



**ELEKTRO EĞRİLMİŞ PİEZO POLİMER NANO
KOMPOZİT ENERJİ ÜRETECİNİN PİEZOELEKTRİK
ENERJİ HASAT PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI**

Harun GÜÇLÜ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO EĞRİLMİŞ PİEZO POLİMER NANO KOMPOZİT ENERJİ
ÜRETECİNİN PİEZOELEKTRİK ENERJİ HASAT PERFORMANSININ
ARAŞTIRILMASI**

Harun GÜÇLÜ
0000-0002-5679-313X

Prof. Dr. Murat YAZICI
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2022

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTRO EĞRİLMİŞ PİEZO POLİMER NANO KOMPOZİT ENERJİ ÜRETECİNİN PİEZOELEKTRİK ENERJİ HASAT PERFORMANSININ ARAŞTIRILMASI

Harun GÜÇLÜ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat YAZICI

Piezoelektrik enerji hasadı uygulamaları çevremizde bulunan âtil enerjilerin verimli enerjiye dönüştürülmesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Mikro/nano elektronik yapıların harici bir güç kaynağına ihtiyaç duymadan çalıştırılması günümüzün en önemli çalışma alanlarıdır birisidir. Doktora tezi kapsamında PVDF (poliviniliden florür) piezo polimer ve PVDF/BaTiO₃ (Baryum titanat) piezo polimer nano kompozit nano enerji üreteçleri geliştirilmiş ve titreşimden piezo elektrik enerji hasadı gerçekleştirilmiştir. Yüksek genlikli mekanik titreşimden piezo elektrik enerji hasadı uygulamasında elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ nano üreteçler için optimum çözücü tipi, çözelti konsantrasyonu ve piezo seramik dolgu konsantrasyonu parametreleri belirlenmiştir. Bunun için üç farklı polimer konsantrasyonu (%10, %15, %20), dört farklı çözücü oranı (Aseton/DMF, 0:10, 2:8, 4:6, 6:4) ve üç farklı piezo nano partikül oranı (%5, %10, %15) kullanılmıştır. Elektro eğirme işlemi ile üretilen ince film nano fiber yapıların morfolojik ve kristal yapı incelemeleri SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi) testleri ile yapılmıştır. Piezoelektrik enerji üreteçleri ankastre giriş sistemine bağlanmış ve titreşimden piezoelektrik enerji hasadı gerçekleştirilmiştir. En yüksek piezoelektrik güç yoğunluğu çıktısı, (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) özelliklerine sahip nano üreteç ile 3,3 MΩ yük direnci altında 0,0143 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Piezoelektrik enerji hasadı, Nano üreteç, Piezoelektrik nanokompozit, Elektro eğirme, PVDF/BaTiO₃
2022, ix + 81 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF PIEZOELECTRIC ENERGY HARVESTING PERFORMANCE OF ELECTROSPUN PIEZO POLYMER NANO COMPOSITE ENERGY GENERATOR

Harun GÜÇLÜ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Automotive Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Murat YAZICI

Piezoelectric energy harvesting applications are widely used to convert the stagnant energies in the environment into efficient energy. Operating micro/nano electronic structures without needing an external power source is one of today's most important research fields. In this doctoral thesis, PVDF (polyvinylidene fluoride) piezo polymer and PVDF/BaTiO₃ (Barium titanate) piezo polymer nanocomposite nano energy generators were developed, and piezoelectric energy harvesting from vibration was performed. In the application of piezoelectric energy harvesting from high amplitude mechanical vibration, optimum solvent type, solution concentration, and piezo ceramic filler concentration parameters were determined for electrospun PVDF/BaTiO₃ nanogenerators. For this, three different polymer concentrations (10%, 15%, 20%), four different solvent ratios (Acetone/DMF, 0:10, 2:8, 4:6, 6:4) and three different piezo nanoparticle filler ratios (5%, 10%, 15%) were used. Morphological and crystal structure investigations of thin-film nanofiber structures produced by electrospinning were performed by SEM (scanning electron microscopy) and FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) tests. Piezoelectric nanogenerators were connected to the cantilever beam structure system, and piezoelectric energy harvesting from vibration was performed. The highest piezoelectric power density output was obtained as 0,0143 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ under 3.3 M Ω load resistance with the nanogenerator (PVDF/BaTiO₃, 5% BaTiO₃, 15% PVDF, Acetone/DMF (6:4)).

Keywords: Piezoelectric energy harvesting, Nanogenerator, Piezoelectric nanocomposite, Electrospinning, PVDF/BaTiO₃

2022, ix + 81 pages.

TEŞEKKÜR

Esirgeyen ve bağışlayan Allah'ın adıyla.

Bu eserin yazımı sırasında maddi ve manevi katkılarını esirgemeyen, bana bu süreçte her zaman destek olan sevgili eşim Sedanur Güçlü'ye, Annem Zübeyde Güçlü'ye, Babam Süleyman Güçlü'ye ve kardeşlerim Nazife ve Yavuz Güçlü'ye teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim hayatımız boyunca bizleri akademik olarak yetiştiren ve her türlü desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Murat Yazıcı'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu eserin yazımında manevi desteklerinden ötürü mesai arkadaşlarım Gönenç Duran, Emre Bulut, Muhammed Dönmez, Emre Dereli, Hakkı Özer, Serhat Osmanoglu ve Sami Torbalı kardeşlerime teşekkür ederim.

Harun Güçlü
16/08/2022

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Piezoelektrik Etki ve Piezoelektrik Malzemeler	3
2.2. PVDF İnce Film Üretim Yöntemleri.....	9
2.2.1 Sıcaklık altında gerdirme yöntemi	10
2.2.2 Dönel kaplama yöntemi	12
2.2.3 Elektro-eğirme yöntemi	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Malzemeler.....	25
3.2. Solüsyonların Hazırlanması	26
3.3. Elektro Eğirme Üretim Sistemi ve Üretim Parametreleri	30
3.4. Malzeme Karakterizasyon Yöntemleri	32
3.4.1. Morfolojik analiz yöntemi.....	32
3.4.2. Kristal yapı analiz yöntemi	32
3.5. Piezo Polimer Nano Enerji Üretici Üretimi.....	33
3.6. Piezoelektrik Enerji Hasadı Test Sistemi	34
3.7. Sayısal Modelleme	36
4. BULGULAR	38
4.1. Morfolojik Analiz.....	38
4.2. FTIR Analizleri	55
4.3. Piezo Elektrik Enerji Hasadı	59
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A_{α}	Alfa fazı absorpsiyon bandı [cm^{-1}]
A_{β}	Beta fazı absorpsiyon bandı [cm^{-1}]
d_{33}	Piezoelektrik katsayısı [pC/N]
d	Piezoelektrik katsayısı [pC/N]
D	Elektriksel potansiyel [V]
E	Elektriksel alan [V/m]
$F(\beta)$	Beta fazı oranı
Hz	Frekans [s^{-1}]
I	Akım [A]
P	Güç [W]
P_{rms}	Efektif Güç [W]
s	Mekaniksel esneklik [m/N]
σ	Gerilim [Pa]
T	Periyot [s]
V	Potansiyel Fark [V]
V_0	Açık devre Voltajı [V]
V_{rms}	Efektif Voltaj [V]
X	Gerinim
Ω	Direnç [ohm]
ε	Elektriksel geçirgenlik [F/m]

Kısaltmalar	Açıklama
BaTiO ₃	Baryum Titanat
CNT	Karbon Nano Tüp
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
KNN	Potasyum Sodyum Niobat
MEK	Metil Etil Keton
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp
NMP	N-Metil Prolidon
PMT-PT	Kurşun Magnezyum Niobat-Kurşun Titanat
PNJ	Piezoelektrik Nano Jeneratör
PVDF	Poliviniliden Florür
PZT	Kurşun Zirkonyum Titanat
rGO	Azaltılmış Grafen Oksit
RMS	Root Mean Square
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
TTT	Düzlem Zigzag Formasyonu
XRD	X-ray Diffraction
ZnO	Zirkonyum Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Direk ve tersine piezoelektrik etki	3
Şekil 2.2. Piezoelektrik malzemede çalışma modları.....	4
Şekil 2.3. α , β ve γ fazlarının polimer zincir yapıları.....	6
Şekil 2.4. PVDF için FTIR testi sonucunda α , β ve γ fazlarının karakteristik absorpsiyon bantları	8
Şekil 2.5. PVDF için XRD testi sonucunda α , β ve γ fazlarının kırılma düzlemleri	9
Şekil 2.6. Solüsyon hazırlama işlemi	10
Şekil 2.7. Polarizasyon işlemi ve test cihazları	11
Şekil 2.8. Dönel kaplama yöntemi	12
Şekil 2.9. Dönel kaplama ile üretilen PVDF ince filmlerin A) FTIR sonuçları B) piezoelektrik katsayısı C) film kalınlığı D) beta fazı oranları.....	13
Şekil 2.10. Elektro-eğirme yöntemi	15
Şekil 2.11. Optimizasyon sonuçları	17
Şekil 2.12. Titreşim testi sonucu güç değerleri	18
Şekil 2.13. P(VDF-TrFE)/MWCNT nano üreteç piezoelektrik çıktı değerleri.....	20
Şekil 2.14. Farklı polimer oranlarında ve solvent tiplerinde fiber yapı oluşma durumları.....	22
Şekil 3.1. PVDF polimer solüsyonların hazırlık aşaması	27
Şekil 3.2. PVDF/BaTiO ₃ polimer solüsyonların hazırlık aşaması	29
Şekil 3.3. Elektro eğirme test sistemi ve üretilen örnek numuneler.....	31
Şekil 3.4. Piezo polimer Nano Enerji Üreteci (PPN)	34
Şekil 3.5. Piezoelektrik Enerji Hasadı Test Sistemi.....	35
Şekil 3.6. Kompozit modelleme tekniği.....	36
Şekil 3.7. Piezo polimer nano üreteç kompozit modeli	37
Şekil 3.8. Piezo polimer nano üreteç sonlu elemanlar modeli	37
Şekil 4.1. X1 (%10 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için A) 1000x, B) 3000x ve C)6000x SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.2. X1 (%10 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için A) 1000x, B) 3000x ve C)6000x SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.3. X3 (%10 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.4. X4 (%10 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.5. Y1 (%15 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.6. Y2 (%15 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.7. Y3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.8. Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.9. Z1 (%20 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.10. Z2 (%20 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	43

Şekil 4.11.	Z3 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için A) 1000x, B) 3000x ve C) 6000x SEM görüntüleri.....	43
Şekil 4.12.	Elektro eğrilmiş on iki farklı PVDF nanofiber yapılarının SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.13.	X4 (%10 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için nano fiber çapları dağılımı	46
Şekil 4.14.	Y2 (%15 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için nano fiber çapları dağılımı	46
Şekil 4.15.	Y3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için nano fiber çapları dağılımı	47
Şekil 4.16.	Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için nano fiber çapları dağılımı	47
Şekil 4.17.	Z3 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için nano fiber çapları dağılımı	48
Şekil 4.18.	Elektro eğrilmiş fiber yapılar için ortalama nano fiber çapları.....	48
Şekil 4.19.	A (PVDF/BaTiO ₃ , %5 BaTiO ₃ , %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için A) 2000x, B) 6000x ve C) 10 000x D) 15 000x SEM görüntüleri...	49
Şekil 4.20.	B (PVDF/BaTiO ₃ , %10 BaTiO ₃ , %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için A) 2000x, B) 6000x ve C) 10 000x D) 15 000x SEM görüntüleri...	50
Şekil 4.21.	C (PVDF/BaTiO ₃ , %15 BaTiO ₃ , %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için A) 2000x, B) 6000x ve C) 10 000x D) 15 000x SEM görüntüleri...	50
Şekil 4.22.	Üç farklı BaTiO ₃ oranlarındaki elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃ piezo polimer nano kompozit için SEM görüntüleri A) 2000x, B) 6000x	51
Şekil 4.23.	A (%5 BaTiO ₃) için nano fiber çapları dağılımı.....	52
Şekil 4.24.	B (%10 BaTiO ₃) için nano fiber çapları dağılımı	52
Şekil 4.25.	C (%15 BaTiO ₃) için nano fiber çapları dağılımı	53
Şekil 4.26.	Elektro eğrilmiş BaTiO ₃ /PVDF fiber yapılar için ortalama nano fiber çapları.....	53
Şekil 4.27.	X1, X2, X3 ve X4 için FTIR analizi sonuçları	56
Şekil 4.28.	Y1, Y2, Y3 ve Y4 için FTIR analizi sonuçları	56
Şekil 4.29.	Z1, Z2 ve Z3 için FTIR analizi sonuçları	57
Şekil 4.30.	Y4, A, B ve C için FTIR analizi sonuçları.....	57
Şekil 4.31.	Anlık bası ve eğilme yükleri altında piezoelektrik enerji hasadı.....	59
Şekil 4.32.	A) Birinci temel frekans için sonlu elemanlar sonuçları B) Ankastre giriş sisteminde 15,17 Hz altında titreşim testi	60
Şekil 4.33.	3,3 MΩ yükte Z3 için açık devre voltaj sinyal profili	61
Şekil 4.34.	X1, X2, X3 ve X4 için farklı direnç yükleri altında piezoelektrik efektif voltaj değerleri	62
Şekil 4.35.	Y1, Y2, Y3 ve Y4 için farklı direnç yükleri altında piezoelektrik efektif voltaj değerleri	63
Şekil 4.36.	Z1, Z2 ve Z3 için farklı direnç yükleri altında piezoelektrik efektif voltaj değerleri	63
Şekil 4.37.	Elektro eğrilmiş PVDF ince film nano fiber yapılar için 3,3 MΩ direncinde efektif voltaj değerleri	65
Şekil 4.38.	Elektro eğrilmiş PVDF ince film nano fiber yapılar için 3,3 MΩ direncinde efektif güç değerleri	66
Şekil 4.39.	Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO ₃ nano üreteçler için açık devre voltaj değerleri.....	68
Şekil 4.40.	Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO ₃ nano üreteçler için BaTiO ₃ oranlarına bağlı olarak efektif voltaj değerleri.....	68
Şekil 4.41.	Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO ₃ nano üreteçler için piezoelektrik güç ve güç yoğunlukları	69

