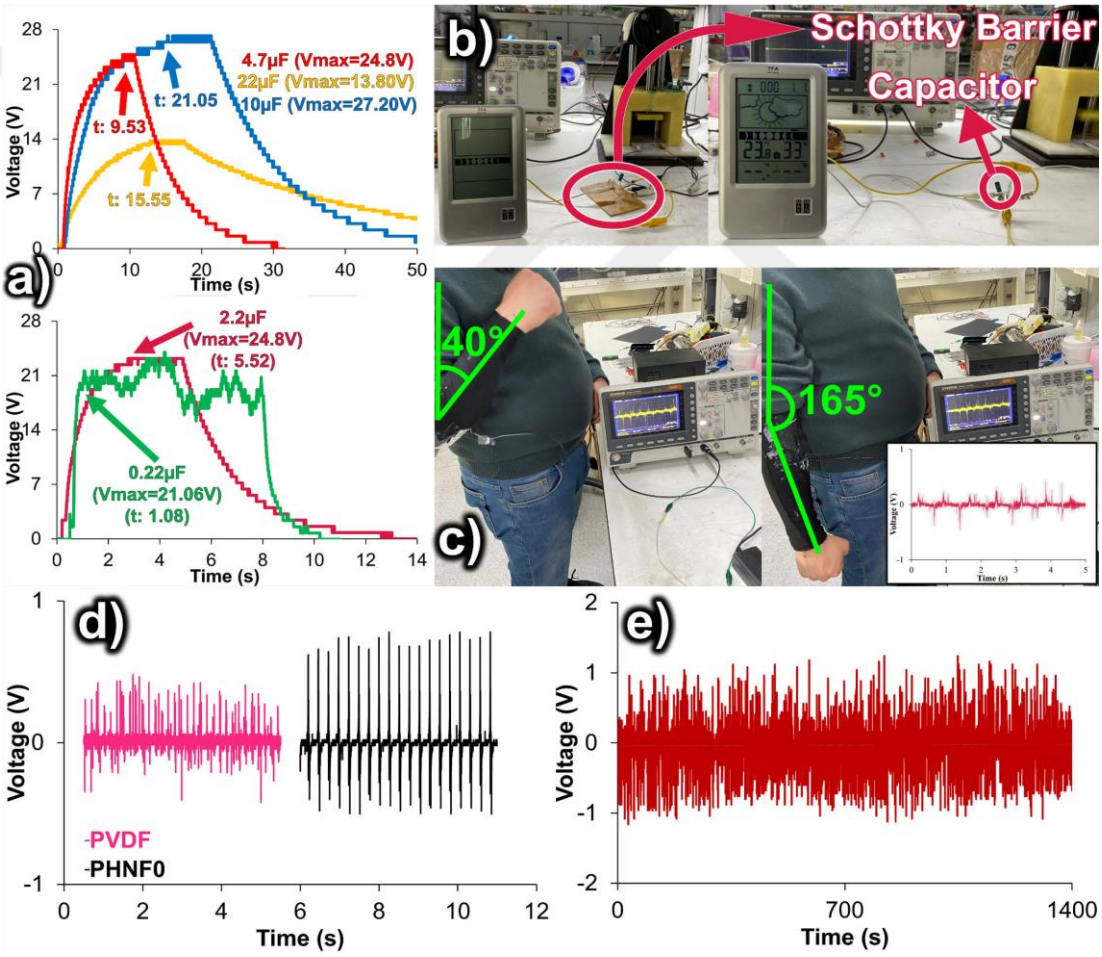


Figure 10 : a) Storage tests, b) Use test, and c) Textile-sensor test of PHNG30-ZG, d) Output voltage comparison between PVDF and hybrid nanofiber based nanogenerators, and e) Long-term mechanical stability test result.

A literature comparison diagram was created to showcase the superiority of the PHNF30-ZG nanogenerator, as depicted in Figure 11 [8,72,81–86,73–80]. According to Figure 11a, the PHNF30-ZG nanogenerator sample exhibited a significantly higher

output current value compared to the existing current output values. Additionally, the output power density result of the PHNF30-ZG nanogenerator was acceptable and proved to be suitable for low-power consuming devices and sensing applications, with a value of 16.17 mW/m^2 (Figure 11b). Besides, while previous study results with higher power densities were obtained with costly and complex materials such as perovskites, this study used the traditional and relatively low-cost materials such as PVDF, ZnO, and rGO. Furthermore, an important aspect contributing to the originality of this study is the evaluation of mass-dependent signals. According to the experimental results, the output signals experienced a significant increase due to the nano-decoration processes, which effectively reduced the density of the HNF mats. However, mass-dependent output results, which is very critical to evaluate the performance of real practical products, were not considered in existing nanogenerator studies. Therefore, this study is important since it is the first study in literature, which dealt with the change in output results according to mass of energy generating layer.

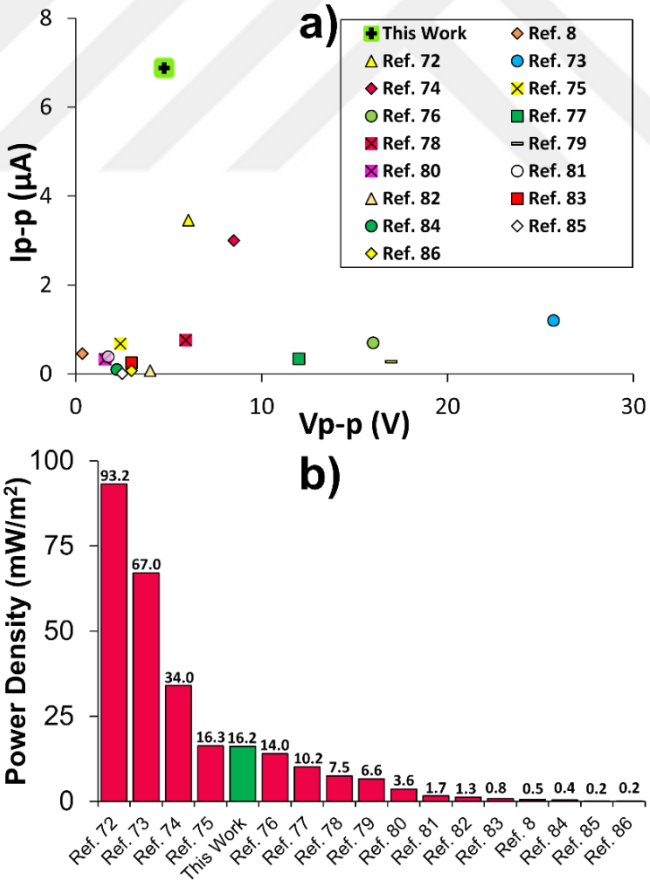


Figure 11 : Literature comparison diagram based on a) Peak-to-peak signals and b) Power densities.

4. Conclusion

In conclusion, the successful fabrication and characterization of 3D hybrid nanogenerators based on nano-designed and rGO-NP/ZnO-NW decorated electrospun mats have been demonstrated for energy scavenging and sensor applications. The use of the sacrifice method for surface treatment of nanofibers was found to be effective, as confirmed by FT-IR and DSC analysis. The results showed that surface roughening of the nanofibers, as well as rGO-NPs and ZnO-NWs decoration, significantly enhanced the output performance of the hybrid nanogenerators, since they improved the 3D structure of nanofibrous mats. The PHNG30-ZG nanogenerator generated output peak-to-peak values of 4.76 V, 6.88 μA, and 32.75 μA, which corresponds to 2.35 kV, 3.40 mA, and 16.17 mW per square meter. Furthermore, material-removing and material-adding processes during surface modification and additive decoration, the electrical output was evaluated in terms of mass for each nanofiber mat. As a result, the electrical output observed per grams of nanofibrous mat was 33.59 V, 48.55 μA, and 231.11 μW for voltage, current, and power density values per grams, respectively. Finally, the usability of the nanogenerator was demonstrated in application experiments, including charging a storage component, powering a device, and textile sensor.

Acknowledgment

This study was supported by Turkish Scientific and Technical Research Council, TUBITAK, project no: 219M103. This article is based upon work from COST Action “High-performance Carbon-based composites with Smart properties for Advanced Sensing Applications” (EsSENce, Ref. CA19118, http://www.essence-cost.eu/) supported by COST (European Cooperation in Science and Technology, https://www.cost.eu).

References

[1] **Bruzzone, A. A. G., Costa, H. L., Lonardo, P. M., Lucca, D. A.** (2008). Advances in engineered surfaces for functional performance. *CIRP Annals - Manufacturing Technology, 57*, 750–769. http://doi:10.1016/j.cirp.2008.09.003.

[2] **Xu, W., Bai, Y., Yin, Y.** (2018). Surface Engineering of Nanostructured Energy Materials. *Advanced Materials, 30,* 1–7. http://doi:10.1002/adma.201802091.

[3] **Shao, F., Bian, S.-W., Zhu, Q., Guo, M.-X., Liu, S., Peng, Y.-H.** (2016). Fabrication of Polyaniline/Graphene/Polyester Textile Electrode Materials for Flexible Supercapacitors with High Capacitance and Cycling Stability. *Chemistry – An Asian Journal, 11,* 1906–1912. http://doi:10.1002/ASIA.201600411.

[4] **Altin, Y. & Celik Bedeloglu, A.** (2021). Polyacrylonitrile/polyvinyl alcohol-based porous carbon nanofiber electrodes for supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research, 45,* 16497–16510. http://doi:10.1002/ER.6896.

[5] **Ünsal, Ö. F., Hiçyilmaz, A. S., Yilmaz, A. N. Y., Altin, Y., Borazan, İ., & Bedeloğlu, A. Ç.** (2020). Energy-generating textiles. In Advances in Functional and Protective Textiles (pp. 415-455). Woodhead Publishing.

[6] **Paria, S., Bera, R., Karan, S. K., Maitra, A., Das, A. K., Si, S. K., Halder, L., Bera, A., Khatua, B. B.** (2018). Insight into Cigarette Wrapper and Electroactive Polymer Based Efficient TENG as Biomechanical Energy Harvester for Smart Electronic Applications. *ACS Applied Energy Materials, 1,* 4963–4975. http://doi:10.1021/acsaem.8b00951.

[7] **Ibrahim, M., Jiang, J., Wen, Z., Sun, X.** (2021). Surface Engineering for Enhanced Triboelectric Nanogenerator. *Nanoenergy Advances, 1,* 58–80. http://doi:10.3390/nanoenergyadv1010004.

[8] **Fakhri, P., Amini, B., Bagherzadeh, R., Kashfi, M., Latifi, M., Yavari, N., Asadi Kani, S., Kong, L.** (2019). Flexible hybrid structure piezoelectric nanogenerator based on ZnO nanorod/PVDF nanofibers with improved output. *RSC Advances, 9,* 10117–10123. http://doi:10.1039/c8ra10315a.

[9] **Park, S. J., Seol, M. L., Jeon, S. B., Kim, D., Lee, D., Choi, Y. K.** (2015). Surface Engineering of Triboelectric Nanogenerator with an Electrodeposited Gold Nanoflower Structure. *Scientific Reports, 5,* 1–7. http://doi:10.1038/srep13866.

[10] **Kim, M., Wu, Y. S., Kan, E. C., Fan, J.** (2018). Breathable and flexible piezoelectric ZnO@PVDF fibrous nanogenerator for wearable applications. *Polymers, 10,* 745. http://doi:10.3390/polym10070745.

[11] **Ahn, J., Zhao, Z. J., Choi, J., Jeong, Y., Hwang, S., Ko, J., Gu, J., Jeon, S., Park, J., Kang, M., Del Orbe, D. V., Cho, I., Kang, H., Bok, M., Jeong, J. H., Park, I.** (2021). Morphology-controllable wrinkled hierarchical structure and its application to superhydrophobic triboelectric nanogenerator. *Nano Energy, 85,* 105978. http://doi:10.1016/j.nanoen.2021.105978.