Şekil 4.42. Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃ nano fiberler için SEM görüntüleri ve dipol moment yönlenmeleri.....	70
--	----



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. α , β ve γ fazları için karakteristik absorpsiyon fazları	7
Çizelge 3.1. Her bir PVDF polimer solüsyonu için isimlendirme listesi.....	26
Çizelge 4.1. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO ₃ nano kompozit yapıların ortalama fiber çapları	54
Çizelge 4.2. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO ₃ nano fiber yapıların β fazı oranları	58
Çizelge 4.3. Elektro eğrilmiş PVDF nano üreteçlerinin efektif voltaj değerleri.....	65
Çizelge 4.4. Elektro eğrilmiş PVDF nano üreteçlerinin efektif güç yoğunluğu değerleri.....	67
Çizelge 4.5. Farklı test koşullarında literatürdeki elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃ nano üreteçlerinin piezoelektrik performanslarının karşılaştırılması	71
Çizelge 4.5. Farklı test koşullarında literatürdeki elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃ nano üreteçlerinin piezoelektrik performanslarının karşılaştırılması (devam).....	72

1. GİRİŞ

Enerji günümüzün en kritik ihtiyaçlarından birisidir. Fosil yakıtların kullanımına devam edilmesi dünyamız için hava ve çevre kirliliği başta olmak üzere çok sayıda çevre felaketini beraberinde getirmektedir. Bu doğrultuda yeni ve daha çevre dostu enerji kaynaklarının araştırılması ve yeni kaynaklardan enerji üreten sistemlerin geliştirilmesi için bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Mikro/nano yapıların harici bir güç kaynağına ihtiyaç duymadan çalıştırılması ve enerji ihtiyaçlarının karşılanması esastır. Mevcut durumunda mikro/nano yapıların güç ihtiyaçları elektrokimyasal piller tarafından karşılanmaktadır. Bu bataryaların ömürleri kısa ve mikro elektronik cihazlarının servis süresi boyunca tekrar tekrar değiştirilmeleri gerekmektedir. Tekrarlı değişimler ve bakımlar fazladan maliyet getirmektedir. Özellikle ulaşılması zor bölgelerde kullanılan cihazlar için, batarya değişimi daha zor olabilmektedir. Özellikle medikal sektöründe kullanılan cihazlarda bulunan elektrokimyasal bataryalar sağlık problemlerini de beraberinde getirmektedir. Geri dönüşümdeki zorluklarla beraber ve tüm bahsedilen dezavantajlar nedeniyle kendi enerjisini üreten sistemlerin geliştirilmesi üzerine ilgi her geçen gün artmaktadır. Kendinden güç olgusu, piller gibi harici bir güç kaynağı gerektirmeyen mikro/nano elektronik uygulamalar için uygun bir çözümdür. Enerji hasadı, etrafımızda ve çevremizde bulunan âtıl enerjilerinin faydalı enerjiye dönüştürülmesidir. Enerji hasadı sayesinde elektronik cihazların kullandıkları bataryalara alternatif çözümler üretilmektedir.

Enerji hasadı yöntemleri kullandıkları tekniklere göre değişmektedir. Elektromanyetik, triboelektrik, piezoelektrik, piroelektrik gibi farklı teknikler ile enerji hasadı gerçekleştirilebilmektedir. Bu teknikler içinde piezoelektrik enerji hasadı direkt olarak malzemenin kendisinden sağlandığı için diğer tekniklere nazaran bir adım öne çıkmaktadır. Piezoelektrik etki, kısaca piezo malzemedeki dipol momentler yardımı ile yapı üzerine gelen anlık deformasyonların potansiyel farka dönüştürülmesidir. Piezoelektrik malzemeler, ortam enerjisini (mekanik, ses, rüzgâr) faydalı enerjiye dönüştürebilmektedir. Piezoelektrik malzemeler, kristaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Piezo-kristaller ve piezo-seramiklerin, kırılğan yapıları nedeniyle yüksek genlikli titreşimler ve deformasyonlar altında kullanımları sınırlanmaktadır. Öte yandan, piezo polimerler daha sünek ve daha yüksek

yorulma ömrüne sahip oldukları için yüksek gerilim ve titreşimler altında iyi performans göstermektedirler. Piezo polimerler kullanılarak ultra ince film yapıda piezoelektrik özellikli nano jeneratörler üretilmektedir. Piezoelektrik nano jeneratörler (PNJ'ler), mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için kompakt, esnek ve uygun birer enerji hasadı elemanlarıdır. Yüksek seviyedeki şekil değiştirmeler altında yüksek piezoelektrik çıktı verebilmektedirler. Nano katkılar sayesinde ise seramiklere nazaran düşük piezoelektrik katsayılarına sahip piezo polimerlerin enerji çıktıları arttırabilmektedir. Piezo polimer nanokompozitler, mikro/nano elektronik uygulamalar ve giyilebilir elektronik cihazlar için umut verici malzemelerdir.

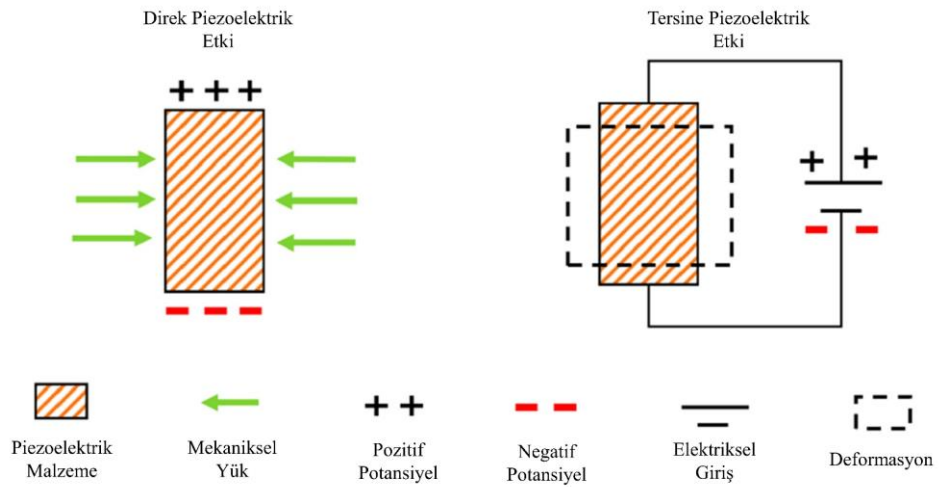
Bu çalışma kapsamında PVDF tabanlı piezoelektrik nano jeneratörler geliştirilmiştir. Çalışmanın ilk evresinde saf PVDF nano jeneratörler elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber yapıda elde edilmişlerdir. Piezoelektrik güç çıktıları kurulan enerji hasadı sistemi vasıtasıyla belirlenmiştir. Piezoelektrik enerji hasadı işlemi, mekanik titreşimler PVDF tabanlı piezoelektrik nano jeneratör ile elektrik enerjisine dönüştürülerek gerçekleştirilmiştir. Elektro-eğirme işleminde kullanılan parametrelerin (Solüsyon konsantrasyonu, çözücü oranı, uygulanan voltaj, besleme hızı, iğne ucu kollektör arası mesafe, üretim süresi) optimum değerleri belirlenmiştir. Farklı parametrelerin piezoelektrik güç çıktısı üzerindeki etkileri farklı yükler altında ölçülmüş ve karşılaştırılmıştır. Birinci aşamanın sonunda en verimli nano-fiber yapı belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci evresinde ise piezoelektrik özellikli BaTiO₃ nano katkılar ile PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano kompozit nano üreteçler farklı katkı oranlarında üretilmiştir. Katkı oranların yapı içerisindeki durumları ve piezoelektrik özelliklere olan etkisi enerji hasadı sistemi yardımı ile belirlenmiştir. Çalışmanın sonunda optimum PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano kompozit enerji üreticinin piezoelektrik güç değerleri literatür ile paylaşılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Piezoelektrik enerji hasadı sistemlerinin temel elemanı piezo nano üreteçlerdir. Piezo nano üreteçlerin temel parçası piezoelektrik özellikli ince film yapısıdır. Burada, genellikle seramikler, polimerler ya da kompozitler kullanılmaktadır. Kaynak araştırması bölümünde öncelikle piezoelektrik etki ve piezoelektrik özellikli malzemelere yer verilmiştir. Ardından piezoelektrik malzemelerinin üretim teknikleri detaylı olarak anlatılmıştır. Geçmiş yıllardan günümüze kadar yapılan piezoelektrik enerji hasadı çalışmaları ve son durum literatür taraması olarak detaylıca incelenmiştir.

2.1. Piezoelektrik Etki ve Piezoelektrik Malzemeler

“Piezoelektrik” kelimesi temel olarak Eski Yunanca’da “basınca karşı elektrik” anlamına gelmektedir. Piezoelektrik etki ilk olarak Curie kardeşler tarafından 1880’de keşfedilmiştir (Ramadan ve ark., 2014). Kuartz ve Rochelle tuzu gibi malzemelerin üzerlerine mekaniksel kuvvet uygulandığında elektrik yükü elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Daha sonra ise tersine piezoelektrik etkiyi, yani uygulanan elektriksel yüke karşılık yapıda deformasyon gözlemlemişlerdir. Direkt ve tersine piezoelektrik etki şekil 2.1’de gösterilmiştir.



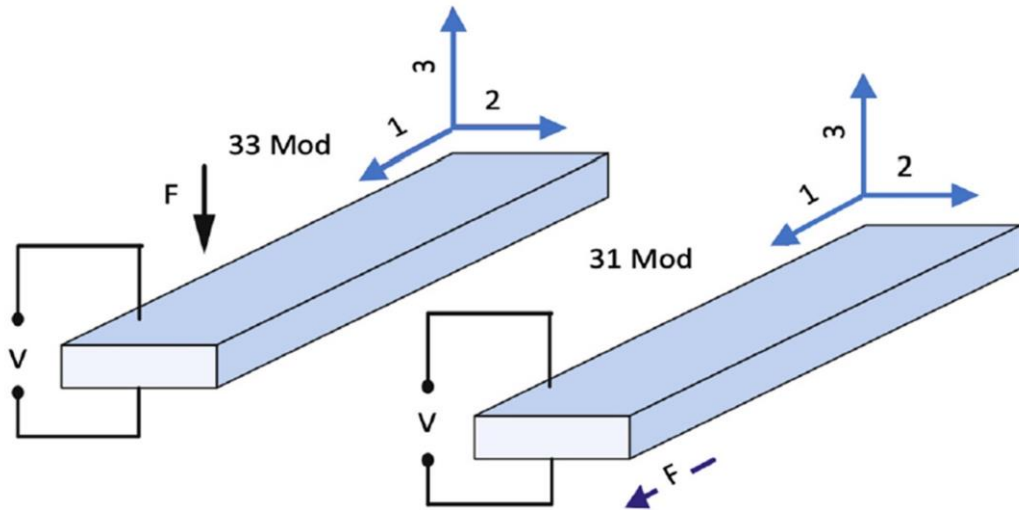
Şekil 2.1. Direkt ve tersine piezoelektrik etki (Sezer ve Koç, 2021)

Direkt ve tersine piezoelektrik için yapısal denklem aşağıda verilmiştir (Sezer ve Koç, 2021).

$$D = d\sigma + \varepsilon E \text{ (Direk etki)} \quad (2.1)$$

$$X = s\sigma + dE \text{ (Tersine etki)} \quad (2.2)$$

Bu denklemde D elektriksel yük, d piezoelektrik katsayısı, σ gerilim, ε elektriksel geçirgenlik, E elektrik alanı, X gerinim ve s ise mekaniksel esnekliktir. Temel olarak piezoelektrik malzemelerde çıktı voltajı ve kuvvetin uygulandığı yön arasında bir bağlantı kurulmuştur. Piezoelektrik enerji hasadı konusunda isimlendirmeler, karşılaştırmalar konusunda yardımcı bir araç olarak kullanılmaktadır. Piezoelektrik çalışma doğrultusu olarak polar eksenler belirlenmiştir. Polar eksen “3” olarak isimlendirilmiştir. Diğer doğrultu ise buna dik olacak şekilde “1” olarak isimlendirilmiştir. Piezoelektrik malzemelerin çalışma yönleri, kuvvetin hangi yönden uygulandığı ve çıktının hangi yönden alındığı ile ilgili çalışma modları belirlenmiştir. Örnek olarak kuvvet 3 yönünde uygulandığı zaman, elektriksel çıktı 3 yönünde ise çalışma modu 33 olmaktadır. Kuvvet 1 yönünde etkilediği ve elektrik çıktı yine 3 yönünde olduğu zaman ise çalışma modu 31 olmaktadır. Şekil 2.2’de örnek çalışma modları gösterilmektedir.