[12] **Gao, Y., Li, Z., Xu, B., Li, M., Jiang, C., Guan, X., Yang, Y.** (2022). Scalable core–spun coating yarn-based triboelectric nanogenerators with hierarchical structure for wearable energy harvesting and sensing via

continuous manufacturing. *Nano Energy, 91*, 106672. http://doi:10.1016/j.nanoen.2021.106672.

[13] **Jang, S. & Oh, J. H**. (2018). Rapid Fabrication of Microporous BaTiO3/PDMS Nanocomposites for Triboelectric Nanogenerators through One-step Microwave Irradiation. *Scientific Reports, 8*, 1–9. http://doi:10.1038/s41598-018-32609-6.

[14] **Feng, P. Y., Xia, Z., Sun, B., Jing, X., Li, H., Tao, X., Mi, H. Y., Liu, Y.** (2021). Enhancing the Performance of Fabric-Based Triboelectric Nanogenerators by Structural and Chemical Modification. *ACS Applied Materials and Interfaces, 13*, 16916–16927. http://doi:10.1021/acsami.1c02815.

[15] **Mahapatra, S. Das, Mohapatra, P. C., Aria, A. I., Christie, G., Mishra, Y. K., Hofmann, S., Thakur, V. K.** (2021). Piezoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications: Roadmap for Future Smart Materials. *Advanced Science, 8*. http://doi:10.1002/advs.202100864.

[16] **Zou, H., Guo, L., Xue, H., Zhang, Y., Shen, X., Liu, X., Wang, P., He, X., Dai, G., Jiang, P., Zheng, H., Zhang, B., Xu, C., Wang, Z. L.** (2020). Quantifying and understanding the triboelectric series of inorganic non-metallic materials. *Nature Communications, 11*, 1–7. http://doi:10.1038/s41467-020-15926-1.

[17] **Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A.** (2023). Nanofiber mat-based highly compact piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerators. *Express Polymer Letters, 17*, 564–579.

[18] **Si, Suman Kumar, Paria, Sarbaranjan, Karan, Sumanta Kumar, Ojha, Suparna, Das, Amit Kumar, Maitra, Anirban, Bera, Aswini, Halder, Lopamudra, De, Anurima De, Khatua, B. B.** (2020). In situ grown organo-lead bromide perovskite induced electroactive γ phase in aerogel PVDF film: an efficient photoactive material for piezoelectric energy harvesting and photodetector application. *Nanoscale, 12*, 7214–7230. http://doi:10.1039/D0NR00090F.

[19] **Maitra, A., Bera, R., Halder, L., Bera, A., Paria, S., Karan, S. K., Si, S. K., De, A., Ojha, S., Khatua, B. B.** (2021). Photovoltaic and triboelectrification empowered light-weight flexible self-charging asymmetric supercapacitor cell for self-powered multifunctional electronics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 151*, 111595. http://doi:10.1016/j.rser.2021.111595.

[20] **Purusothaman, Y., Alluri, N. R., Chandrasekhar, A., Kim, S. J.** (2018). Photoactive piezoelectric energy harvester driven by antimony sulfoiodide (SbSI): A AVBVICVII class ferroelectric-semiconductor compound. *Nano Energy, 50*, 256–265. http://doi:10.1016/j.nanoen.2018.05.058.

[21] **Singh, V. & Singh, B.** (2023). MoS2-PVDF/PDMS based flexible hybrid piezo-triboelectric nanogenerator for harvesting mechanical energy. *Journal of Alloys and Compounds, 941*, 168850. http://doi:10.1016/j.jallcom.2023.168850.

[22] **Yu, Z., Chen, M., Wang, Y., Zheng, J., Zhang, Y., Zhou, H., Li, D.** (2021). Nanoporous PVDF Hollow Fiber Employed Piezo-Tribo Nanogenerator for Effective Acoustic Harvesting. *ACS Applied Materials and Interfaces, 13,* 26981–26988. http://doi:10.1021/acsami.1c04489.

[23] **Singh, H. H. & Khare, N.** (2018). Flexible ZnO-PVDF/PTFE based piezo-tribo hybrid nanogenerator. *Nano Energy, 51,* 216–222. http://doi:10.1016/j.nanoen.2018.06.055.

[24] **Lapčinskis, L., Mā Lnieks, K., Linarts, A., Blū Ms, J., Šmits, K. N., Järvekülg, M., Knite, M. R., Šutka, A.** (2019). Hybrid Tribo-Piezo-Electric Nanogenerator with Unprecedented Performance Based on Ferroelectric Composite Contacting Layers. *ACS Applied Energy Materials, 2,* 4027–4032. http://doi:10.1021/acsaem.9b00836.

[25] **Alghoraibi, I., Alomari, S.** (2018). Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication. In: Barhoum A, Bechelany M, Makhlouf A (eds) Handbook of Nanofibers. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42789-8_11-2.

[26] **Altın, Y. & Bedeloğlu, A.** (2020). Polyacrylonitrile Nanofiber Optimization as Precursor of Carbon Nanofibers for Supercapacitors. *Journal of Innovative Science and Engineering (JISE), 4,* 69–83. http://doi:10.38088/jise.726792.

[27] **Lee, H., Kim, H., Kim, D. Y., Seo, Y** (2019). Pure Piezoelectricity Generation by a Flexible Nanogenerator Based on Lead Zirconate Titanate Nanofibers. ACS Omega, 4, 2610–2617 (2019). http://doi:10.1021/acsomega.8b03325.

[28] **Yan, J. & Jeong, Y. G.** (2016). High Performance Flexible Piezoelectric Nanogenerators based on BaTiO3 Nanofibers in Different Alignment Modes. *ACS Applied Materials and Interfaces, 8,* 15700–15709. http://doi:10.1021/acsami.6b02177.

[29] **Ganeshkumar, R., Cheah, C. W., Xu, R., Kim, S.-G., Zhao, R.** (2017). A high output voltage flexible piezoelectric nanogenerator using porous lead-free KNbO3 nanofibers. *Applied Physics Letters, 111,* 013905. http://doi:10.1063/1.4992786.

[30] **Lee, J. P., Lee, J. W., Baik, J. M.** (2018). The progress of PVDF as a functional material for triboelectric nanogenerators and self-powered sensors. *Micromachines, 9,* 30–33. http://doi:10.3390/mi9100532.

[31] **Chen, R., Wan, Y., Wu, W., Yang, C., He, J. H., Cheng, J., Jetter, R., Ko, F. K., Chen, Y**. (2019). A lotus effect-inspired flexible and breathable membrane with hierarchical electrospinning micro/nanofibers and ZnO nanowires. *Materials and Design, 162,* 246–248. http://doi:10.1016/j.matdes.2018.11.041.

[32] **Khajavi, R. & Abbasipour, M.** (2012). Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers. *Scientia Iranica, 19,* 2029–2034. http://doi:10.1016/j.scient.2012.10.037.

[33] **Feng, W., Chen, Y., Wang, W., Yu, D.** (2022). A waterproof and breathable textile pressure sensor with high sensitivity based on PVDF/ZnO hierarchical structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *633*, 127890. http://doi:10.1016/j.colsurfa.2021.127890.

[34] **Ünsal, Ö. F., Altın, Y., Çelik Bedeloğlu, A.** (2023). Flexible Electrospun PVDF Piezoelectric Nanogenerators with Electrospray-Deposited Graphene Electrodes. *Journal of Electronic Materials*, *52*, 2053–2061. http://doi:10.1007/s11664-022-10169-w.

[35] **Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M.** (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, *4*, 4806–4814. http://doi:10.1021/nn1006368.

[36] **Marani, D., Sudireddy, B. R., Nielsen, L., Ndoni, S., Kiebach, R.** (2016). Poly(vinylpyrrolidone) as dispersing agent for cerium-gadolinium oxide (CGO) suspensions. *Journal of Materials Science*, *51*, 1098–1106. http://doi:10.1007/s10853-015-9439-5.

[37] **Kahraman, M. V.** (2016). Improved Thermal Stability and Wettability Behavior of Thermoplastic Polyurethane / Barium Metaborate Composites. *Materials Research*, *19*, 434-439.

[38] **Ibrahim, S., Ahmad, A., Mohamed, N. S.** (2015). Characterization of novel castor oil-based polyurethane polymer electrolytes. *Polymers*, *7*, 747–759. http://doi:10.3390/polym7040747.

[39] **Martínez, F. J., Canales, M., Alcalá, N., Jiménez, M. A., Yahiaoui, M., Ural, A. G., Paris, J. Y., Delbé, K., Denape, J.** (2012). Analysis of wear mechanism in TPU-steel contact pair by means of long stroke tribometer tests. *LubMat2012*.

[40] **Aydin, A., Demirci, F., Orhan, M., Kocer, H. B.** (2019). Preparation of breathable polyurethane membranes with quaternary ammonium salt diols providing durable antibacterial property. *Journal of Applied Polymer Science*, *136*, 1–8. http://doi:10.1002/app.47133.

[41] **Hedayati, K.** (2015). Fabrication and optical characterization of zinc oxide nanoparticles prepared via a simple sol-gel method. *Jns*, *5*, 395–401.

[42] **Samadi, A., Hosseini, S. M., Mohseni, M.** (2018). Investigation of the electromagnetic microwaves absorption and piezoelectric properties of electrospun Fe3O4-GO/PVDF hybrid nanocomposites. *Organic Electronics*, *59*, 149–155. http://doi:10.1016/j.orgel.2018.04.037.

[43] **Huang, L., Lu, C., Wang, F., Dong, X.** (2016). Piezoelectric property of PVDF/graphene composite films using 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilane as a modifying agent. *Journal of Alloys and Compounds*, *688*, 885–892. http://doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.058.

[44] **Nayeri, F. D., Soleimani, E. A., Salehi, F.** (2013). Synthesis and characterization of ZnO nanowires grown on different seed layers: The application for

dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy, 60*, 246–255. http://doi:10.1016/j.renene.2013.05.006.

[45] **Zhang, R., Cai, Y., Zhu, X., Han, Q., Zhang, T., Liu, Y., Li, Y., Wang, A.** (2019). A novel photocatalytic membrane decorated with PDA/RGO/Ag3PO4 for catalytic dye decomposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 563*, 68–76. http://doi:10.1016/j.colsurfa.2018.11.069.

[46] **Huang, L., Lu, C., Wang, F., Wang, L.** (2014). Preparation of PVDF/graphene ferroelectric composite films by in situ reduction with hydrobromic acids and their properties. *RSC Advances, 4*, 45220–45229. http://doi:10.1039/c4ra07379g.

[47] **Ünsal, Ö. F., Altın, Y., Çelik Bedeloğlu, A.** (2020). Poly(vinylidene fluoride) nanofiber-based piezoelectric nanogenerators using reduced graphene oxide/polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science, 137*, 1–14. http://doi:10.1002/app.48517.

[48] **Tsonos, C., Pandis, C., Soin, N., Sakellari, D., Myrovali, E., Kripotou, S., Kanapitsas, A., Siores, E.** (2015). Multifunctional nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) reinforced by carbon nanotubes and magnetite nanoparticles. *Express Polymer Letters, 9*, 1104–1118. http://doi:10.3144/expresspolymlett.2015.99.

[49] **Alshabanah, L. A., Hagar, M., Al-Mutabagani, L. A., Abozaid, G. M., Abdallah, S. M., Shehata, N., Ahmed, H., Hassanin, A. H.** (2021). Hybrid nanofibrous membranes as a promising functional layer for personal protection equipment: Manufacturing and antiviral/antibacterial assessments. *Polymers, 13*. http://doi:10.3390/polym13111776.

[50] **Adeli, B., Gharehaghaji, A. A., Jeddi, A. A. A.** (2021). A feasibility study on production and optimization of PVDF/PU polyblend nanofiber layers using expert design analysis. *Iranian Polymer Journal (English Edition), 30*, 535–545. http://doi:10.1007/s13726-021-00910-3.