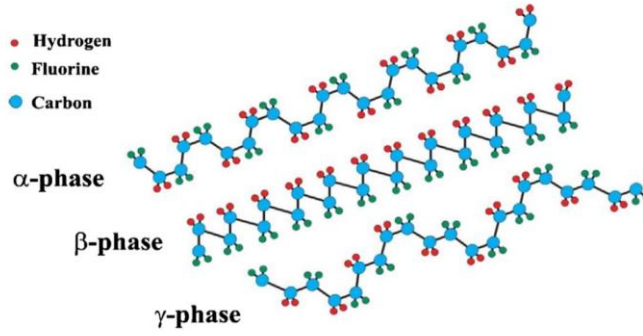


Şekil 2.2. Piezoelektrik malzemede çalışma modları (Sezer ve Koç, 2021)

Piezoelektrik özellik gösteren doğal yapılar olan kristallere nazaran daha yüksek piezoelektrik özellik gösteren inorganik piezo seramikler İkinci Dünya Savaşı yıllarından itibaren çok sayıda uygulamada kullanılmaya başlanmıştır. En yaygın olan bilinen piezo seramikler BaTiO₃ (Baryum titanat) ve PZT (Kurşun zirkonyum titanat)'dir. Yüksek piezoelektrik katsayılarından ötürü (d_{33}) piezo seramikler enerji hasadı uygulamalarında geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. PMT-PT (Kurşun magnezyum niobat-kurşun titanat, $d_{33}= 2500$ pC/N) (Yan ve ark., 2019), PZT (Kurşun zirkonyum titanat, $d_{33}= 304$ pC/N) (Jian ve ark., 2015), BaTiO₃ (Baryum titanat, $d_{33}= 100$ pC/N) (Surmenev ve ark., 2019), ZnO (Zirkonyum oksit, $d_{33}= 15-23$ pC/N) (Liao ve ark., 2014) gibi yüksek piezoelektrik katsayısına sahip malzemeler enerji hasadı uygulamaları için kullanılmıştır.

Elektro aktif polimerler akıllı malzeme olarak en fazla ilgi çeken polimer türleridir. Çok sayıda uygulamada kullanılmaktadırlar; sensörler, aktuatörler, enerji depolama, biyomalzemeler, akıllı tekstil uygulamaları ve biyomedikal alanları bunların başında gelmektedir. Az sayıda polimer piezoelektrik özellik göstermektedir. Piezo-kristaller ve piezo-seramikler kırılğan yapılarından dolayı yüksek genlikteki titreşim veya gerinim olduğu durumlarda kullanılmalarını sınırlamaktadırlar. Fakat Piezo-polimerler ise daha sünek ve daha yüksek yorulma ömrüne sahip bir yapıya sahip olduklarından ötürü yüksek gerinim ve titreşimlerin olduğu durumlarda iyi bir performans sergileyebilmektedirler. En yaygın olarak bilinen ve yüksek piezo-özellik gösteren polimer; Polivinilidinflorür (PVDF)'dür ($d_{33}= -33$ pC/N) (Mohammadi ve ark., 2007). Piezoelektrik malzemeler arasında, PVDF $[(-CH_2-CF_2-)_n]$, yüksek orandaki esnekliği, hafifliği, kolay işlenmesi ve yüksek elektrik alanı altında uzun süreli kararlılığı sayesinde diğer malzemelere göre öne çıkmaktadır. PVDF'nin piezoelektrik katsayısı piezo seramik malzemeler kadar yüksek olmasa da esnek yapıda, fiberler halinde veya ince film yapıda olmak üzere iyi üretim kabiliyeti ve performansının artırılması için fonksiyonel malzemeler ile kolay entegre olması kullanımını avantajlı hale getirmektedir. İlk olarak 1969 yılında Kawai (Kawai, 1969) gerdirilmiş ve polarize edilmiş PVDF'nin piezoelektrik özelliklerini ortaya koymuştur. PVDF'nin yaygın olarak kullanılmasının temel nedeni monomer birimleri arasında güçlü dipol momentinden ($5-8,10^{-30}$ cm) kaynaklanmaktadır (Salimi ve Yousefi, 2003). Yarı kristal yapıda bulunan PVDF polimerinin beş farklı kristal fazı mevcuttur. Bu fazlar zincir yapılarına göre farklılık göstermektedirler. Bu fazlar “ α ”, “ β ”, “ γ ”, “ δ ”,

“ε” olarak isimlendirilmektedir. TTT (düzlem zigzag) formatından olan β beta fazı en yüksek hücre başına dipol momentine sahiptir (8×10^{-30} cm) (Salimi ve Yousefi, 2003; Broadhurst ve ark., 1978; Giannetti, 2001). Bunlardan alfa α ve ε fazları polar olmayan fazlardır, bunun nedeni hücre birimlerindeki dipollerin “anti paralel” sıralanmasından kaynaklanmaktadır (Martins ve ark., 2014). Şekil 2.3’te α, β ve γ fazlarının polimer zincir yapıları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.3. α, β ve γ fazlarının polimer zincir yapıları (Martins ve ark., 2014)

Elektriksel olarak en aktif fazlar olan β ve γ fazlarıdır. Bu yönlerinden dolayı bu dizilişlere sahip PVDF tabanlı polimer yapılar, biyomedikal uygulamalarda, pillerde, sensörlerde, aktüatörlerde ve yapısal sağlık taraması gibi alanlarda çok sayıda uygulama alanı bulmaktadır. Piezoelektrik polimer yapının elektro aktif fazlarını elde etmek için farklı üretim teknikleri geliştirilmiştir. Bunlar arasında en sık kullanılanlar ise dönel kaplama ve elektro eğirme işlemidir. İlerleyen bölümlerde bu iki işlem detaylı bir şekilde anlatılacaktır. Bunun yanı sıra sıcaklık altında gerdirme işlemi ve polarizasyon, sıcak presleme gibi yöntemler de sıkça kullanılmaktadır. İletken nano katkılar veya piezoelektrik nano katkılar ile de yapı içerisinde elektro aktif fazları elde etmek için çekirdeklendirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Yine bu bölümün sonuna doğru literatürde yapılan farklı çalışmalara değinilmiştir. Bir önemli diğer konu ise, elektro aktif fazların tanımlanması ve belirlenmesidir. FTIR (Fourier transformed infrared

spectroscopy) ve XRD (X-ray diffraction) testler ile polimerin kristalleşme derecesi ve elektro aktif fazların hangi oranda oldukları belirlenmektedir. FTIR testi, PVDF yarı kristal polimer yapısının kristal formlarının tayini hakkında bilgi sağlamak için gerçekleştirilmektedir. Bazı spektrum bantları bazı fazlar için ortak olabilmektedir. Bir ince film PVDF tabanlı yapı farklı fazları aynı anda yapısında barındırabilmektedir. α fazı, çok sayıda karakteristik bantları olduğu için FTIR testi yardımı ile en kolay belirlenen fazdır. α fazı için en genel absorpsiyon bantları, 489, 766, 850, 976 cm^{-1} 'dir. β ve γ fazları benzer polimer zinciri yapılarından dolayı benzer absorpsiyon bantları gösterirler. β fazı için ise en güçlü absorpsiyon bandı 840 cm^{-1} 'dir. 1234 bandı ise γ fazı için ayırt edici bir fazdır. α , β ve γ fazları için karakteristik absorpsiyon fazları çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

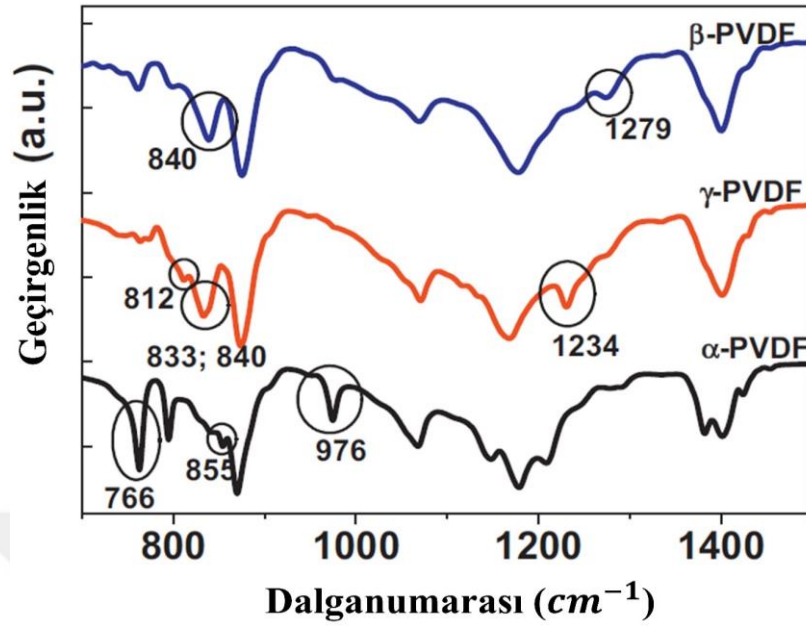
Çizelge 2.1. α , β ve γ fazları için karakteristik absorpsiyon fazları (Martins ve ark., 2014)

	α	β	γ
Dalga boyu (cm^{-1})	538	510	512
	766	840	833
	855	1279	840
	976		1234

FTIR sonuçları PVDF'nin elektro aktif faz oranlarının belirlenmesinde de kullanılır. PVDF içerisinde β faz oranının tayini için Gregorio ve Cestari (1994) tarafından aşağıdaki ifade önerilmiştir;

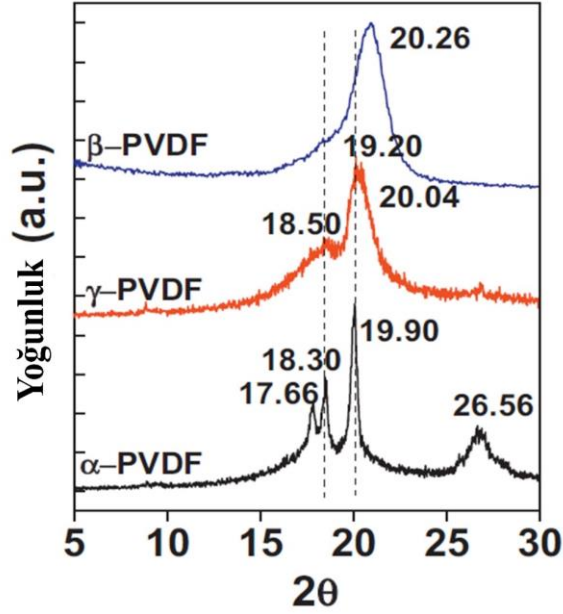
$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1,26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (2.3)$$

Burada $F(\beta)$, β faz oranı göstermektedir. A_{α} ve A_{β} sırasıyla 766 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} 'deki absorpsiyon değerleridir. Şekil 2.4 karakteristik bantların bulunduğu PVDF'ye ait FTIR testi sonuçlarını göstermektedir. FTIR analizlerinde numune yüzeyleri çok iyi hazırlanmalıdır. Yarı kristal yapıdaki PVDF'nin FTIR testlerine göre incelenmesinin yanı sıra, moleküler kütle dağılımlarından dolayı karşılaşılan ölçümlerin zorluğunun yanında, kristalleşme derecesinin tayini için XRD testi de yapılması gerekmektedir.



Şekil 2.4. PVDF için FTIR testi sonucunda α , β ve γ fazlarının karakteristik absorpsiyon bantları (Martins ve ark., 2014)

X-Işını kırılımı (XRD) da PVDF'nin fazlarını ve kristalleşme derecesini belirlemek için kullanılmaktadır. Farklı kristal yapılarında benzer tepe noktalarına rağmen her faz için kendine özel tepe noktaları XRD testlerine göre elde edilmektedir. X-ışınımı kırınımında α , β ve γ fazları için tepe noktaları 20° civarında yoğunlaşmaktadır. Fakat α ve γ 18° 'de belirginleşmektedir. β fazı bu şekilde kolayca ayırt edilebilmektedir (Esterly ve Love, 2004). Beta fazı (1 1 0) ve (2 0 0) düzlemlerindeki kırınım toplamına göre $2\theta = 20,26^\circ$ 'de belirgin bir tepe noktası göstermektedir. α fazı ise $17,66^\circ$ ve $18,30^\circ$, (1 0 0), (0 2 0) ve (1 1 0) düzlemlerinde görülmektedir (Martins ve ark., 2014). Şekil 2.5'te PVDF için XRD sonuçları gösterilmektedir. FTIR ve XRD sonuçlarına göre PVDF'nin tüm fazları ayrı ayrı olarak belirlenmiş olmaktadır. Bu karakterizasyon testleri sonucunda PVDF'nin piezoelektrik özelliklerini direkt olarak etkileyen dipol momentlerinin durumu hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Buradaki değerlere göre üretim yöntemlerindeki parametreler değiştirilmekte ve daha fazla sayıda dipol moment indüklemek amaçlanmaktadır. Piezoelektrik çıktı oranları direk olarak malzeme içerisinde bulunan β oranına ve kristalleşme derecesine bağlıdır. Bölüm 3'te elektro aktif fazda PVDF elde etmek için geliştirilen üretim yöntemleri anlatılmış ve literatürde yapılan çalışmalara yer verilmiştir.



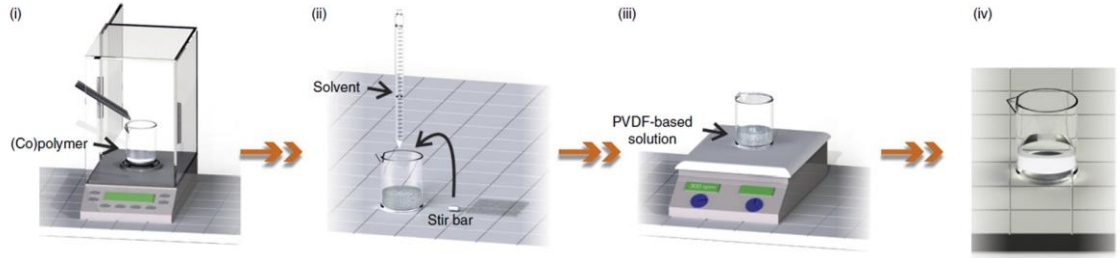
Şekil 2.5. PVDF için XRD testi sonucunda α , β ve γ fazlarının kırılma düzlemleri (Martins ve ark., 2014)

2.2. PVDF İnce Film Üretim Yöntemleri

PVDF ince film üretmek için farklı teknikler geliştirilmiştir. Bu bölümde üç farklı yöntem detaylandırılmış ve literatürde yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Bu yöntemler arasında en çok bilenen Doktor Bıçak Yöntemi ile ince film oluşturulduktan sonra sıcaklık altında gerdirme işlemidir. Ardından dipol momentleri yönlendirmek için polarizasyon işleminin yapılmasıdır. Bir diğer yaygın olarak kullanılan yöntem ise Dönel Kaplama tekniğidir. Bu yöntem de ise ince film yapılar kontrollü bir şekilde spesifik kalınlıkta üretilmektedir. Ardından yine polarizasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Polarizasyon ve mekanik gerdirme işleminin tek bir işlemde toplandığı yöntem ise elektro eğirme yöntemidir. Bu yöntem ile nano fiberli ince film yapılar elde edilmektedir. Bu tez kapsamında ise elektro-eğirme yöntemi kullanılmıştır. Sırasıyla doktor bıçak yöntemi ile üretilen ince filmlerin, sıcaklık altında gerdirilmesi ve polarizasyon işlemi, dönel kaplama ve elektro-eğirme işlemleri aşağıdaki başlıklar altında detaylıca incelenmiştir.

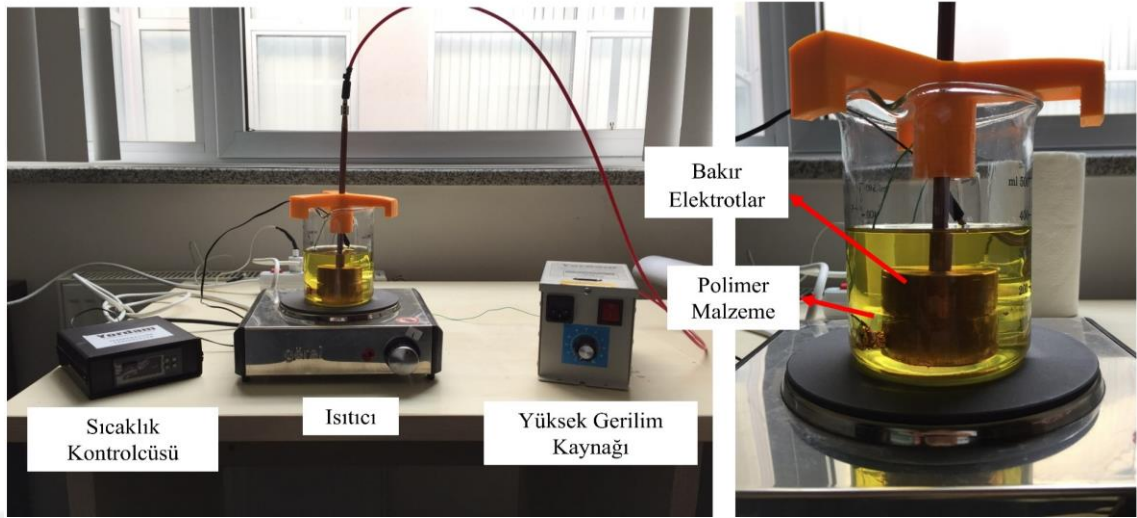
2.2.1 Sıcaklık altında gerdirme yöntemi

Sıcaklık altında gerdirme işlemi için ilk olarak PVDF ince filmler hazırlanmalıdır. Bu aşamadan önce ise uygun oranlarda homojen bir PVDF/Çözücü karışımı aşaması gerçekleştirilmelidir. Homojen karışım oluşturma aşaması önem arz etmektedir. Gerek sıcaklık altında gerdirme işlemi olsun, gerekse ise diğer teknikler kullanılsın, homojen bir karışımın hazırlanması yapının yarı kristalleşmesi için önemlidir. İlk olarak belli bir miktarda PVDF polimeri hassas terazi yardımı ile ölçülür, daha sonra belli oranlarda çözücü veya çözücüler polimer üzerine ilave edilir, son olarak da manyetik karıştırıcı yardımı ile karışımın homojen oluncaya kadar karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Eğer uygun bir manyetik karıştırıcı mevcut ise sıcaklık altında işlem hızlandırılabilir ve topaklanmalar hızlı bir şekilde giderilebilir. Solüsyon hazırlama işlemi şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Solüsyon hazırlama işlemi (Ribeiro ve ark., 2014)

PVDF ince filmlerin üretilmesi için hazırlanan solüsyon bir altlığın üzerine dökülür. Burada bir sıyrıcı yardımıyla (doctor blade) solüsyon belli bir kalınlıkta altlık üzerine serilir. Daha sonra çözücünün buharlaşması için fırına alınmaktadır (Sıcaklık en az PVDF için 70°C'nin üzerinde olması gerekmektedir.) Belli bir süre (1 gün genellikle) sonra fırından alınan PVDF ince film numunesi α fazında elde edilmektedir. α fazından β fazında geçirmek için gerdirme işlemi uygulanmaktadır. Gerdirme işlemi genel olarak 80°C ve gerdirme oranı $R=5$ olacak şekilde gerçekleştirilmelidir. Yarı kristal PVDF polimeri β fazına geçtikten sonra dipol momentlerin yönlendirilmesi için 100°C yüksek elektrik alan altında (10 kV- 20 kV) polarizasyon işlemine tabi tutulmalıdır. Şekil 2.7'de elde edilen numunelerin polarizasyon işlemi gösterilmektedir. Bu işlem ile β fazında piezoelektrik özellikli PVDF ince filmler elde edilmektedir.

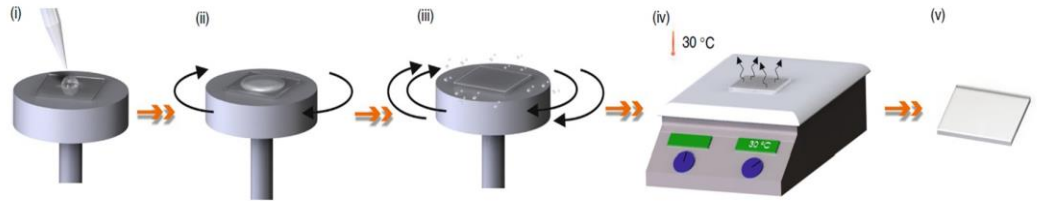


Şekil 2.7. Polarizasyon işlemi ve test cihazları (Uygulamalı Mekanik ve İleri Malzemeler Araştırma Grubu Laboratuvarı, Uludağ Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Bölümü)

Gomes ve ark. (2010) ürettikleri 40x10 mm boyutlarında ve 30 mikrometre kalınlıktaki PVDF filmleri, 80 ile 140 derece altında ve 1 ve 5 gerdirme oranlarında gerdirerek ince filmleri α fazından β fazına geçirmişler ve bahsi geçen parametrelerin faz dönüşüm oranlarına etkisini incelemişlerdir. Yüksek β fazı oranının ince filmlere yüksek piezoelektrik özellik (d_{33} katsayısı) kazandırdığını belirlemişlerdir. Yine Salimi ve Yousefi (2003) tarafından yapılan çalışmada, sıcaklık altında ince PVDF filmleri gerdirerek, 90°C’de 4,5 ve 5 gerdirme oranlarında FTIR sonuçlarına göre %74’lük β fazı elde etmişlerdir. Gerdirme uygulamasından önce yapılan eritme ve kristalleştirme işlemi sırasında boşlukların giderilmesi ve çözücünün tam olarak buharlaşması için Sencadas ve ark. (2006) tarafından bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %20 oranında PVDF/DMF karışımını 60°C’de ve 120 dakika süresince çözücünün buharlaşmasını sağladıktan sonra 5 ile 15 dakika arasında ince polimer filmi hidrolik pres yardımıyla 140-160°C’de 7,5x10⁶ Pa altında sıkıştırmışlardır ve bunun sonucunda FTIR, DSC testleri ve iç yapılarının SEM yardımıyla incelenmesi sonucu daha yüksek beta fazı oranlarını preslenmemiş numunelere göre daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Yine, Imamura ve ark. (2008) ve Secadas ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmalarda, α fazının β fazına dönüşümünde ve γ fazının β fazına dönüşümünde tek eksenli gerdirmenin etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

2.2.2 Dönel kaplama yöntemi

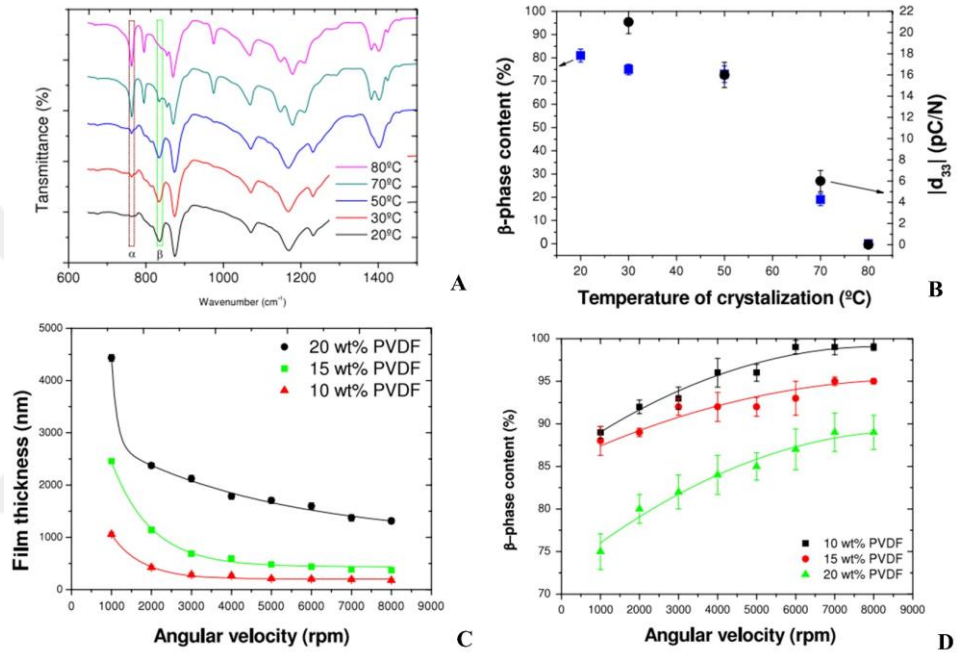
Piezoelektrik polimer ince film üretimindeki bir diğer yaygın üretim tekniği ise döndürmeli kaplama veya dönel kaplama (spin-coating) tekniğidir. Bu kaplama tekniği ile istenilen kalınlıkta kontrollü bir şekilde ince filmler üretilebilmektedir. Yöntemde kısaca, bir polimer çözeltisi, ince bir altlığın ortasına damlatılır. Altlığın bulunduğu sistem yüksek bir açısal ivme ile döndürülmeye başlanır. Belirli bir açısal hıza ulaşmış ve sabit bırakılır (Buradaki hız malzeme kalınlığını belirlemektedir). Yüzey, merkezkaç kuvvetinin etkisiyle belirli bir tabaka kalınlığı ile kaplanır. Çözücü buharlaştıktan sonra ise ince film alt tabakadan çıkarılır. Bu kaplama tekniği ile istenilen kalınlıkta ince filmler kontrollü bir şekilde üretilebilmektedir. PVDF yarı kristal polimerin α fazından β fazına geçişi, merkezkaç kuvvetinin yardımıyla polimerin mekaniksel gerdirmeye maruz kalmasıyla oluşmaktadır. Daha sonra elde edilen β fazındaki ince filmler, dipol momentlerin yönlendirilmesi için polarizasyon işlemine tabi tutulur. Şekil 2.7, dönel kaplama tekniğini göstermektedir.