[51] **Mishra, S., Sahoo, R., Unnikrishnan, L., Ramadoss, A., Mohanty, S., Nayak, S. K.** (2020). Investigation of the electroactive phase content and dielectric behaviour of mechanically stretched PVDF-GO and PVDF-rGO composites. *Materials Research Bulletin, 124*, 110732. http://doi:10.1016/j.materresbull.2019.110732.

[52] **Xiang, N., Zhang, X., Zheng, M., Ge, Y., Wang, T., Liu, H., Maharaj, C., Dear, J. P., Yan, Y.** (2020). Microstructure and tensile properties of injection molded thermoplastic polyurethane with different melt temperatures. *Journal of Applied Polymer Science, 137*, 1–12. http://doi:10.1002/app.48891.

[53] **Yang, W., Li, Y., Feng, L., Hou, Y., Wang, S., Yang, B., Hu, X., Zhang, W., Ramakrishna, S.** (2020). GO/Bi2S3 doped PVDF/TPU nanofiber membrane with enhanced photothermal performance. International *Journal of Molecular Sciences, 21*, 1–13. http://doi:10.3390/ijms21124224.

[54] **Mistry, P., Chhabra, R., Muke, S., Narvekar, A., Sathaye, S., Jain, R., Dandekar, P.** (2021). Fabrication and characterization of starch-TPU based nanofibers for wound healing applications. *Materials Science and Engineering C, 119*, 111316. http://doi:10.1016/j.msec.2020.111316.

[55] **Qing, W., Wang, J., Ma, X., Yao, Z., Feng, Y., Shi, X., Liu, F., Wang, P., Tang, C. Y.** (2019). One-step tailoring surface roughness and surface chemistry to prepare superhydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes for enhanced membrane distillation performances. *Journal of Colloid and Interface Science, 553*, 99–107. http://doi:10.1016/j.jcis.2019.06.011.

[56] **Ziani, K., Henrist, C., Jérôme, C., Aqil, A., Maté, J. I., Cloots, R.** (2011). Effect of nonionic surfactant and acidity on chitosan nanofibers with different molecular weights. *Carbohydrate Polymers, 83*, 470–476. http://doi:10.1016/j.carbpol.2010.08.002.

[57] **Shi, K., Sun, B., Huang, X., Jiang, P.** (2018). Synergistic effect of graphene nanosheet and BaTiO3 nanoparticles on performance enhancement of electrospun PVDF nanofiber mat for flexible piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy, 52*, 153–162. http://doi:10.1016/j.nanoen.2018.07.053.

[58] **Yaqoob, U., Uddin, A. S. M. I., Chung, G. S.** (2017). A novel tri-layer flexible piezoelectric nanogenerator based on surface- modified graphene and PVDF-BaTiO3 nanocomposites. *Applied Surface Science, 405*, 420–426. http://doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.314.

[59] **Huang, J., Wu, W., Zhang, R., Lu, G., Chen, B., Chen, Z., Gui, C.:** Novel electrode material using electroless nickel plating for triboelectric nanogenerator: Study of the relationship between electrostatic-charge density and strain in dielectric material. Nano Energy, 92, 106734 (2022). http://doi:10.1016/j.nanoen.2021.106734.

[60] **Gui, C., Zhang, R., Chen, Z., Wu, W., Li, H., Huang, J.** (2022). Textile-based triboelectric nanogenerators via electroless plating for fabricating electrode material: Study of the relationship between electrostatic-charge density and strain in dielectric material. *Composites Science and Technology, 218*, 109187. http://doi:10.1016/j.compscitech.2021.109187.

[61] **Zhang, P., Zhang, W., Zhang, H.** (2021). A triboelectric nanogenerator based on waste polyvinyl chloride for Morse code generator. *Sensors and Actuators, A: Physical, 322*, 112633. http://doi:10.1016/j.sna.2021.112633.

[62] **Sahu, M., Hajra, S., Bijelic, J., Oh, D., Djerdj, I., Kim, H. J.** (2021). Triple perovskite-based triboelectric nanogenerator: a facile method of energy harvesting and self-powered information generator. *Materials Today Energy, 20*. http://doi:10.1016/j.mtener.2021.100639.

[63] **Yu, J., Wen, Y., Yang, L., Zhao, Z., Guo, Y., Guo, X.** (2022). Monitoring on triboelectric nanogenerator and deep learning method. *Nano Energy, 92*, 106698. http://doi:10.1016/j.nanoen.2021.106698.

[64] **Quan, T., Wu, Y., Yang, Y.** (2015). Hybrid electromagnetic–triboelectric nanogenerator for harvesting vibration energy. *Nano Research, 8*, 3272–3280. http://doi:10.1007/s12274-015-0827-6.

[65] **Kim, D., Jin, I. K., Choi, Y. K.** (2018). Ferromagnetic nanoparticle-embedded hybrid nanogenerator for harvesting omnidirectional vibration energy. *Nanoscale*, *10*, 12276–12283. http://doi:10.1039/c8nr02039f.

[66] **Wang, P., Pan, L., Wang, J., Xu, M., Dai, G., Zou, H., Dong, K., Wang, Z. L.** (2018). An Ultra-Low-Friction Triboelectric-Electromagnetic Hybrid Nanogenerator for Rotation Energy Harvesting and Self-Powered Wind Speed Sensor. *ACS Nano*, *12*, 9433–9440. http://doi:10.1021/acsnano.8b04654.

[67] **Roy, K., Ghosh, S. K., Sultana, A., Garain, S., Xie, M., Bowen, C. R., Henkel, K., Schmeiβer, D., Mandal, D.** (2019). A Self-Powered Wearable Pressure Sensor and Pyroelectric Breathing Sensor Based on GO Interfaced PVDF Nanofibers. *ACS Applied Nano Materials, 2*, 2013–2025. http://doi:10.1021/acsanm.9b00033.

[68] **Lou, M., Abdalla, I., Zhu, M., Yu, J., Li, Z., Ding, B.** (2020). Hierarchically Rough Structured and Self-Powered Pressure Sensor Textile for Motion Sensing and Pulse Monitoring. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *12*, 1597–1605. http://doi:10.1021/acsami.9b19238.

[69] **Zhao, J., Li, F., Wang, Z., Dong, P., Xia, G., Wang, K.** (2021). Flexible PVDF nanogenerator-driven motion sensors for human body motion energy tracking and monitoring. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 32*, 14715–14727. http://doi:10.1007/s10854-021-06027-w.

[70] **Yang, Y., Pan, H., Xie, G., Jiang, Y., Chen, C., Su, Y., Wang, Y., Tai, H.** (2020). Flexible piezoelectric pressure sensor based on polydopamine-modified BaTiO3/PVDF composite film for human motion monitoring. *Sensors and Actuators, A: Physical, 301*, 111789. http://doi:10.1016/j.sna.2019.111789.

[71] **Kong, H., Jin, Y., Li, G., Zhang, M., Du, J.** (2023). Design and fabrication of a hierarchical structured pressure sensor based on BaTiO 3 / PVDF nanofibers via near-field electrospinning. *Advanced Engineering Materials, 2201660*, 1–9. http://doi:10.1002/adem.202201660.

[72] **Azimi, S., Golabchi, A., Nekookar, A., Rabbani, S., Amiri, M. H., Asadi, K., Abolhasani, M. M.** (2021). Self-powered cardiac pacemaker by piezoelectric polymer nanogenerator implant. *Nano Energy, 83*, 105781. http://doi:10.1016/j.nanoen.2021.105781.

[73] **Si, S. K., Karan, S. K., Paria, S., Maitra, A., Das, A. K., Bera, R., Bera, A., Halder, L., Khatua, B. B.** (2018). A strategy to develop an efficient piezoelectric nanogenerator through ZTO assisted γ-phase nucleation of PVDF in ZTO/PVDF nanocomposite for harvesting bio-mechanical energy and energy storage application. *Materials Chemistry and Physics, 213*, 525–537. http://doi:10.1016/j.matchemphys.2018.04.013.

[74] **Yaqoob, U., Habibur, R. M., Sheeraz, M., Kim, H. C.** (2019). Realization of self-poled, high performance, flexible piezoelectric energy harvester by employing PDMS-rGO as sandwich layer between P(VDF-TrFE)-PMN-PT composite sheets. *Composites Part B: Engineering*, *159*, 259–268. http://doi:10.1016/j.compositesb.2018.09.102.

[75] **Faraz, M., Singh, H. H., Khare, N.** (2022). A progressive strategy for harvesting mechanical energy using flexible PVDF-rGO-MoS2 nanocomposites film-based piezoelectric nanogenerator. *Journal of Alloys and Compounds*, *890*, 161840. http://doi:10.1016/j.jallcom.2021.161840.

[76] **Yang, J., Zhang, Y., Li, Y., Wang, Z., Wang, W., An, Q., Tong, W.** (2021). Piezoelectric Nanogenerators based on Graphene Oxide/PVDF Electrospun Nanofiber with Enhanced Performances by In-Situ Reduction. *Materials Today Communications*, *26*. http://doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101629.

[77] **Zhang, D., Zhang, X., Li, X., Wang, H., Sang, X., Zhu, G., Yeung, Y.** (2022). Enhanced piezoelectric performance of PVDF/BiCl3/ZnO nanofiber-based piezoelectric nanogenerator. European Polymer Journal, 166, 110956. http://doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110956.

[78] **Anand, A., Meena, D., Bhatnagar, M. C.** (2020). Synthesis and characterization of flexible PVDF/Bi2Al4O9/RGO based piezoelectric materials for nanogenerator application. *Journal of Alloys and Compounds*, *843*, 156019. http://doi:10.1016/j.jallcom.2020.156019.

[79] **Song, S., Li, Y., Wang, Q., Zhang, C.** (2021). Boosting piezoelectric performance with a new selective laser sintering 3D printable PVDF/graphene nanocomposite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *147*, 106452. http://doi:10.1016/j.compositesa.2021.106452.

[80] **Wang, S., Shao, H. Q., Liu, Y., Tang, C. Y., Zhao, X., Ke, K., Bao, R. Y., Yang, M. B., Yang, W.** (2021). Boosting piezoelectric response of PVDF-TrFE via MXene for self-powered linear pressure sensor. *Composites Science and Technology*, *202*, 108600. http://doi:10.1016/j.compscitech.2020.108600.

[81] **Singh, H. H., Singh, S., Khare, N.** (2017). Design of flexible PVDF/NaNbO3/RGO nanogenerator and understanding the role of nanofillers in the output voltage signal. *Composites Science and Technology*, *149*, 127–133. http://doi:10.1016/j.compscitech.2017.06.013.

[82] **Kumar, S., Singh, H. H., Khare, N.** (2019). Flexible hybrid piezoelectric-thermoelectric generator for harnessing electrical energy from mechanical and thermal energy. *Energy Conversion and Management*, *198*, 111783. http://doi:10.1016/j.enconman.2019.111783.

[83] **Mirjalali, S., Bagherzadeh, R., Abrishami, S., Asadnia, M., Huang, S., Michael, A., Peng, S., Wang, C. H., Wu, S.** (2023). Multilayered Electrospun/Electrosprayed Polyvinylidene Fluoride+Zinc Oxide Nanofiber Mats with Enhanced Piezoelectricity. *Macromolecular*

Materials and Engineering, 2300009, 1–13. http://doi:10.1002/mame.202300009.

[84] **Bouhamed, A., Binyu, Q., Böhm, B., Jöhrmann, N., Behme, N., Goedel, W. A., Wunderle, B., Hellwig, O., Kanoun, O.** (2021). A hybrid piezoelectric composite flexible film based on PVDF-HFP for boosting power generation. *Composites Science and Technology, 208*. http://doi:10.1016/j.compscitech.2021.108769.

[85] **Cherumannil Karumuthil, S., Rajeev, S. P., Varghese, S.** (2017). Piezo-tribo nanoenergy harvester using hybrid polydimethyl siloxane based nanocomposite. *Nano Energy, 40*, 487–494. http://doi:10.1016/j.nanoen.2017.08.052.