Şekil 2.8. Dönel kaplama yöntemi (Ribeiro ve ark., 2014)

Literatürde dönel kaplama tekniği kullanılarak üretilen PVDF polimer nanokompozitler üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Cardoso ve ark. (2011) döndürmeli kaplama tekniği ile PVDF ince filmler üretmişlerdir, polimer-çözücü karışım oranının, dönel kaplama hızının ve kristalleşme sıcaklığının beta fazı oranına etkilerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonuçları şekil 2.9’da gösterilmiştir. (a) Dönel kaplama sonucunda gerçekleştirilen FTIR sonuçlarını göstermektedir. Sıcaklık arttıkça beta fazının düştüğü görülmektedir. Buradaki sıcaklık dönel kaplama sonrasındaki tavlama sıcaklığıdır. (b) Sıcaklığa bağlı olarak beta fazı oranları ve d_{33} piezoelektrik katsayısı gösterilmektedir.

Düşük tavlama sıcaklıklarında beta fazı oranlarının ve piezoelektrik katsayı oranlarının yüksek olduğu çalışma sonucunda ortaya konmuştur. Yapılan çalışma da göstermektedir ki dönel kaplama sonrasındaki tavlama sıcaklıklarının 30°C civarında tutulması yüksek β fazı oranının elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca (c) ve (d) ise dönel kaplama sırasındaki açısal hızın polimer film kalınlığına ve β fazı oranına etkisi farklı PVDF oranlarına göre gösterilmiştir. Yapılan çalışmaya göre ağırlıkça %10 PVDF içeren yapının dönel kaplama sonucunda %95'in üzerinde β fazı içerdiği görülmüştür.



Şekil 2.9. Dönel kaplama ile üretilen PVDF ince filmlerin **A)** FTIR sonuçları **B)** piezoelektrik katsayısı **C)** film kalınlığı **D)** beta fazı oranları (Cardoso ve ark., 2011)

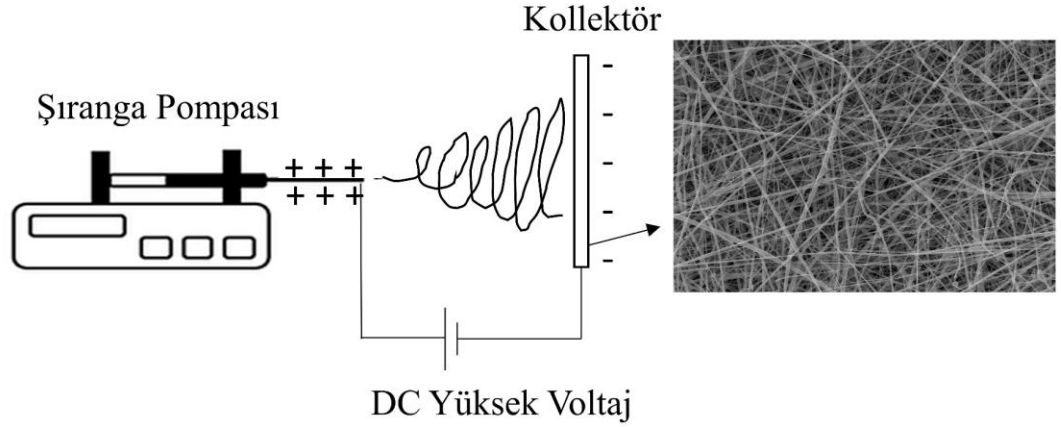
Sıcaklık kontrollü dönel kaplama cihazı ile PVDF ince filmlerinin daha yüksek β fazı oranlarında elde edildiği Ramasundaram ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışma ile ortaya konmuştur. Dönel kaplama ile kalınlık kontrollü ince film üretimi ile üretilen 300 nm-25 μ m arası değişen PVDF ince filmlerden d_{33} katsayısı 20 pC/N olan ölçümler alınmıştır (Cardoso ve ark., 2013). Aynı zamanda dönel kaplama sonrası PVDF ince filmlerin tavlama sonucu faz dönüşümleri ve mikro yapının büyük oranda değiştiği ortaya konmuştur (Cardoso ve ark., 2012).

Piezo-polimer yapılardan daha verimli enerji çıktıları elde etmek amacıyla piezo-seramik katkılar veya nano iletken katkılar kullanılarak oluşturulan nano-kompozit piezo-

polimerler üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar büyük oranda ilgi çekmektedir. Fiber yapıya sahip BaTiO₃/PVDF polimer piezo kompozit yapıdan elde edilen ince filmlerin 3-1 yönündeki enerji çıktısı saf PVDF ince filminden yaklaşık %26 daha fazla olduğu yapılan deneyler sonucunda belirlenmiştir (Kakimoto ve ark., 2013). Ölçümler üretilen numune boyuna doğrultu da (3-1) gerçekleştirilmiştir. Çok duvarlı karbon nano tüpler ile ergiterek soğutulan PVDF ince filmlerde β fazı oranının direk olarak elde edildiği yapılan FTIR ve XRD deneyleri ile ortaya konmuştur (Ke ve ark., 2014). Mendes ve ark. (2012) PVDF/BaTiO₃ nano kompozit yapıdaki dolgu tiplerinin ve oranlarının β fazına ve dielektrik özelliklerine etkisini araştırmışlar ve küçük boyutlu partikül seramik dolguların polimer matris ile arasında yüksek oranlarda etkileşim sağladığını belirlemişlerdir.

2.2.3 Elektro-eğirme yöntemi

Piezoelektrik etki kazandırmak için başvurulmuş ve yukarıda literatürde bahsi geçen sıcaklık altında gerdirme-polarizasyon ve dönel kaplama tekniklerine nazaran daha efektif bir üretim tekniği de Elektro-lif çekme (Electro-Spinning) yöntemidir. Bu teknik sayesinde nano mertebede fiberlerden oluşan ince film membran yapılar elde edilmektedir. Bu yöntemin en önemli avantajı mekanik gerdirmenin ve polarizasyon işleminin tek bir işlemde toplanmasıdır. Yöntemde kısaca, polimer solüsyonun yukarıda bahsi geçen şekilde homojen bir biçimde hazırladıktan sonra bir şırıngaya doldurulur. PVDF solüsyonunun elektrik alan yardımı ile saçılım yaparak fiber bir yapı oluşturması bu yöntem ile amaçlanmaktadır. Bunun için solüsyon bir şırınga pompası yardımı ile iğne ucuna doğru beslenmektedir. İğnenin ucuna bağlanan pozitif yüksek akım bağlantısı ve belli bir mesafede bulunan topraklanan kollektör elektrik alanı oluşturmaktadır. Polimer solüsyonu iğne ucundan saçılım yaparak elektrik alan altında hem gerilerek hem de dipol momentleri yönlendirilerek fiber yapıda kollektöre toplanır. Bu yöntem ile üretilen PVDF membran yapının polimer zincirleri β fazında oluşmakta ve dipol momentleri yönlendirilerek piezoelektrik etki yapıya kazandırılmaktadır. Yöntemin şematik gösterimi şekil 2.10'da verilmiştir.



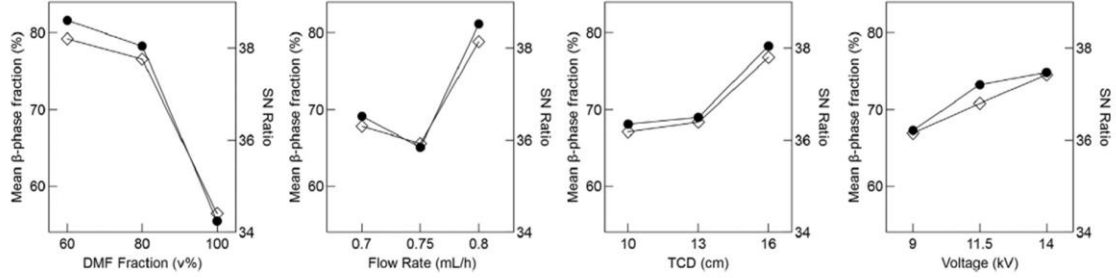
Şekil 2.10. Elektro-eğirme yöntemi

Elektro lif çekme yöntemini etkileyen parametrelerin başında solvent oranı, şırınga besleme hızı, uygulanan gerilim, iğne ucu ile kollektör arası mesafe gelmektedir. Her bir parametre direkt olarak PVDF membran yapının piezoelektrik özelliklerini etkilemektedir. Bu parametrelerin incelendiği, piezoelektrik çıktılara etkilerinin belirlendiği çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Özellikle optimizasyon yöntemleri kullanılarak, piezoelektrik çıktılarının optimum olmasına yönelik çalışmalarda gerçekleştirilmektedir.

Abolhasani ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, elektro-eğirme yöntemi ile üretilen P(VDF-TrFE) piezoelektrik fiber yapının, fiber çapları, β fazı oranı, çıktı gerilimi ve kristalleşme derecelerini tahmin eden, sanal sinir ağları kullanılarak bir optimizasyon modeli geliştirilmiştir. Çalışmada üç farklı aşama mevcuttur. Birinci aşamada bir dizi deneyler yapılarak, elektro lif çekim yönteminde, Polimer/çözücü(P(VDF-TrFE)/DMF) oranı, uygulanan gerilim, besleme oranı ve membran kalınlığının fiber çapları, beta fazı oranı, kristalleşme derecesi ve çıkış voltajı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kullanılan solüsyon oranları (%10, %15, %20), uygulanan gerilim (10 kV, 15 kV, 20 kV), besleme oranları (0,5 ml/h, 1 ml/h, 1,5 ml/h), membran kalınlıkları proste uygulanan süre bakımından (1 h, 1,5 h ve 2 h) proses girdi parametreleri olarak belirlenmiştir. İğne ucu ile kollektör arasındaki mesafe ise tüm deneylerde 15 cm olarak sabit tutulmuştur. Malzeme karakterizasyonu için ise SEM ve FTIR testleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda, polimer konsantrasyonun %10 olması durumunda nanofiber üzerinde tane