[86] **Garain, S., Jana, S., Sinha, T. K., Mandal, D.** (2016). Design of in Situ Poled Ce3+-Doped Electrospun PVDF/Graphene Composite Nanofibers for Fabrication of Nanopressure Sensor and Ultrasensitive Acoustic Nanogenerator. *ACS Applied Materials and Interfaces, 8*, 4532–4540. http://doi:10.1021/acsami.5b11356.

EK D

FLEXIBLE ELECTROSPUN PVDF PIEZOELECTRIC NANOGENERATORS WITH ELECTROSPRAY-DEPOSITED GRAPHENE ELECTRODES

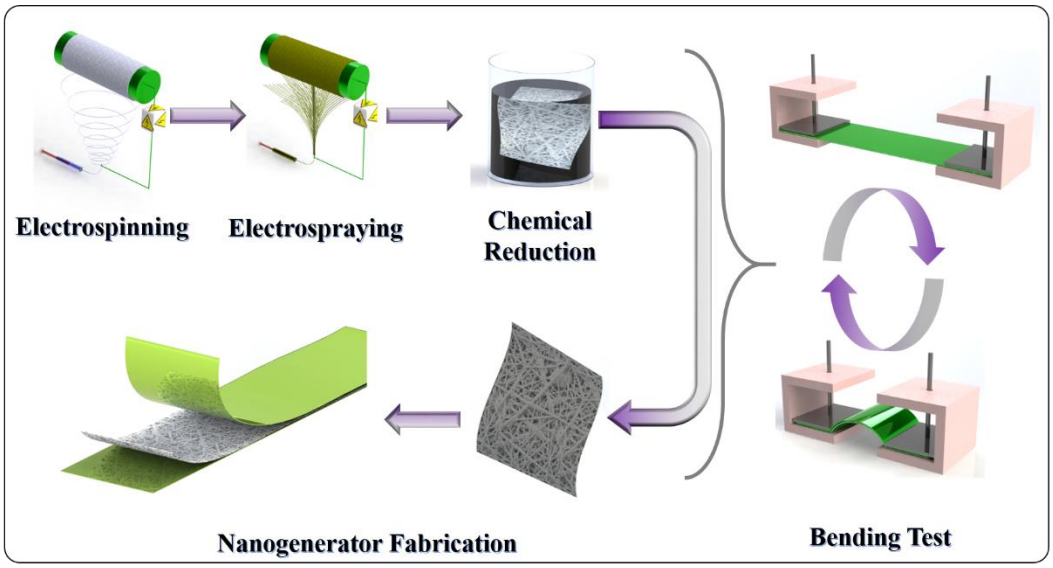
Ömer Faruk ÜNSAL, Yasin ALTIN & Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU*

Abstract

Today, there is a great demand for development of portable, lightweight, flexible and stable devices that produce and store energy to provide the power that wearable electronics and smart textile materials need. For this purpose, in recent years, researchers have focused on the development of nanofiber-based nanogenerators that have high surface area thanks to their nanofibrous structures. Therefore, this study presents the development of piezoelectric nanogenerators made of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) nanofibers and graphene-based flexible electrodes via electrospray deposition (ESD) technique using electrospinning device. First, graphene oxide (GO) was electrosprayed onto the PVDF-nanofiber surface, then, the coated GO layer was reduced by chemical treatment to obtain reduced-GO (rGO) and increase electrical conductivity. With the ESD technique, it has been observed that graphene oxide nanosheets successfully wrapped on the nanofibers without agglomerating and this effect is further enhanced by the reduction process. The effect of different thicknesses of graphene electrodes on the efficiency of nanogenerators was investigated. As a result, a maximum peak to peak voltage of 1.00 V was produced with rGO-sprayed nanofiber-based nanogenerator, while 0.688 V was obtained with pure PVDF nanofiber. Also, "voltage-per-gram" analysis showed that the output voltage was directly related to the electrode morphology and thickness.

Keywords: Electrospray, graphene, nanofiber, poly (vinylidene fluoride) (PVDF), piezoelectric nanogenerator.

GRAPHICAL ABSTRACT



1. Introduction

Nanogenerators are the systems which harvest waste mechanical or thermal energy into electrical energy by piezoelectric, triboelectric and pyroelectric mechanism [1]. Nanogenerators converts or produces too small amount of energy. For this reason, even if nanomaterial is not used in nanogenerator manufacturing, nanogenerators are called with the word “nano” [2]. Nanogenerators can be used as energy source of self-powered systems, sensors, wearable electronics and energy recovery apparatus for industrial machines [3]. While the piezoelectric and triboelectric nanogenerators converts mechanical energy into electrical energy, pyroelectric nanogenerators requires waste thermal energy to produce electrical power [4]. Piezoelectric and triboelectric nanogenerators are more convenient to be used in biomechanical and non-industrial energy scavenging applications. Piezoelectric nanogenerators are come into prominence due to its high output power and low stimulation threshold against triboelectric devices [5].

Piezoelectric and triboelectric nanogenerators are more convenient to be used in biomechanical and non-industrial energy scavenging applications. Piezoelectric nanogenerators are come into prominence due to its high output power and low stimulation threshold against triboelectric devices [3]. In this regard polymers have some handicap to be used in energy harvesting like crystalline phases. For example, PVDF should be zig-zag polarized β-crystalline phase. β-crystalline phase provides higher output power compared to α-crystalline phase due to high atomic polarization

on polymer backbone for PVDF [6]. Electrospinning is the most commonly used method for fabricating piezoelectric-polymeric materials. High mobility rate of side atoms of PVDF in solution phase and high electrical field in electrospinning process provides the high polarization and macromolecules transforms to β-crystalline phase [7]. Also, as a result of the PVDF nanofiber structure, it gains high surface area and this increases the output power. However, with the modifications made in the electrospinning process, the properties of the material produced can be changed [8]. If the feed solution is prepared as a dispersion rather than a polymer solution, the electrospinning process becomes an electric field assisted spraying process. Although it is called electrospraying, the nozzle design is also very important for converting electrospinning to electrospray [9,10].

Graphene is the carbon-based 2D material which has high mechanical properties (strength; 130 GPa, Young's Modulus; 1 TPa) [11,12], high electrical conductivity (17 S m^{-1}) [13], and high thermal conductivity (5300 W mK^{-1}) [14]. A graphene sheet is formed by carbon atoms with sp^2 hybridization and its layer thickness is the diameter of a carbon atom. Especially these two features give electrical conductivity and mechanical flexibility which make graphene suitable to be used in electronics. There are too many production methods for graphene, such as mechanic exfoliation [15], chemical vapor deposition [16], arc-discharge method [17], chemical reduction of graphene oxide [18], etc. The chemical reduction method stands out among other graphene production methods due to its low cost production process and product similar to excellent graphene structure.

Electrospray deposition (ESD) of graphene and graphene derivatives is widely used for gas sensors [19], switching devices [20], supercapacitors [21], and Li-ion batteries [22,23]. The important advantages of using the ESD method to prepare graphene-based devices are the homogeneous coating of graphene nanosheets, the ability to produce thin films, more precise film property control and the smooth coating of the substrate [19,21,24]. Meanwhile, due to the flexibility requirement of nanogenerators and complex nano-micro structure of active layers (like nanofiber mats, etched surfaces, vertical aligned piezoelectric nanowires), ESD is more convenient method for preparing of nanogenerator electrodes. In the ESD method, increased spray time causes an increase in the thickness of graphene layer and due to the increased exposure of the solvent, it is more tightly bound to the substrate [25]. Another driving force of

better coverage of sprayed material is the secondary interactions between the substrate and graphene nanosheets [22–26]. Especially, while ESD of graphene oxide (GO) provides wrinkled and curly surfaces coated onto nanofibers, reduced graphene oxide-coated surfaces, flattened and sharpened, can be obtained after reduction process. In order to employ more graphene nanosheets on the PVDF nanofibers, while the coated surface forms a layered structure, the reduction process (thermally or thermo-chemically) provides high orientation [27,28].

The production of a nanofiber-based piezoelectric nanogenerator with electrosprayed-graphene electrodes and effect of electrode thickness on output voltage were reported here. PVDF polymer was used to produce piezoelectric nanogenerator in nanofiber form. The precursor of the electrode material was (GO) was chemically reduced after ESD process according to literature [18]. As far as we know, this is the first study in which the electrospray technique was used for deposition of graphene nanosheets by wrapping PVDF nanofibers to obtain piezoelectric nanogenerators.

2. Experimental

2.1. Materials

Graphite powder (Merck, U.K.), sulfuric acid (H^2SO^4) (98%, Merck, Germany), phosphoric acid (H^3PO^4) (85%, Sigma-Aldrich, Switzerland), potassium permanganate (KMnO4) (Sigma, Germany), hydrogen peroxide (H^2O^2) (35%, Sigma-Aldrich, Germany), hydrochloric acid (HCl) (37%, Fischer Chemicals, U.K.), ethanol (ISOLAB, Germany) and deionized water (DI) were used for graphene oxide synthesis. Hydrazine monohydrate (55%, Sigma, Switzerland) was reduction agent of GO. PVDF (Alfa Aesar, d: 1.76 g cm^{-3}, Germany), acetone (Sigma-Aldrich, France), dimethylformamide (DMF) (Merck, Saudi Arabia) and 2-propanol (IPA) (Sigma-Aldrich, Poland) was used for electrospinning and ESD process.

2.2. Fabrication

2.2.1. Nanofiber fabrication, coating and reduction of GO nanosheets

Nanofiber fabrication and GO electrospraying processes were performed with an electrospinning machine (Inovenso NanoSpinner 24, Turkey). Acetone:DMF (2:1 by weight) mixture was used as solvent of PVDF polymer. 10% by weight PVDF solution was prepared for nanofiber fabrication.

2.2.2. GO Electrospray Coating and Reduction Processes

Improved Hummer's method [29] was used for GO synthesis. GO dispersion is prepared with 0.5 mg mL^{-1} concentration GO in IPA:water (2:1). Then, both surface of PVDF nanofiber mats were electro-sprayed with GO dispersion by changing thicknesses. Nanofiber fabrication and electrospraying parameters were given in Table 1. Nanofiber mats were placed between two polyethylene terephthalate (PET) patterns to keep the coated area to be covered under control (Suppl. Video 1). While the nanofiber mat dimensions 10 cm × 38 cm, the coated area was 2.5 cm × 8.5 cm. Coated amounts of GO were 2.5 mg GO, 5.0 mg GO, 7.5 mg GO, 10.0 mg GO and 12.5 mg GO for each side of nanofiber mats and dried 24 hours in fume hood. The samples were named as NF0.0, NF2.5, NF5.0, NF7.5, NF10.0 and NF12.5, respectively. 0.1 M hydrazine monohydrate solution was prepared for coated GO reduction reaction [18]. GO-coated nanofiber mats were taken in a 100 mL reaction flask and 80 mL 0.1 M hydrazine monohydrate solution was added to flask. Reduction reaction is carried on 3 hours and 95 °C with reflux system (Figure 1). Nanofiber mats were dried under room conditions in a fume hood for 24 hours.

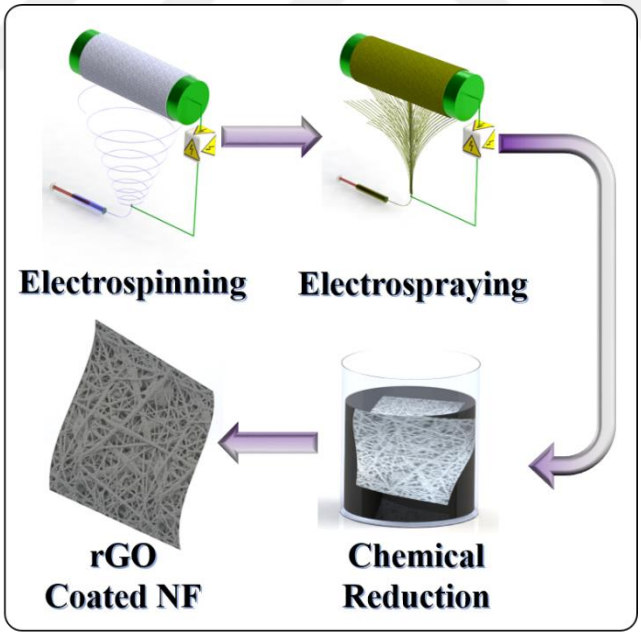


Figure 1 : Schematic illustration of the fabrication of rGO coated PVDF nanofiber mats.