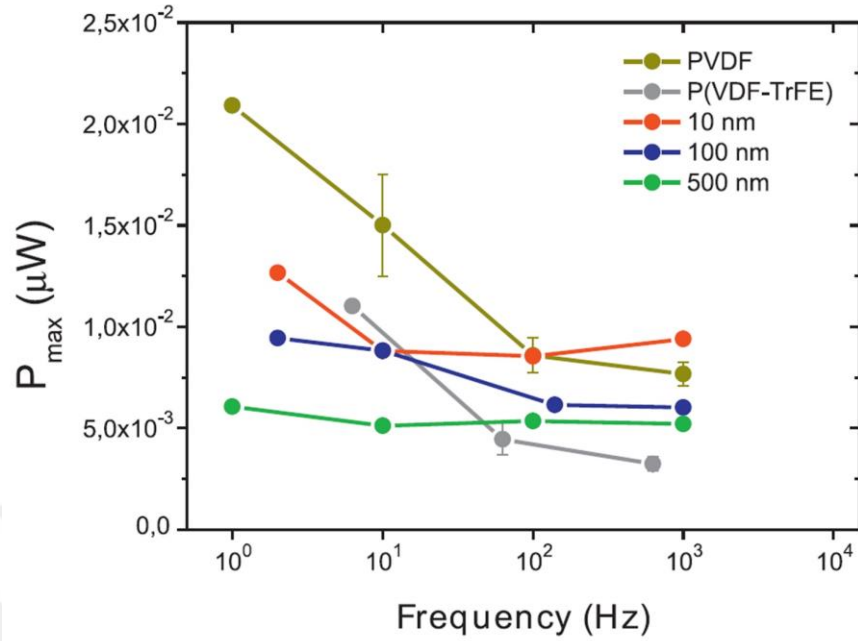
oluşumu görülmüş, konsantrasyon oranı arttıkça düzgün nano fiberler görülmüş fakat %20'ye yaklaştıkça polimer viskozitesinde artıştan ötürü yine tanecikli fiber yapıları görülmüştür. β fazı oranları ise %10 polimer oranından sonra artmakta, %15 ile %20 polimer oranı arasında %90 β fazı oranı sabit kalmaktadır. Benzer olarak uygulanan gerilim değerleri 15 kV'dan 20 kV'a doğru arttıkça β fazı oranında artma görülmekte fakat 20 kV'dan sonra azalma meydana geldiği belirtilmiştir. Yine ek yüksek β fazı oranının 1 ml/h besleme hızında elde edildiği FTIR sonuçlarına göre belirtilmiştir. Yapay sinir ağları kullanılarak önerilen optimizasyon modeli ile girdi olarak alınan dört farklı parametrenin (konsantrasyon, uygulanan gerilim, besleme hızı, membran kalınlığı) çıktı olarak yine dört farklı parametre (fiber çapı, çıktı voltajı, beta fazı oranı, kristalleşme derecesi) üzerindeki etkisi iki farklı deney grubu ile doğrulanmıştır. Optimizasyon sonuçlarına göre 1. deney grubunda fiber çapı üzerindeki hata oranının %2, β fazı için %0,6, gerilim için %2, kristalleşme derecesi için ise %3 olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan hassasiyet analizi sonuçlarına göre dört farklı parametre çıktısı üzerindeki en büyük etkinin polimer konsantrasyon oranı olduğunu bundan sonra sırasıyla uygulanan gerilim, besleme oranının geldiğini göstermişlerdir. Gee ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada PVDF ve üç farklı solüsyon kullanılarak elektro lif çekme yöntemi ile üretilen membran yapıların biyokirliliği azaltıcılığı filtrasyon yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmada elektro lif çekme yöntemi parametreleri Taguchi yöntemi kullanılarak yapının β fazı oluşturma oranlarına göre optimize edilmiş ve sonuçları paylaşılmıştır. Kullanılan çözücüler sırasıyla DMF(Dimetilformamid), NMP(N-Metil Prolidon), DMSO(Dimetil Sülfoksit)'dir. İlk optimizasyonda DMF ile Aseton sırasıyla (100/0, 80/20, 60/40) hacimsel olarak karıştırılarak kullanılmıştır. İncelenen parametreler ise iğne ucu ile kollektör arası mesafe, akış hızı, uygulanan voltajdır. İkinci optimizasyon çalışmasında ise ilk bulunan optimum sonuçlar sabit tutularak DMF, NMP ve DMSO çözücülerinin %40 asetona oranında β fazı bakımından incelenmiştir. DMF/Aseton için yapılan ilk çalışmada %40 karışım oranında, %81,6 ile en yüksek β fazı oranının görüldüğü paylaşılmıştır. β fazı oranını en fazla etkileyen parametrelerin sırasıyla DMF/Aseton karışım oranı, akış hızı, iğne ile kollektör arası mesafe ve uygulanan voltaj olduğu belirtilmiştir. Yaklaşık %80 β fazı için optimum değerlerin ise; hacimsel olarak %60 DMF/%40 asetona karışımı, 0,8 ml/h akış hızı, 16 cm iğne kollektör arası mesafe ve 14 kV'luk voltaj değerleri olduğu belirlenmiştir. İkinci optimizasyon çalışmasında ise 415(+/- 139) nm fiber çapında, 10.6

μm kalınlığındaki yapı için %91 varan β fazı ile %60/%40'lık DMF/Aseton karışımı olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.11'de yapılan çalışmaların sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Optimizasyon sonuçları (Gee ve ark., 2018)

2013 yılında yapılan elektro lif çekme yöntemi ile üretilen PVDF, P(VDF-TrFE), P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ polimer ve polimer kompozitlerin enerji hasat performansları incelenmiştir. Farklı elektro lif çekme parametreleri (Uygulanan elektrik voltajı, besleme hızı, iğne ucu boyutları) altında numuneler üretilmiş, mikro yapıları SEM yöntemi ile incelenmiştir. Fiber çaplarına etki eden en önemli etkenin polimer besleme hızı olduğu sonucu ölçümler ile ortaya konmuştur. Yapılan enerji hasadı tekniğinde ise; bir titreşim kaynağına sinyal üretici tarafından verilen sinyaller ile titreşim kaynağı 1 Hz ile 1 kHz arasında çalıştırılmış, çıktı sinyalleri ise osiloskop yardımı ile toplanmıştır. En yüksek güç çıktısının 0,02 μW ile saf PVDF'de olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 2.12'de ölçülen güç değerleri verilmektedir. P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ nano kompozit yapının güç çıktısının ise 0,01 μW mertebelerinde kaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, BaTiO₃ kristallerinin yüksek elektromekanik dönüşüm katsayısına (12,6) sahip olmasına rağmen elektro lif çekme yöntemi ile üretilen lifli yapıdaki seramik katkıların yapının sönüm oranını arttırmasına ve bunun sonucunda tüm yapının elektromekanik dönüşüm katsayısının düşük olmasına atfedilmiştir. Ayrıca çalışmanın ilginç sonuçlarından bir tanesinin ise gerek saf PDVF yapının gerekse nano kompozit yapının çıkış güç değerlerinin 100 Hz ile 1 KHz arasında değişiklik göstermemesi olduğu gözlemlenmiştir. (Nunes-Pereira ve ark., 2013).



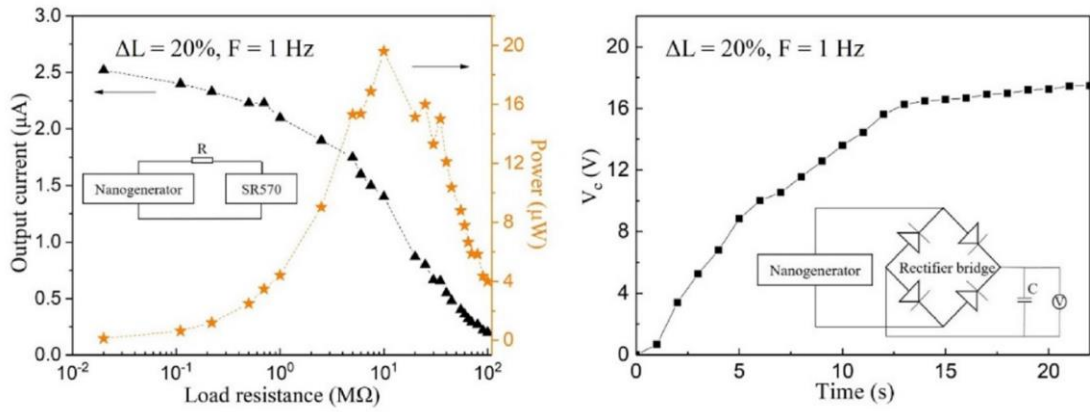
Şekil 2.12. Titreşim testi sonucu güç değerleri (Nunes-Pereira ve ark., 2013)

Abolhasani ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada elektro lif çekim yöntemi ile üretilen PVDF/grafen nano kompozit yapıların morfolojik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. PVDF ve sırasıyla ağırlıkça %0,1, %1, %3 ve %5 nano grafen katkılı yapılar üretilmiştir. Fiber çapları SEM kullanılarak ölçülmüştür. En yüksek fiber çapının %5 oranındaki katkılı yapıda olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise belli bir seviyedeki grafen katkısından sonra fiberlerde uzamanın zorlaşması olarak belirtilmiştir. Çalışmada bu gözlem, TEM görüntüleri ile desteklenmiştir. Morfolojik yapının incelenmesinde ise DSC, WAXD ve FTIR testleri yapılmıştır. Testler sonucunda ise %0,1'lik yapının kristalleşme derecesi %41 olmasına karşı β fazı oranının %83 olduğu belirlenmiştir. Katkı dereceleri %1, %3 ve %5 olan yapılarda ise β fazı oranları sırasıyla %76, %74 ve %75 olarak belirlenmiştir. Katkı içermeyen PVDF'nin ise kristalleşme derecesi %50 iken β fazı oranı %77'dir. Bunun sonucu olarak elektriksel çıktılarda ise, katkı içermeyen PVDF'nin açık devre voltajı 3,8 V iken, %0,1'lik yapının ise yaklaşık 7,9 V mertebelerinde olduğu ölçülmüştür. Elektriksel özellikleri ölçmek için kullanılan ise; iki metal elektrot arasına sıkıştırılan nano kompozit yapının üzerine selenoid valf ile çalıştırılan darbe çekici ile gerilim uygulanması sonucu çıktının osiloskop ile ölçülmesine

dayanan bir sistemdir. Çalışmanın sonunda PVDF/Grafen nanokompozit yapının potansiyel bir nano üreteç olabileceği vurgusu yapılmıştır.

Zhao ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada elektro lif yöntemi ile üretilen P(VDF-TrFE) ve eş eksenli olarak dizilmiş MWCNT(Çok duvarlı karbon nano tüpler) kompozit membran yapının giyilebilir nano üreteç olarak kullanılması incelenmiştir. Ağırlıkça %15 oranında P(VDF-TrFE) ve %1 ile %9 arasındaki oranlarda değişen MWCNT'ler DMF ve aseton (6:4) içinde 12 saat boyunca homojen karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. 1 ml/h besleme hızında, iğne ve kollektör arasındaki mesafe 15 cm olacak şekilde ve 12-14 kV arasında uygulanan yüksek voltaj ile elektro lif çekim işlemi gerçekleştirilmiştir. Dönel kollektörün devir sayısı ise 500 devir/dk'dır. Elde edilen membran yapı 40°C'de 12 saat boyunca vakum altında fırın içinde kurutulmuştur. Elde edilen membran yapının kalınlığı ise 100 µm'dir. Yapılan karakterizasyon işlemleri ise sırasıyla; SEM, TEM, XRD, FTIR ve DSC'dir. Elde edilen membran yapının alt ve üst yüzeyi 4 µm kalınlığında bakır yapraklar ile kaplanmış ve en üst yüzeylerde ise PET olacak şekilde nano üreteç paketi yapılmıştır. Step motor yardımıyla yapıya belli bir frekanslarda gerinim uygulanmış ve çıkış voltajları osiloskop yardımı ile ölçülmüştür. En yüksek kristalleşme ve beta β oranının ağırlıkça %3 MWCNT'ler ile üretilen yapıda olduğu yapılan karakterizasyon testleri ile belirlenmiştir. %20 gerinim altında, 1 Hz frekans altında yapılan testlerde %3'lük yapının 18,23 voltluk çıkış voltajı ve 2,14 mikro amperlik akım değeri verdiği ölçülmüştür. %0 oranında ve %9 oranındaki yapıların ise daha düşük seviyelerde yaklaşık 8 voltluk değer verdiği görülmüştür. %0'dan %3'e MWCNT oranı arttıkça elde edilen çıkış voltajı artmakta fakat %3'ten %9'a doğru voltaj değerleri düşmektedir. Bunun nedenin ise, MWCNT'lerin fiber boyunca eş eksenli dağılması durumunda polimer matris içinde elektro lif yöntemi ile indüklenmiş yüklerin daha iyi dağılımını sağlamakta önemli bir role sahip olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda elektro lif yöntemi sırasında yüksek elektrik alan altında eş eksenli olan MWCNT'lerin columb kuvveti ile polimer içinde daha fazla kristalleşme ile yüksek oranda β fazı oluşumunu arttırdıkları belirtilmiştir. Dahası MWCNT'lerin elektro-eğirme yöntemi ile yüksek elektrik alan altında serbest yükleri yüzeylerine alarak polarizasyona yardımcı oldukları ve daha fazla polimer içinde dipol indükleyerek yapı üzerindeki toplam indüklenmiş yük sayısını arttırdıkları belirtilmiştir. Fakat daha yüksek oranlardaki MWCNT (%3 ten yüksek) katkısı fiber üzerinde eş eksenliği bozmakta ve ağ yapısı oluşturmaktadır. Bu da

MWCNT arasında bağlantı oluşturmakta ve yüklerin nötrlenmesine neden olmaktadır, bunun sonucunda toplam indüklenen yük sayısında düşüş meydana gelmektedir. Kurulan nano üreteç devresinde dış direnci değiştirerek güç değerleri belirlenmiştir. Kullanılan nano üreteçte MWCNT oranı %3'tür. %20 gerinim altında, 1 Hz altında, 10 MΩ da en yüksek güç çıktısı 19,6 μW olarak elde edilmiştir. Kullanılan membran yüzey alanı 3 cm² olduğundan güç yoğunluğu 6,53 μW/cm² olarak belirlenmiştir. Şekil 2.13'te çalışma sonuçları paylaşılmıştır.