Table 1 : Electrospinning and electrospraying parameters.

Parameters	Electrospinning	Electrospray
Concentration	10% (wt.)	0.5 (mg mL^{-1})

Voltage	26 kV	35 kV
Feed rate	4 mL h^{-1}	30 mLh^{-1}
Distance	15 cm	8 cm
Collector spin rate	300 rpm	300 rpm

2.2.3. Nanogenerator fabrication

Piezoelectric nanogenerators were prepared as a multi-layered structure (Figure 2) as explained in ref. [8]. Aluminum (Al) tapes were used as top and bottom electrodes of nanogenerator device and reduced graphene oxide (rGO) coated nanofibers were sandwiched between tapes. Copper tapes were also used on top and bottom electrodes for electrical contacts of nanogenerator. Then, top and bottom sides of nanogenerators were coated with 50 µm thick PDMS and cured at 100 °C for 20 minutes.

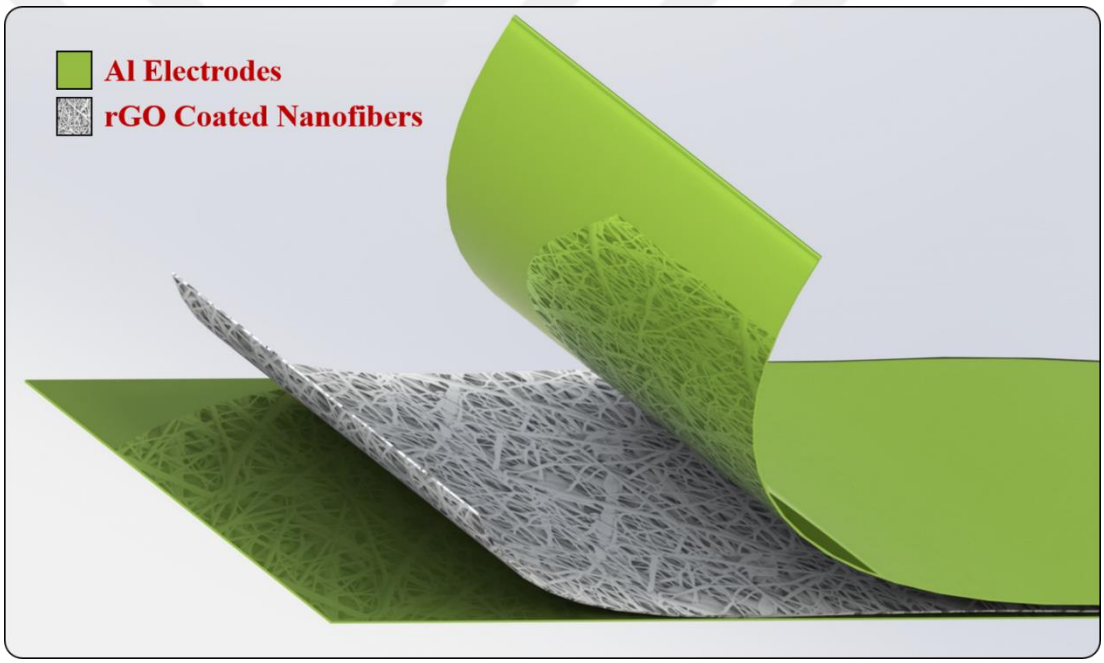


Figure 2 : Laminated structure of piezoelectric nanogenerators.

2.3. Characterization

Powder PVDF, PVDF nanofiber mat, GO-coated PVDF nanofibers and rGO-coated PVDF nanofibers were analyzed with NICOLET - iS50 Fourier Transform Infrared spectrometer (FT-IR) to determine the structural properties such as crystalline phases and reduction effect. Crystal structure of PVDF powder and PVDF nanofiber was also analyzed with X-Ray diffractometer (XRD) (Bruker AXS/Discovery D8) to show the β-phase formation. Scanning electron microscope (SEM) (Carl Zeiss/Gemini 300) was used for morphological analysis of coated PVDF nanofibers. The characterization of

piezoelectric energy harvesting was performed with an oscilloscope (GW-INSTEK 1102B) and electro-mechanical test apparatus (Figure 3) which was designed and produced in our previous work (Supporting Video 2) [8].

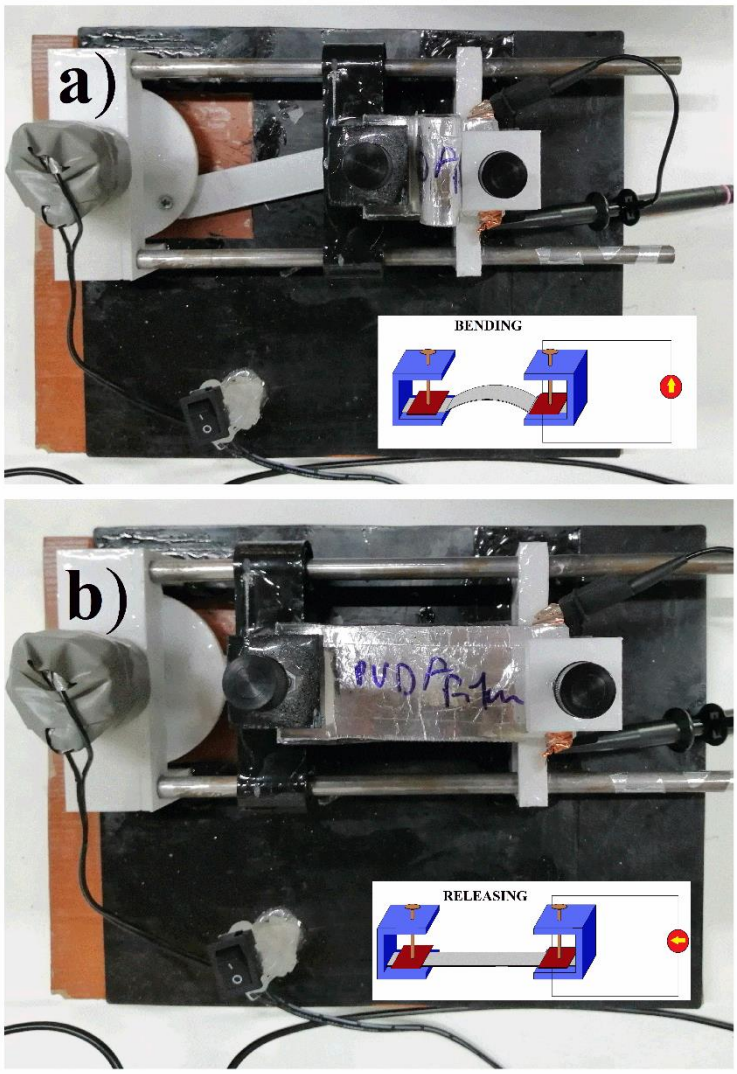


Figure 3 : Electro-mechanical test apparatus: a) bend state and b) released state of nanogenerator.

3. Results and Discussion

3.1. FT-IR and XRD analysis

The transition in crystalline phases of PVDF macromolecules has important role in energy harvesting performance [30,31]. FT-IR analysis is considered as an easy, fast and efficient method to determine the phase transitions of macromolecules. As can be seen from Figure 4a, β-phase transition occurred after electrospinning process and reduction of GO on nanofibers by wet chemical method did not disrupt the β phase formation. While the FT-IR spectrum of powder PVDF gave α phase peaks intensely,

polymer went to zig-zag β phase conformation after electrospinning process. Absorbance peaks at about 480 cm^{-1}, 610 cm^{-1}, 755 cm^{-1}, 795 cm^{-1}, 1210 cm^{-1} are represented by α type conformation. These peaks did not disappear completely in neat nanofiber's FT-IR spectrum, while the β phase peaks were rising. Self-polarization of PVDF macromolecules by electrospinning method is a commonly known phenomenon. Most important factor to provide self-polarization is atomic mobility of side groups of PVDF chains in solution phase. Hydrogen and fluorine side atoms can easily form electroactive polar β-phase under electrical field [32]. Beside the electrical field-assisted polarization, electrospinning process provides also applying mechanical stretching force onto formed polymer jets [33].

On the other hand, reduction process of nanofibers has shown a dramatic phase transition rate with the considering peak intensities. All α phase peaks almost disappeared, after reduction process, since exposing the materials to high temperature changed the crystalline phase of PVDF macromolecules [34]. Additionally, vibrational peaks at 1234 and 840 cm^{-1} are γ and β peaks. FT-IR analysis also performed the validation of GO formation and GO reduction in Figure 4b. GO showed stretching vibrations at 1730 cm^{-1} from C=O and between 2900 cm^{-1}-3600 cm^{-1} O-H bonds. A skeletal vibration was also observed at 1620 cm^{-1} from C=C bonds [35]. These three important peaks signify the oxidation effect on graphene surfaces. With the reduction of GO, especially C=O and O-H groups have been removed from graphene surface. Thus, the peaks at 1740 cm^{-1} and between 2900 cm^{-1}-3600 cm^{-1} have disappeared. However, the skeletal vibration of C=C have not completely disappeared because of π bonds between C atoms in graphene structure.

FT-IR results also contain fraction of β phase among PVDF macromolecules according to Equation 1 [36].

$$F(\beta) = \frac{A_{840} + A_{1274}}{\left(\frac{K_\beta}{K_\alpha}(A_{766} + A_{976} + A_{1240})\right) + (A_{840} + A_{1274})} \quad (1)$$

In this equation, F(β) is β-phase fraction%. A766, A976, and A1240 are the absorption values at α-crystalline phase peaks. On the other hand, A840 and A1274 are the absorption values of β-crystalline phase peaks. All of these peak points can be varied from instrument to instrument ±5 cm^{-1}. K_α and K_β, which are absorbance coefficients,

are 6.13×104 and 7.73×104 $cm^2.mol^{-1}$, respectively. In this regard, β phase fraction percentages of PVDF powder, PVDF nanofiber, and solution treated PVDF nanofiber were 27.74%, 54.37%, and 56.70%, respectively.

XRD results of PVDF powder and PVDF nanofiber have verified their FT-IR results. The peaks at 2θ=19.78°, 2θ=26.33°, 2θ=32.76°, 2θ=35.62°, and 2θ=38.58° come from α phase of PVDF [37]. After electrospinning process, α phase peaks of PVDF have disappeared and β phase peak have risen at 2θ=20.73° (Figure 4c). Furthermore, similar to FTIR results, beta phase fraction can be calculated by Equation 2. See reference [36] for detailed description of equation. According to calculations, β crystalline phase fraction of PVDF nanofiber and PVDF powder were 66.80% and 16.60%, respectively.

$$F(\beta) = \frac{I_\beta}{I_\alpha + I_\beta + I_\gamma} \tag{2}$$

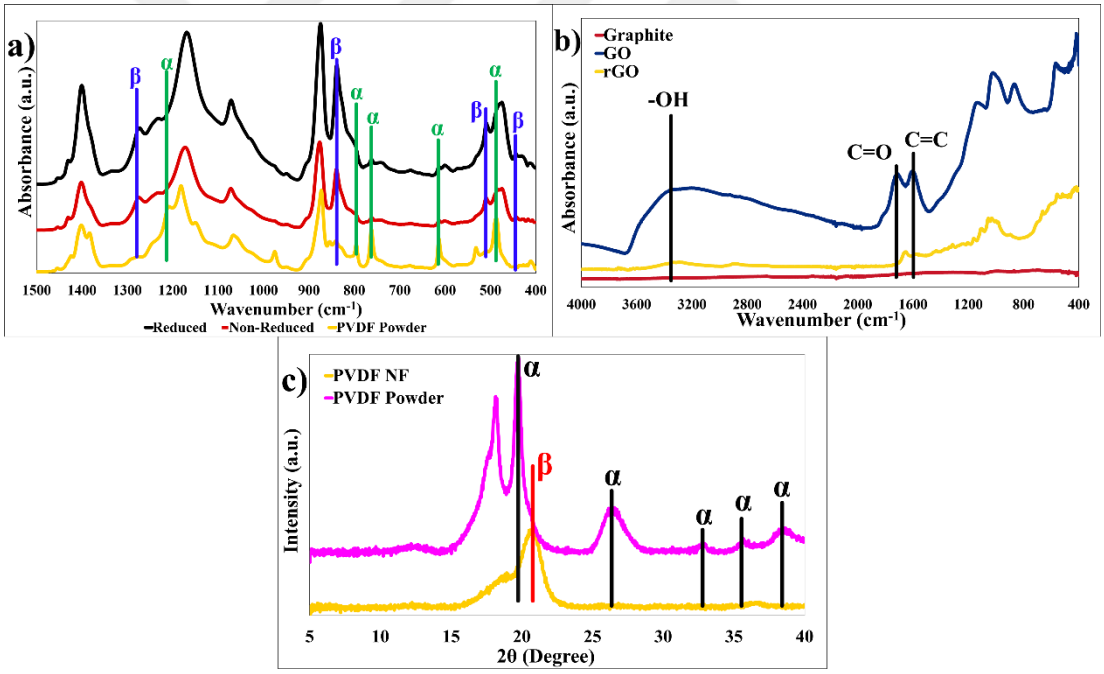


Figure 4 : a) FT-IR spectra of powder PVDF, PVDF nanofiber and reduced PVDF nanofiber, b) FT-IR spectrums of graphite, GO and rGO, and c) XRD results of powder and nanofiber (after reduction) PVDF.

3.2. SEM analysis

Morphology of the nanofibers and coated surfaces were investigated with SEM analysis. The average fiber diameter of the nanofibers was measured as a fairly low value of 206 nm after GO coating. In addition, after reduction of graphene oxide, the

average diameter increased to 227 nm. The reason for the increase in the diameter of the reduced graphene oxide-coated nanofibers is that the nanofiber structure is drawn due to heat treatment [38–40].

Considering the surface morphology of nanofibers coated with GO and rGO nanosheets, it was observed that the nanofiber surface was partially wrapped with GO sheets (non-reduced) with the help of the electro-spray deposition process. SEM images of GO-coated nanofibers have shown that GO nanosheets covered up the nanofibers like a layer (Figure 5a). On the other hand, after the reduction process, nanofibers have been wrapped tightly and uniformly by rGO sheets (Figure 5b). Since the GO nanosheets cover the surface of the nanofiber webs in general, the non-reduced fibers cannot be clearly seen separately, whereas the rGO nanosheets tightly surround the fibers of the nanofiber after reduction, the fibers appear more pronounced. There are several studies on graphene-wrapped nanofibers of different materials which are based on dip-coating principle [41–45] in the literature. SEM images of samples clearly show the high electrical field effect in covering up nanofibers with GO nanosheets. In aqueous media, particle mobility is at its maximum; secondary interactions between oxidized groups of GO and polymer is driving force to be covering of nanofibers by graphene sheets [41,42]. However, the tight and uniform wrapping of nanofibers with rGO is due to different reasons. One of the reasons for this is the heat effect that highly orient the layers of graphene [27,28]. Another reason for nanofibers to be wrapped with rGO is secondary interactions. By removing the oxidized groups from the graphene layer, secondary interactions have increased due to the increased electro-positive character between the fluorinated polymer surface and the graphene surface consisting of C and H atoms [22–26]. Furthermore, drying process of GO coated nanofibers have provided high stability between polymer and graphene oxide layers so that graphene layers were not detached from polymer wet chemical reduction process even at 95 °C.

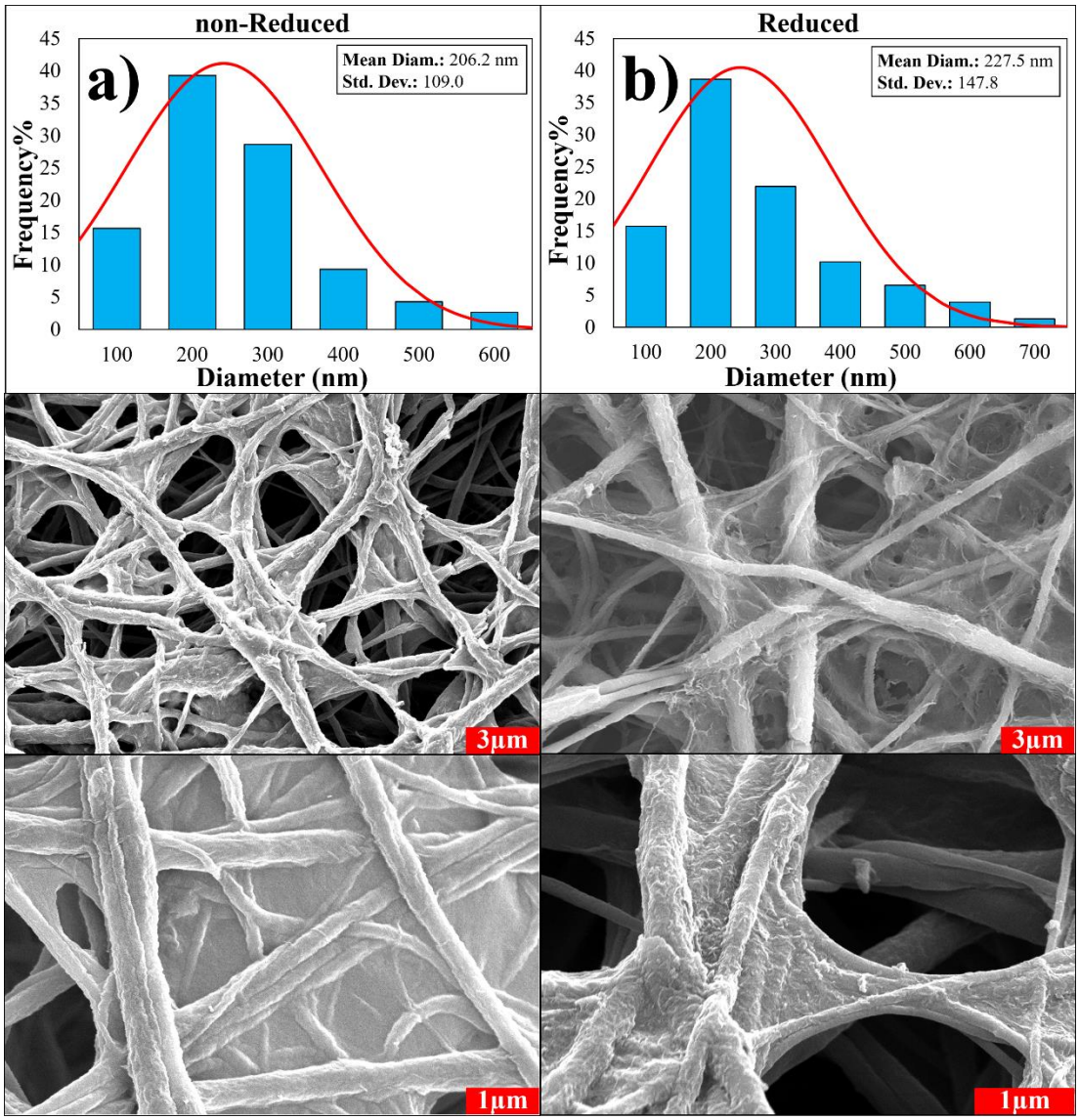


Figure 5 : SEM images and fiber nanofiber diameter distribution graphs of a) GO coated and b) rGO coated PVDF nanofibers Thermal analysis results.

3.3. Piezoelectric measurements

Fabricated piezoelectric nanogenerators have been characterized as energy harvesting devices. Output voltage of produced nanogenerators were presented in Figure 6. In piezoelectric measurements, graphene electrode thickness clearly affected the output voltage because of relatively high electrical resistivity of carbonic materials [46,47]. In this situation, electrical resistivity of electrodes decreases as increasing graphene layer thickness; with the other words, electrode activity increases since zero point to a threshold and dramatically decreases above this threshold because of increasing resistivity [48]. Output voltage of 2.5 mg GO coated nanogenerator showed lower output voltage than neat PVDF nanofiber based nanogenerator. In addition, the output

voltage has increased up to a coating value of 7.5 mg. Above this amount of coating, output voltage was dramatically decreased with high signal intensity (Figure 6). Maximum output voltage values (Vp-p) of nanogenerators were consistent with this theory. Thus, Vp-p was obtained as 0.688 V in neat nanofiber nanogenerator and 2.5 mg GO coating application have decreased this value to 0.488 V. However, the Vp-p increased till 1.00 V between 2.5 mg to 7.5 mg coating thicknesses and then, decreased to 0.232 V at 12.5 mg coating (Figure 7-a). Furthermore, piezoelectric material amount affected the output voltage and current of nanogenerators [49]. According to this information, relationship between maximum output voltage and as piezoelectric material, polymer mass was examined by calculating produced voltage for each grams of polymer (VpG) with different GO coatings. As the result, the VpG value decreased in 2.5 mg GO coating compared to without coating and then, increased between 2.5 mg and 7.5 mg coating, reaching 5.988 V g^{-1} at 7.5 mg, in line with the maximum voltage results. With a coating thickness of more than 7.5 mg, the VpG value decreased proportionally, similar to the maximum voltage results (Figure 7b).

Reduction on Vp-p by a thin GO coated layer is directly caused by higher electrical resistivity of rGO, compared to Al electrodes. While Al electrodes directly collect and carry the electrical charge, in NF2.5, electrical charge firstly reaches to rGO layer, which decreases the magnitude of charge by electrical resistivity, and then rGO carries the charge to Al electrodes. On the other hand, thicker rGO coating provided better output results thanks to better fiber coverage and higher electrical conductivity on nanofiber mat surface. However, Vp-p reduction on open circuit voltage for HNF12.5 can be explained with increasing electrical resistivity by the increasing graphene electrode thickness theory [50], which is mentioned above. Further, VpG analysis obviously showed that the output performance improvement by rGO coating onto nanofiber mat directly effect of rGO coating, without materials amounts effect.

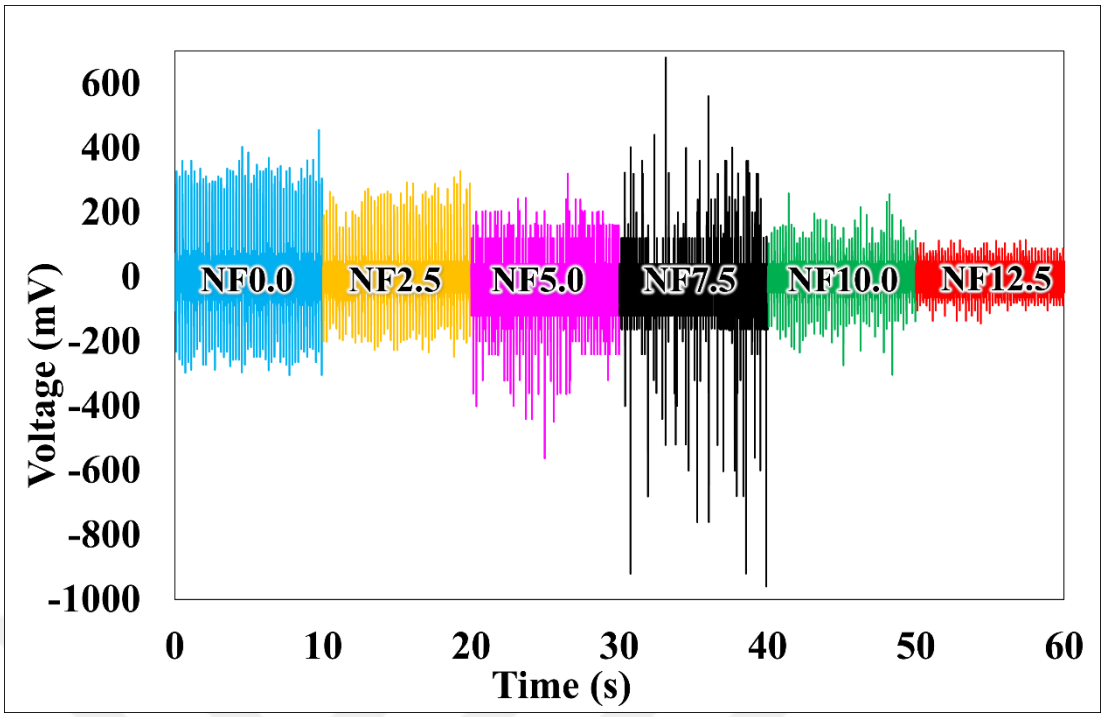


Figure 6 : Output voltage graphs of rGO coated nanofiber based nanogenerators.