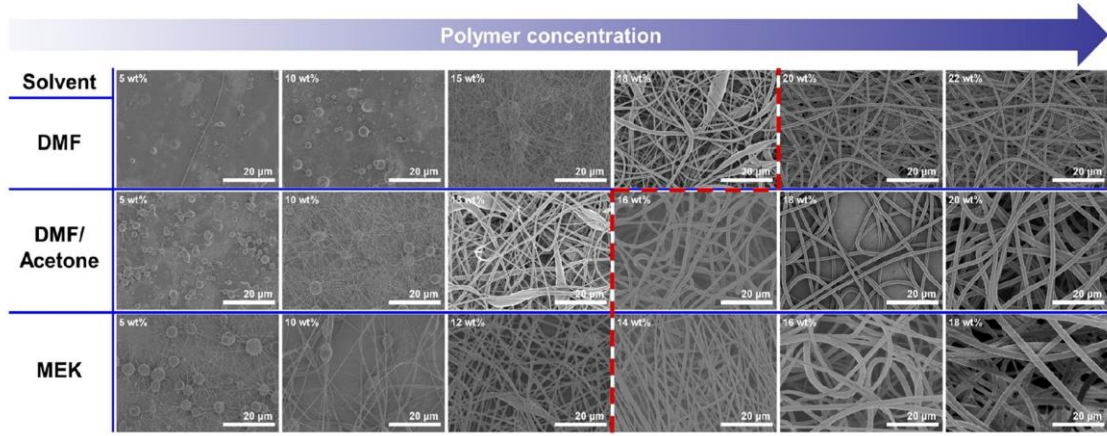


Şekil 2.13. P(VDF-TrFE)/MWCNT nano üreteç piezoelektrik çıktı değerleri (Zhao ve ark., 2019)

Kim ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, kullanılan solvent tiplerinin, elektro lif çekme yöntemi ile üretilen P(VDF-TrFE) fiberlerinin β fazı kristallerinin formasyonu üzerindeki rolü incelenmiştir. Aynı zamanda bu fiberlerden üretilen piezoelektrik enerji hasadı sistemleri ile piezo çıktı özellikleri de belirlenmiştir. Çalışma da DMF (Dimetilformamid), DMF/Aseton (%75/%25) ve MEK (Metil etil keton) solvent olarak, polimer olarak ise P(VDF-TrFE) seçilmiştir. Elektro eğirme yönteminde ise parametreler sabit tutulmuştur. Bunlar, iç çapı 250 μm, 25 g tipinde paslanmaz çelik iğne ucu ve 10 ml şırınga seçilmiş, solüsyon besleme hızı 30 ml/dk belirlenmiştir. Dönel toplayıcı kollektör 100 devir/dk hızında tutulmuş, iğne ucu ile toplayıcı kollektör arasındaki mesafe ise 15 cm olarak bırakılmıştır. Film kalınlığını ise yöntemin uygulanma süresi ile belirlenmiştir. Üretilen fiberler aynı zamanda 125°C'de 3 saat olacak şekilde üretim sonrası tavlansmıştır, ayrıca tavlama prosesinin de piezo özellikler üzerindeki etkisi de ek olarak incelenmiştir. Üretim sonunda numunelerin, kristal yapısını incelemek için XRD testi

gerçekleştirilmiştir, yapısal morfolojisini incelemek için ise SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerine göre fiber oluşma sınırı DMF için ağırlıkça %18 polimerde, DMF/Aseton %16'da ve MEK için ise %14'te olduğu belirlenmiştir. Buradaki temel faktörün polimer ile solvent arasındaki yüzey gerilmeleri olduğu ve aynı zamanda buharlaşma oranının etkili olduğu söylenmiştir. En yüksek buharlaşma oranı MEK'te olduğu için aynı konsantrasyondaki solvent/polimer karışımlarındaki fiber çaplarının en büyük değerleri MEK'in solvent olarak kullanıldığı durumda görülmüştür. Fakat en düşük β fazı oranı MEK'te görülmüştür. Bunun nedeni buharlaşma hızı yüksek olduğundan dolayı polimer zincirindeki kristallerin kinematik olarak β formasyonuna geçmemesi olarak belirtilmiştir. Fakat düşük buharlaşma oranlarında, DMF'de olduğu gibi, polimer zincirindeki kristallerinin Beta fazı oluşumu için yeterince zamanı olduğu belirtilmiştir. Çalışmada en yüksek β fazı oluşturma durumlarına göre ağırlıkça %22 DMF, %16 DMF/Aseton, %16 MEK kullanılarak üretilen fiber yapılarının Beta fazı oranlarının ise %26,67 DMF, %24,72 DMF/Aseton, %15,84 MEK olduğu belirlenmiştir. Tavlama sonrası ise β fazı oranlarında artış olduğu belirtilmiş, yine bunun sebebinin curie sıcaklığının az üstündeki, bu çalışmada 125°C, polimer zincirlerinin tekrar yerleşmesi için yeterli enerjiye sahip olduğu durumuna bağlanmıştır. Piezoelektrik özelliklerinin belirlenmesi için yapılan piezoelektrik enerji hasadı üretici, orta bölgesinde 80 μ m kalınlığında polimer, altında ve üstünde alüminyum elektrotlar ve polimer bantlarlar kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan sistem ile kesit eksen boyunca deplasman vererek yapıyı eğmeye zorlayarak yapıda şekil değiştirme meydana getirmektedir. 10 mm eğrilik yarıçapında, 0,67 Hz çalışma frekansında ve 1 Giga Ohm açık-devre durumunda testler yapılmıştır. En yüksek voltaj çıktısı %26'lık β fazı oranına sahip DMF/P(VDF-TrFE) (ağırlıkça %22) karışımından üretilen yapı üzerinde 117,9 volt olarak ölçülmüştür. Tavlama sonrası ise bu değer aynı şartlar altında 139,5 volt değerine çıkmıştır. Çalışmada aynı zamanda fiber yapının kalınlığının, eğrilik yarıçapının, çalışma frekansının ve elektriksel yük direncinin etkileri de incelenmiştir. 80 μ m kalınlığında, 10 mm eğrilik çapında ve 0,67 Hz test frekansında en yüksek volt değerlerinin görüldüğü yapılan testler sonucunda belirlenmiştir. Tavlama yapılmış %22'lik DMF/P(VDF-TrFE) yapının 80 μ m kalınlığı, 10 mm eğrilik yarıçapı ve 0,67 Hertz çalışma frekansı parametreleri sabit tutularak elektriksel yük direnci değiştirilerek testler yapılmıştır. Maksimum voltaj 139,5 ile 1 Giga ohm da görülmüş fakat en optimum güç çıktısı ise 22,8 μ W ile 600 Mega ohm

da belirlenmiştir. Güç yoğunluğu ise $600 \text{ M}\Omega$ da $2,25 \text{ cm}^2$ alana sahip olan yapı için $10,1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Çalışmada elektro eğirme yönteminde solvent ile polimer arasındaki yüzey gerilmelerinin önemi vurgulanmış ve buharlaşma hızının fiber çapları üzerindeki etkisinin yanı sıra β fazı üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Şekil 2.14'te elektro-eğirme sonucunda farklı polimer oranları ve solvent tiplerine göre oluşan fiber yapıların SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.14. Farklı polimer oranlarında ve solvent tiplerinde fiber yapı oluşma durumları (Kim ve ark., 2020)

Ongun ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada elektro lif yöntemi ile elde edilmiş grafen oksit/PVDF esnek ince film yapıların piezoelektrik çıktı değerleri incelenmiştir. Ağırlıkça %0,8 oranındaki azaltılmış Grafen oksitli yapının 5 Hz altında en yüksek pozitif voltaj değerinin 4,38 volt olduğu ölçülmüştür. Başka bir çalışmada, %15'lik nano kil ile PVDF kullanılarak elektro lif yöntemi ile elde edilen kompozit hibrit yapının %90'nın üzerinde elektro aktif fazda olduğu Tiwari ve ark. (2019) tarafından belirlenmiştir. Yapılan enerji hasat çalışması deneyinde 106 ohm'luk bir direnç ile ölçülen devre voltaj değerinin 70 V olduğu ölçülmüş ve $66 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 'lik bir güç yoğunluğu olduğu belirtilmiştir. 2019 yılında yapılan bir çalışmada elektro eğrilmiş PVDF ve grafen oksit, polianilin ve foksiyonelleştirilmiş grafen oksit-polianilin katkılı piezoelektrik nano-üreteçler geliştirilmiş ve piezoelektrik açık devre voltaj değerleri basit eğilme yükü altında belirlenmiştir (Ünsal ve ark., 2019). En yüksek çıktı voltaj değerinin 10,6 volt ile rGO PANI ile kaplı fiber yapıdan elde edildiği belirtilmiştir. Elektro lif yöntemi ile üretilmiş Bizmut Klorür (BiCl_3)/PVDF fiber yapının piezoelektrik nano-üreteç olarak

kullanımı Chen ve ark. (2020) tarafından incelenmiştir. Ağırlıkça %2 oranında BiCl₃/PVDF fiber yapıdan 1,1 volt çıktı değeri ölçülmüş ve bu değerin saf PVDF'ye göre 4,76 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Ayrıca en yüksek akım değerinin 2 µA olduğu ve güç yoğunluğunun 0,2 µW/cm² değerinde olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar tarafından nano-üreteç kalınlığının azalmasının piezoelektrik çıktı değeri üzerinde pozitif etki oluşturduğu belirtilmiştir. Elektro eğrilmiş LiCl/PVDF fiber yapılarının farklı kalınlıklarda 200 Hz titreşim altında piezoelektrik çıktı voltaj değerleri incelenmiştir (Mokhtari ve ark., 2020). Piezoelektrik çıktı voltaj değerleri için optimum nano-üreteç kalınlığının 350 µm olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada sıcaklık değişiminin etkisi incelenmiş ve en yüksek hassasiyet değerinin 350 µm için 208,3 V/j olduğu vurgulanmıştır. Grafen katkılı elektro lif yöntemi ile elde edilmiş PVDF fiber yapıların β-fazı oluşum oranları; grafen oranı, iğne-kollektör arası mesafe ve kollektör dönüş hızı parametrelerine bağlı olarak incelenen bir çalışma 2020 yılında gerçekleştirilmiştir (Jin ve ark., 2020). FTIR ve XRD testleri sonucunda en yüksek β-fazı oranı (%41,7) ile grafen katkısının (%1), iğne-kollektör arası mesafenin 4 cm, kollektör dönüş hızının ise 2000 devir/dk alındığı durumda gerçekleştiği görülmüştür. Elektro lif yöntemi ile PVDF/BaTiO₃ fiber yapının basınç algılayıcısı olarak kullanımı Kalani ve ark. (2020) tarafından çalışılmıştır. 2,5 Hz altında, sabit 0,5 N yükleme altında nano-üreteç yapının elektriksel hassasiyet değerleri ölçülmüştür. %26 oranında BaTiO₃ katkılı yapının 6 mV/N ile en yüksek hassasiyet değeri gösterdiği tespit edilmiştir. Dönel kollektör kullanılarak elektro lif edilmiş PVDF ve PVDF-TrFE fiber yapılarının incelendiği bir çalışmada ise, hizalanmış PVDF-TrFE fiber yapının nano üreteç olarak kullanılması durumunda 0,97 V ve 590 nA, hizalanmış PVDF fiber yapının ise 0,74 V ve 457 nA çıktı değerleri verdiği literatür ile paylaşılmıştır (Zhang ve ark., 2020). Elektro lif yöntemi ile elde edilmiş PVDF/KNN/ZnO hibrit piezoelektrik nano-üreteç yapının maksimum voltaj, akım ve güç yoğunluğu değerleri belirlenmiştir. Dikiş makinesi yardımıyla eğilme hareketi verilen hibrit nano-üreteç yapının 8,31 Volt ve 5 µA çıktı değerleri verdiği gözlemlenmiş ve güç yoğunluğu değerinin ise 10,38 µW/cm² olduğu belirtilmiştir (Bairagi ve Ali, 2020a). Elektro lif edilmiş PVDF yapının akustik enerji hasadı olarak kullanılması durumu Shehata ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada incelenmiştir. Çalışmada hoparlör, bir sinyal jeneratörü ve sinyal yükseltici ile farklı frekanslarda beslenmiş, nano-üreteç yapının çıktı değerleri osiloskop yardımı ile toplanmıştır. 300 Hz