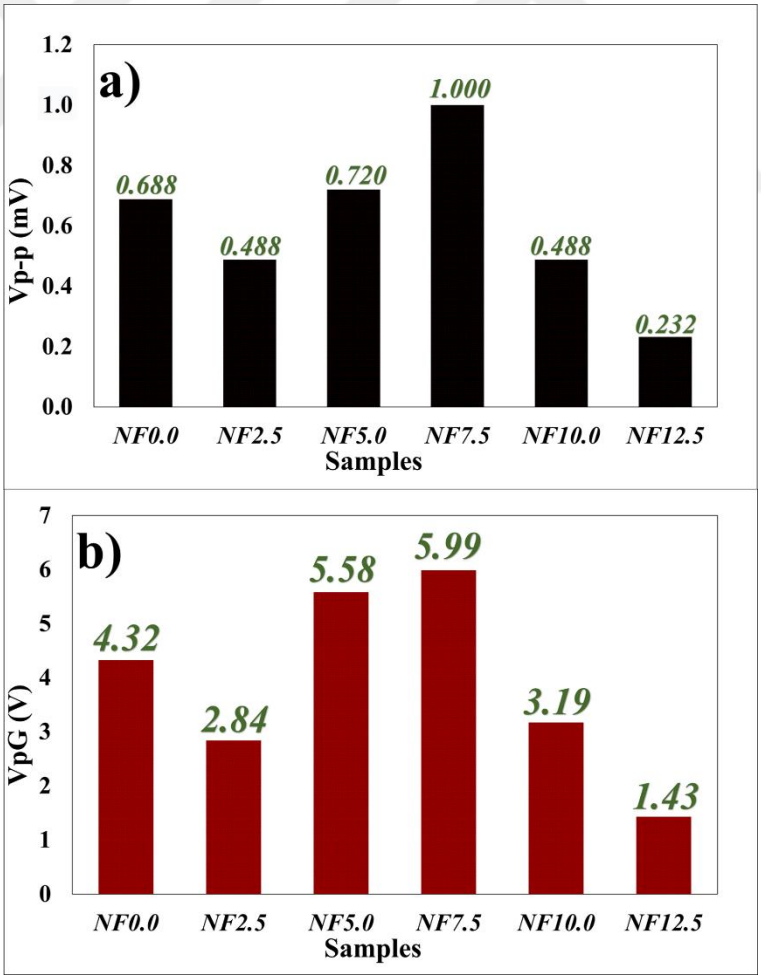


Figure 7 : a) Maximum output voltage and b) VpG values of nanogenerators.

4. Conclusions

Here, we developed flexible nanogenerators having electrodes with reduced graphene oxide which was coated in different thicknesses with the ESD technique and then, the piezoelectric performance of produced nanogenerators were characterized. The piezoelectric-ferroelectric β-crystalline phase of PVDF was proven by FT-IR and XRD analysis, especially the effect of reduction on β-phase formation is seen in FT-IR results. SEM analysis showed that diameters of the most of the fibers were between 150-300 nm. In addition, PVDF nanofibers were homogeneously coated with GO nanosheets, moreover, in the reduction phase, the rGO nanosheets have wrapped the fibers of the mat more firmly under the influence of temperature. As a result of energy harvesting tests, the coated graphene nanosheets thickness increased the output voltage but decreased the threshold output voltage, relatively. This can be caused by increasing surface resistivity of rGO nanosheets with increasing thickness. In addition, when VpG values were examined, it was found that rGO electrodes directly affected the output voltage of nanogenerators. Considering that each nanogenerator was produced in the same standard, it can be concluded that the two most important parameters that will affect the output voltage are the amount of rGO coating and the piezoelectric material. The effect of coating thickness can be clearly seen in the VpG results, that is, the VpG increased as the rGO thickness increased. The VpG value reached at its maximum value (5.98 V g^{-1}) as a result of 7.5 mg of GO coating and then, decreased as thickness continued to increase.

Acknowledgment

This study was supported by Turkish Scientific and Technical Research Council, TUBITAK, project no: 219M103. This article is based upon work from COST Action "High-performance Carbon-based composites with Smart properties for Advanced Sensing Applications" (EsSENce Cost Action CA19118, https://www.context-cost.eu) supported by COST (European Cooperation in Science and Technology, https://www.cost.eu

Conflict of Interest

Competing Interest: On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

References

[1] **Abdullah, I. Y., Yahaya, M., Jumali, M. H. H., & Shanshool, H. M.** (2014). Effect of annealing process on the phase formation in Poly(vinylidene fluoride) thin films. *AIP Conference Proceedings, 1614*, 147–151. https://doi.org/10.1063/1.4895187.

[2] **Bae, J., Baek, I., & Choi, H.** (2017). Efficacy of piezoelectric electrospun nanofiber membrane for water treatment. *Chemical Engineering Journal, 307*, 670–678. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.125.

[3] **Bakir, M., Meyer, J. L., Hussainova, I., Sutrisno, A., Economy, J., & Jasiuk, I.** (2017). Periodic Functionalization of Graphene-Layered Alumina Nanofibers with Aromatic Thermosetting Copolyester via Epitaxial Step-Growth Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics, 218(24),* 1–6. https://doi.org/10.1002/macp.201700338.

[4]. **Bedeloğlu, A., & Taş, M.** (2016). Graphene and Its Production Methods. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering, 16(3),* 544–554. https://doi.org/10.5578/fmbd.32173.

[5] **Ünsal, Ö. F., & Çelik Bedeloğlu, A.** (2018). İletken Polimer Esaslı Nanojeneratörler. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering,* 18, 640–647.

[6] **Choi, S. S., Lee, Y. S., Joo, C. W., Lee, S. G., Park, J. K., & Han, K. S.** (2004). Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator. *Electrochimica Acta, 50*, 339–343. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.057.

[7] **El Achaby, M., Arrakhiz, F. Z., Vaudreuil, S., Essassi, E. M., & Qaiss, A.** (2012). Piezoelectric β-polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide - PVDF nanocomposite films. *Applied Surface Science, 258(19),* 7668–7677. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.118.

[8] **Ünsal, Ö. F., & Çelik Bedeloğlu, A.** (2018). Recent Trends in Flexible Nanogenerators: A review. *Material Science Research India, 15(2),* 114–130. https://doi.org/10.13005/msri/150202.

[9] **Fei, L., Yoo, S. H., Villamayor, R. A. R., Williams, B. P., Gong, S. Y., Park, S., Shin, K., & Joo, Y. L.** (2017). Graphene Oxide Involved Air-Controlled Electrospray for Uniform, Fast, Instantly Dry, and Binder-Free Electrode Fabrication. *ACS Applied Materials and Interfaces, 9(11),* 9738–9746. https://doi.org/10.1021/acsami.7b00087.

[10] **Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., van der Zande, A. M., & McEuen, P. L.** (2007). Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 25(6),* 2558. https://doi.org/10.1116/1.2789446.

[11] **Ghafari, E., & Lu, N.** (2019). Self-polarized electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber for sensing applications. *Composites Part B: Engineering*, *160*, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.011.

[12] **Gu, H., Huang, Y., Zuo, L., Fan, W., & Liu, T.** (2016). Graphene sheets wrapped carbon nanofibers as a highly conductive three-dimensional framework for perpendicularly anchoring of MoS2: Advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, *219*, 604–613. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.015.

[13] **Hu, T., Xin, G., Sun, H., Sun, X., Yu, M., Liu, C., & Lian, J.** (2014). Electrospray deposition of a Co3O4 nanoparticles-graphene composite for a binder-free lithium ion battery electrode. *RSC Advances*, *4(4)*, 1521–1525. https://doi.org/10.1039/c3ra45571h.

[14] **Ippili, S., Jella, V., Thomas, A. M., Yoon, C., Jung, J. S., & Yoon, S. G.** (2021). ZnAl-LDH-induced electroactive β-phase and controlled dielectrics of PVDF for a high-performance triboelectric nanogenerator for humidity and pressure sensing applications. *Journal of Materials Chemistry A*, *9(29)*, 15993–16005. https://doi.org/10.1039/d1ta02966e.

[15] **Jaworek, A., & Sobczyk, A. T.** (2008). Electrospraying route to nanotechnology: An overview. *Journal of Electrostatics*, *66(3–4)*, 197–219. https://doi.org/10.1016/j.elstat.2007.10.001.

[16] **Khan, A. A., Mahmud, A., & Ban, D.** (2019). Evolution from single to hybrid nanogenerator: A contemporary review on multimode energy harvesting for self-powered electronics. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, *18*, 21–36. https://doi.org/10.1109/TNANO.2018.2876824.

[17] **Kim, W. S., Moon, S. Y., Kim, H. J., Park, S., Koyanagi, J., & Huh, H.** (2015). Large-scale graphene-based composite films for flexible transparent electrodes fabricated by electrospray deposition. *Materials Research Express, 1(4)*. https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/4/046404.

[18] **Kong, L., Li, T., Hng, H., Boey, F., Zhang, T., Energy, S. L.-L. N.** (2014). Waste energy harvesting. Springer. Retrieved from https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-642-54634-1.pdf

[19] **Lavanya, T., Dutta, M., & Satheesh, K.** (2016). Graphene wrapped porous tubular rutile TiO2 nanofibers with superior interfacial contact for highly efficient photocatalytic performance for water treatment. *Separation and Purification Technology*, *168*, 284–293. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.059.

[20] **Lee, C. K., Park, K. W., Hwang, S. W., Lee, S. B., & Shim, J. K.** (2013). Direct electrospray deposition of graphene onto paper and effect of binder on its surface resistance. Journal of Nanoscience and *Nanotechnology*, *13(10)*, 7108–7111. https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7873.

[21] **Li, H., Guo, H., Huang, K., Liu, B., Zhang, C., Chen, X., Xu, X., & Yang, J.** (2018). Carbon electrode with conductivity improvement using silver nanowires for high-performance supercapacitor. *Applied Physics A:*

Materials Science and Processing, 124(11), 1–8. https://doi.org/10.1007/s00339-018-2182-4.

[22] **Liao, Y., Wang, R., Tian, M., Qiu, C., & Fane, A. G.** (2013). Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science, 425–426,* 30–39. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.023.

[23] **Liu, J., Fu, X., Cao, D. P., Mao, L., Wang, J., Mu, D. H., Mi, B. X., Zhao, B. M., & Gao, Z. Q.** (2015). Stacked graphene-TiO2 photoanode via electrospray deposition for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics, 23,* 158–163. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.04.021.

[24] **Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M.** (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano, 4(8),* 4806–4814. https://doi.org/10.1021/nn1006368.

[25] **Muñoz, R., & Gómez-Aleixandre, C.** (2013). Review of CVD synthesis of graphene. Chemical Vapor Deposition, 19(10–12), 297–322. https://doi.org/10.1002/cvde.201300051.

[26] **Mustafa, M., Awais, M. N., Pooniah, G., Choi, K. H., Ko, J., & Doh, Y. H.** (2012). Electrospray deposition of a graphene-oxide thin film, its characterization and investigation of its resistive switching performance. *Journal of the Korean Physical Society, 61(3),* 470–475. https://doi.org/10.3938/jkps.61.470.

[27] **Novoselov, K. S.** (2011). Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics, 83(3),* 837–849. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.837.

[28] **Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J.** (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science, 90,* 75–127. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.

[29] **Roy, K., & Mandal, D.** (2018). CdS decorated rGO containing PVDF electrospun fiber based piezoelectric nanogenerator for mechanical energy harvesting application. *AIP Conference Proceedings, 1942*, 1–5. https://doi.org/10.1063/1.5028756.

[30] **Samadi, A., Hosseini, S. M., & Mohseni, M.** (2018). Investigation of the electromagnetic microwaves absorption and piezoelectric properties of electrospun Fe3O4-GO/PVDF hybrid nanocomposites. *Organic Electronics, 59.* 149–155. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.04.037.

[31] **Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., Jin, M. H., Jeong, H. K., Kim, J. M., Choi, J. Y., & Lee, Y. H.** (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials, 19(12),* 1987–1992. https://doi.org/10.1002/adfm.200900167.

[32] **Singh, H. H., & Khare, N.** (2019). Improved performance of ferroelectric nanocomposite flexible film based triboelectric nanogenerator by controlling surface morphology, polarizability, and hydrophobicity. *Energy, 178*, 765–771. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.150.

[33] **Stachewicz, U., Dijksman, J. F., Yurteri, C. U., & Marijnissen, J. C. M.** (2010). Volume of liquid deposited per single event electrospraying controlled by nozzle front surface modification. *Microfluidics and Nanofluidics, 9(4–5),* 635–644. https://doi.org/10.1007/s10404-010-0576-5.

[34] **Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. B. T., & Ruoff, R. S.** (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon, 45(7),* 1558–1565. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034.

[35] **Tang, H., Yang, C., Lin, Z., Yang, Q., Kang, F., & Wong, C. P.** (2015). Electrospray-deposition of graphene electrodes: A simple technique to build high-performance supercapacitors. *Nanoscale, 7(20),* 9133–9139. https://doi.org/10.1039/c5nr00465a.

[36] **Tas, M., Altin, Y., & Bedeloglu, A.** (2019). Graphene and graphene oxide-coated polyamide monofilament yarns for fiber-shaped flexible electrodes. *Journal of the Textile Institute, 110(1),* 67–73. https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1460039.

[37] **Taylor, A. P., & Velásquez-García, L. F.** (2015). Electrospray-printed nanostructured graphene oxide gas sensors. *Nanotechnology*, *26(50)*. https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/50/505301.

[38] **Thirugunanam, L., Kaveri, S., Etacheri, V., Ramaprabhu, S., Dutta, M., & Pol, V. G.** (2017). Electrospun nanoporous TiO2 nanofibers wrapped with reduced graphene oxide for enhanced and rapid lithium-ion storage. *Materials Characterization, 131*, 64–71. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.06.012.

[39] **Ünsal, Ö. F., Altın, Y., & Çelik Bedeloğlu, A.** (2020). Poly(vinylidene fluoride) nanofiber-based piezoelectric nanogenerators using reduced graphene oxide/polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science, 137(13),* 1–14. https://doi.org/10.1002/app.48517.

[40] **Vijayakumar, R. P., Khakhar, D. V., & Misra, A.** (2010). Studies on α to β phase transformations in mechanically deformed PVDF films. *Journal of Applied Polymer Science, 117(6),* 3491–3497. https://doi.org/10.1002/APP.32218.

[41] **Wang, Z. L.** (2020). On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations. *Nano Energy, 68,* 104272. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104272.

[42] **Woo, Y., Duesberg, G. S., & Roth, S.** (2007). Reduced contact resistance between an individual single-walled carbon nanotube and a metal electrode by a local point annealing. *Nanotechnology, 18(9).* https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/9/095203.

[43] **Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Liu, B., Tang, D., Yu, B., Jiang, C., & Cheng, H. M.** (2009). Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation. *ACS Nano, 3(2),* 411–417. https://doi.org/10.1021/nn900020u.

[44] **Xin, G., Sun, H., Hu, T., Fard, H. R., Sun, X., Koratkar, N., Borca-Tasciuc, T., & Lian, J.** (2014). Large-area freestanding graphene paper for superior thermal management. *Advanced Materials, 26(26),* 4521–4526. https://doi.org/10.1002/adma.201400951.

[45] **Xu, M., Reichman, B., & Wang, X.** (2019). Modeling the effect of electrode thickness on the performance of lithium-ion batteries with experimental validation. *Energy, 186,* 115864. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115864.

[46] **Xue, Y., Yang, T., Zheng, Y., Wang, E., Wang, H., Zhu, L., Du, Z., Hou, X., & Chou, K. C.** (2022). The mechanism of a PVDF/CsPbBr3 perovskite composite fiber as a self-polarization piezoelectric nanogenerator with ultra-high output voltage. *Journal of Materials Chemistry A.* https://doi.org/10.1039/d2ta03559f.

[47] **Yaqoob, U., Uddin, A. S. M. I., & Chung, G. S.** (2017). A novel tri-layer flexible piezoelectric nanogenerator based on surface- modified graphene and PVDF-BaTiO 3 nanocomposites. *Applied Surface Science, 405,* 420–426. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.314.

[48] **Yin, Y. X., Xin, S., Wan, L. J., Li, C. J., & Guo, Y. G.** (2011). Electrospray synthesis of silicon/carbon nanoporous microspheres as improved anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C, 115(29),* 14148–14154. https://doi.org/10.1021/jp204653y.

[49] **Zhang, L., Fan, W., & Liu, T.** (2016). Flexible hierarchical membranes of WS2 nanosheets grown on graphene-wrapped electrospun carbon nanofibers as advanced anodes for highly reversible lithium storage. *Nanoscale, 8(36),* 16387–16394. https://doi.org/10.1039/c6nr04241d.

[50] **Zhou, H., Shi, Y., Dong, Q., Zhang, H., Xing, Y., Wang, K., & Du, Y.** (2014). Hole-Conductor-Free, Metal-Electrode-Free TiO 2 /CH 3 NH 3 PbI 3 Heterojunction Solar Cells Based on a Low-Temperature Carbon Electrode. *The journal of physical chemistry letters, 5(18),* 3241-3246.

EK E

Çizelge E.1 : Pürüzlendirilmiş nanolifli yapı esaslı nanojeneratörlere ait katman kalınlığı başına voltaj ve akım değerlerini gösterir tablo.

Numune	V/µm	µA/µm
HNF0	7,603	5,124
HNF6	4,000	3,067
HNF8	2,454	2,209
HNF10	4,921	2,540
HNF15	3,294	1,647
HNF30	4,028	2,083

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Ömer Faruk ÜNSAL

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans **:** 2015, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans **:** 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2020-Halen Araştırma Görevlisi, Polimer Malzeme Mühendisliği, Bursa Teknik Üniversitesi

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **MAKALELER**

Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A. (2024). Strategic Solvent System Tuning for the Development of PVDF and TPU Nanofibers. Journal of Innovative Engineering and Natural Science, 4, 138–150.

Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A. (2023). Nanofiber mat-based highly compact piezoelectric-triboelectric hybrid nanogenerators. Express Polymer Letters, 17, 564–579 (2023).

Ünsal, Ö. F. & Çelik Bedeloğlu, A. (2023). Three-Dimensional Piezoelectric-Triboelectric Hybrid Nanogenerators for Mechanical Energy Harvesting. ACS Applied Nano Materials, 6(16), 14656-14668. http://doi:10.1021/acsanm.3c01973.

Ünsal, Ö. F., Altın, Y., Çelik Bedeloğlu, A. (2023). Flexible Electrospun PVDF Piezoelectric Nanogenerators with Electrospray-Deposited Graphene Electrodes. Journal of Electronic Materials, 52, 2053–2061. http://doi:10.1007/s11664-022-10169-w.

- **KİTAP BÖLÜMLERİ**

Ünsal, Ö. F., & Çelik Bedeloğlu, A. (2022). Waste Mechanical Energy Harvesting from Vehicles by Smart Materials. In *Energy from Waste* (pp. 461-472). CRC Press.

Ünsal, Ö. F., & Çelik Bedeloğlu, A. (2023). Flexible and Wearable Strain Sensors. *Flexible and Wearable Sensors: Materials, Technologies, and Challenges*, 115.

- **BİLDİRİLER**

Ömer Faruk Ünsal, Ayşe Bedeloğlu (2022). Effect of nanofiber surface roughness on PVDF-TPU hybrid nanofiber based hybrid nanogenerators, *2nd International Salzburg Conference for Smart Materials 2022* (2nd SCSM), Salzburg, Austria.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **MAKALELER**

Yeşildağ, N., Ünsal, Ö. F., Gömeç, R., & BEDELOĞLU, A. (2023). Detecting acetone from breath using a PrFeO3-doped PANi/TiO2-coated PAN nanofiber sensor for non-invasive diabetic diagnosis. *Journal of Innovative Engineering and Natural Science*, *3*(2), 153-166.

Ivanoska-Dacikj, A., Oguz-Gouillart, Y. *et. al.* (2023). Advanced and Smart Textiles during and after the COVID-19 Pandemic: Issues, Challenges, and Innovations. *Healthcare 11* (8), 1115.

ÇETİNOĞLU, M., FINDIK, G., ÜNSAL, Ö. F., & BEDELOĞLU, A. (2021). Stretchable piezoresistive sensors with graphene and polyaniline coated woven polyester fabrics. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering, 22*(8th ULPAS-Special Issue 2021), 28-38.

DEMİR, E., ÜNSAL, Ö. F., EMİROĞLU, F., & BEDELOĞLU, A. (2021). Wearable Textile-Based Piezoelectric Nanogenerators With Graphene/ZnO/AgNW. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering, 22*(8th ULPAS-Special Issue 2021), 59-69.

Altin, Y., Unsal, O. F., & Bedeloglu, A. C. (2021). Fabrication and characterization of polyaniline functionalized graphene nanosheets (GNSs)/polydimethylsiloxane (PDMS) nanocomposite films. *Polymers and Polymer Composites, 29*(9_suppl), S741-S752.

Ünsal, Ö. F., ALTIN, Y., & BEDELOĞLU, A. (2020). Dielectric properties of polyaniline-functionalized carbon nanotube/PDMS nanocomposites. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 25*(2), 861-874.

Altin, Y., Yilmaz, H., Unsal, O. F., & Bedeloglu, A. C. (2020). Graphene oxide modified carbon fiber reinforced epoxy composites. *Journal of Polymer Engineering, 40*(5), 415-420.

Ünsal, Ö. F., Altın, Y., & Çelik Bedeloğlu, A. (2020). Poly (vinylidene fluoride) nanofiber-based piezoelectric nanogenerators using reduced graphene oxide/polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science, 137*(13), 48517.

Ünsal, Ö. F., & Bedeloğlu, A. Ç. (2018). İletken Polimer Esaslı Nanojeneratörler. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18*(2), 640-647.

Unsal, O. F., & Bedeloglu, A. C. (2018). Recent trends in flexible nanogenerators: A review. *Mater. Sci. Res. India, 15*, 114-130.

- **KİTAP BÖLÜMLERİ**

Ünsal, Ö. F., Borazan, İ., & Bedeloğlu, A. Ç. (2022). Piezoelectric Materials for Energy Applications. In *Handbook of Energy Materials* (pp. 1-39). Singapore: Springer Nature Singapore.

Ünsal, Ö. F., İsmail, B., & Bedeloğlu, A. Ç. (2022). Textile-Based Flexible Nanogenerators. In *Smart and Flexible Energy Devices* (pp. 575-587). CRC Press.

Ünsal, Ö. F., Hiçyilmaz, A. S., Yilmaz, A. N. Y., Altin, Y., Borazan, İ., & Bedeloğlu, A. Ç. (2020). Energy-generating textiles. In *Advances in Functional and Protective Textiles* (pp. 415-455). Woodhead Publishing.