ile 20 kHz arasında akustik titreşim altında yapının verdiği çıktı değerlerinin lineer olarak 1,2 volt ile 4,8 volt arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Elektro eğrilmiş farklı oranlarda karbon siyahı ile PVDF fiber yapının β fazı oluşum değerleri incelenmiştir. Ağırlıkça %0,5 oranındaki karbon tozu ilavesinde %94,63 β fazı oranı oluşumu FTIR sonuçlarına göre belirlenmiştir. Diğer katkı oranlarında ise, %1 ve %1,5'a karşılık %85,84 ve %60,52 β fazı oluşumu gözlemlenmiştir (Kaspar ve ark., 2020). PVDF/KNN/CNT kompozisyonuna sahip hibrit piezoelektrik nano-üreteç yapı elektro lif yöntemi ile üretilmiş ve farklı karbon nano tüp katkı oranlarındaki çıktı değerleri ölçülmüştür. %3 KNN ve %0,1 CNT katkılı hibrit nano-üreteç yapının 23,24 V ve 9 μ A çıktı değerleri ile optimum sonuç verdiği belirtilmiştir (Bairagi ve Ali, 2020b). Koç ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada %10 katkı oranında PZT ile elektro lif yöntemi ile üretilen hizalanmış PVDF/PZT piezoelektrik nano-üreteç yapının titreşim altındaki hasat değerleri literatür ile karşılaştırılmıştır. Nano-üreteç yapının açık devre voltaj değerinin 440 mV olduğu ve 1 M Ω yük altındaki güç yoğunluğunun ise 6,35 μ W olduğu ifade edilmiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar göstermektedir ki, polimer kompozit yapıdaki piezoelektrik etkiyi arttırmanın iki temel yönteminin olarak β fazını arttırmak ve yapıda daha fazla dipol moment indüklemek olduğu öne çıkmaktadır. Bunun için elektro-lif çekme yönteminin hem gerdirme işlemini hem de polarizasyon işlemini bir araya toplamasından ötürü avantajlı olduğunu söylemek yanlış olmaz, fakat üretim prosesini etkileyen çok sayıda parametre bulunması ve bu parametrelerin piezoelektrik çıktılara etkisi yukarıda bahsi geçen literatür çalışmalarında da gösterildiği gibi önem arz etmektedir. Doktora tezi kapsamında ise elektro-eğirme işlemi için PVDF/BaTiO₃ nano kompozit yapının optimum üretim parametreleri belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu doktora tez çalışmasında piezo polimer nano kompozit enerji üretici geliştirilmiştir. Tez çalışmasında PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano kompozit enerji üretici elektro eğirme tekniği kullanılarak geliştirilmiştir. Tez çalışmasının ilk aşamasında elektro eğirme parametrelerinden polimer konsantrasyonu ve çözücü oranlarının PVDF nano fiber yapının piezoelektrik özelliklerini optimum yapacak şekilde belirlenmesine odaklanmıştır. İkinci aşamada ise piezo seramik nano katkı olan BaTiO₃ katkısı ile PVDF/BaTiO₃ nano kompozit fiber membran yapı elektro eğirme yöntemi ile üretilmiştir. Bu aşamada nano yapı içerisindeki katkı oranlarının ve dağılımlarının piezoelektrik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Tezin son aşamasında ise üretilen piezo polimer nano kompozit enerji üreteçlerinden mekanik titreşimden piezoelektrik enerji hasadı gerçekleştirilmiştir. Piezoelektrik güç çıktıları ve yoğunlukları, enerji depolama kabiliyetleri incelenmiştir. Elektro eğirme yönteminde kullanılan optimum polimer konsantrasyonu, çözücü oranları ve piezo seramik katkı oranları, titreşimden piezoelektrik enerji hasadı uygulaması vasıtası ile literatürle paylaşılmıştır. Bu bölümde tez aşamasında kullanılan malzemeler, elektro eğirme yöntemi parametreleri, malzeme karakterizasyon işlemleri ve piezoelektrik titreşim enerji hasadı test sistemi detaylı olarak anlatılmıştır.

3.1. Malzemeler

Doktora tezi kapsamında kullanılan piezo polimer PVDF'dir. Çözücü olarak ise DMF (Dimetilformamid) ve Aseton kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan PVDF polimer malzeme Sigma Aldrich firmasından ($M_w \sim 534\ 000$ by GPC, powder) toz halinde temin edilmiştir. N,N-Dimethylformamide (DMF, $M_w = 73,09$ g/mol, TK.050151) ve Aseton ($M_w = 58,08$ g/mol, 95% saflıkta TK.010050) TEKKİM Kimya'dan temin edilmiştir. Çalışmalarda piezo seramik nano katkı olarak kullanılan Baryum titanat (BaTiO₃ toz, saflık>99,5%, parçacık boyutu<500 nm, EN/BT-001-M) Entekno firmasından temin edilmiştir.

3.2. Solüsyonların Hazırlanması

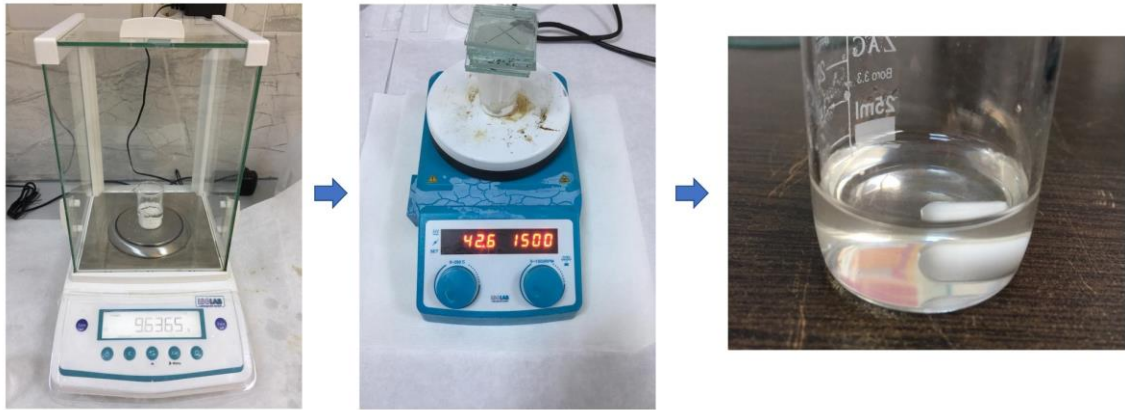
Doktora tezinin ilk aşamasında, elektro eğirme yöntemi ile üretilecek PVDF nano fiber membran yapının optimum piezoelektrik performans göstermesi için elektro eğirme yönteminde kullanılacak optimum polimer konsantrasyonu ve çözücü oranlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu hedefi gerçekleştirmek için üç farklı PVDF polimer konsantrasyonu seçilmiştir. Bu oranlar sırasıyla ağırlıkça %10, %15 ve %20'dir. Her bir solüsyonu hazırlamak için ise iki farklı tipte çözücü seçilmiştir. Bu çözücüler DMF (Dimetilformamid) ve Aseton olarak seçilmiştir. Bu çözücülerin seçilmelerinin nedeni DMF'nin güçlü bir çözücü olmasına karşın uçuculuğunun düşük olmasıdır. Aseton ise uçucu bir çözücü özelliğine sahiptir. Bu durum elektro eğirme işlemi sırasında tüm fiber yapıyı ve diğer parametreleri etkilemektedir. Her bir polimer solüsyonu için dört farklı tipte çözücü oranları belirlenmiştir. Bunlar hacimce Aseton/DMF olarak sırasıyla (0:10), (2:8), (4:6), (6:4) olarak belirlenmiştir. Toplamda on iki farklı polimer solüsyonunu elektro eğirme işlemi için belirlenmiştir. Solüsyonların hazırlanmasından önce isimlendirme yapılmıştır. Ağırlıkça %10'luk PVDF içeren solüsyonlara genel olarak "X", ağırlıkça %15'lik PVDF içeren solüsyonlara "Y", %20'lik PVDF içeren solüsyonlara ise "Z" ismi verilmiştir. Çözücü kısmında ise hacimce Aseton/DMF (0:10) olan solüsyonlara "1", Aseton/DMF (2:8) olan solüsyonlara "2", Aseton/DMF (4:6) olan solüsyonlara "3", Aseton/DMF (6:4) olan solüsyonlara ise "4" numarası verilmiştir. Toplamda X1, X2, X3, X4, Y1, Y2, Y3, Y4, Z1, Z2, Z3 ve Z4 olacak şekilde 12 farklı solüsyon isimlendirmesi solüsyonlar hazırlanmadan önce belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de isimlendirme tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.1. Her bir PVDF polimer solüsyonu için isimlendirme listesi

Aseton/DMF	%10 PVDF	%15 PVDF	%20 PVDF
0:10	X1	Y1	Z1
2:8	X2	Y2	Z2
4:6	X3	Y3	Z3
6:4	X4	Y4	Z4

Her bir polimer solüsyonun hazırlanması için hassas terazi, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Nano partiküllerin hazırlanması aşaması için ayrıca ultrasonik banyoda kullanılmıştır.

İlk olarak tüm solüsyonlar 10 ml'lik beherler için hazırlanmıştır. 12 adet karışım da 10 ml olacak şekilde hazırlanmıştır. Hassas terazi yardımıyla 10 ml'lik solüsyonda Aseton/DMF (0:10) olacak şekilde, ağırlıkça %10 PVDF (1,74 g/ml) olacak şekilde 1,04 g PVDF 10 ml'lik cam behere alınmıştır. Sırasıyla %15'lik ve %20'lik PVDF karışımları için de hesaplamalar yapıp hassas terazi yardımıyla 1 numaralar için solüsyonlar hazırlanmıştır. Son olarak ise 4 numaralar (Aseton/DMF 6:4) için 10 ml'lik solüsyonlar için hassas terazi yardımıyla 10'lik PVDF (1,74 g/ml) için 0,94 g PVDF 10 ml'lik behere alınmıştır. Diğer polimer solüsyonları için de aynı hesaplamalar gerçekleştirilip polimer solüsyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm solüsyonlar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya alınmıştır. 40°C ile 50°C arasında 1500 devir/dakika'da tüm PVDF polimer karışımları çözücüler içinde çözünene kadar ve tamamen homojen bir görüntü elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Solüsyon hazırlama işlemi şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. PVDF polimer solüsyonların hazırlık aşaması

Homojen bir karışımın elde edilmesi sıcaklığa, çözücü tipine ve polimer konsantrasyonun oranına göre değişmektedir. En yüksek viskoziteye sahip polimer solüsyonları %20'lik PVDF oranı barındıran gruptur. Bunların içinde ise en yüksek viskoziteli polimer solüsyonu ise Z4 isimli solüsyondur. Aseton oranı en fazla (6:4) ve PVDF oranı ağırlıkça %20'dir. Polimer solüsyonunun tamamen homojen bir duruma gelmesi yaklaşık 24 saat

sürmüştür. Doktora tezinin ilk aşaması olan optimum polimer konsantrasyonunun ve çözücü oranlarının elektro eğirme işlemi sırasında PVDF nano fiber membran yapıda β fazı oranını maksimum yapacak şekilde belirlenmesi için toplam 12 adet polimer solüsyonu hazırlanmıştır.

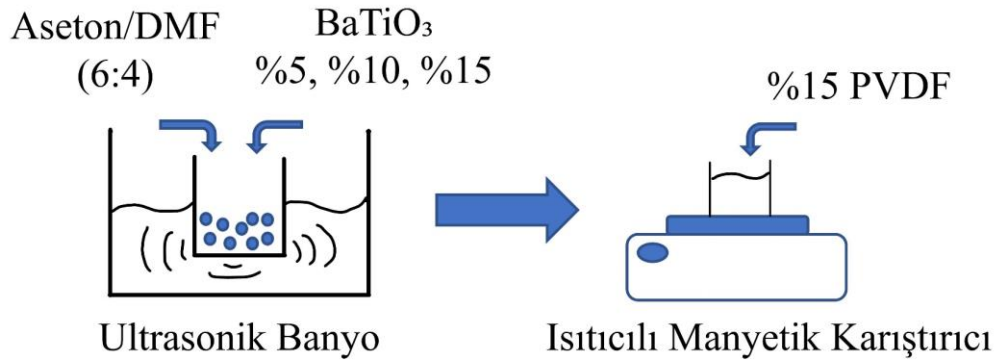
Doktora tezinin ikinci aşaması olan nano kompozit piezo polimer PVDF/BaTiO₃ nano fiber membran yapının elde edilmesi için PVDF/BaTiO₃ polimer solüsyonları belirlenmiştir. Üç farklı baryum titanat nano seramik katkı oranları belirlenmiştir. Buradaki amaç piezo seramik nano partiküllerin katkı oranlarının elektro eğilmiş nano fiber yapının piezoelektrik özelliklerini hangi oranda etkileyeceğinin belirlenmesidir. Aynı zamanda baryum titanat nano partikülleri elektro eğirme işlemi sırasında fiber yapıyı da etkilemektedir. Optimum piezoelektrik performansın bulunabilmesi için üç farklı baryum titanat katkı oranı seçilmiştir. Bunlar sırasıyla ağırlıkça %5, %10 ve %15 BaTiO₃ nano partikül katkı oranlarıdır. Bu katkı oranlarının ağırlıkça hangi oranda PVDF ve hangi oranda ve tipte çözücüler ile kullanılacağı doktora çalışmasının ilk aşamasına göre belirlenmiştir. İlk aşamanın sonuçlarına göre baryum titanat ile Y4 numaralı karışım parametreleri kullanılmıştır. Doktora tezinin yazım bütünlüğünün bozulmaması amacıyla bu başlıkta sonuçlardan bahsedilmemiş yalnızca çalışmanın ikinci aşamasında hangi karışımın kullanıldığı verilmiştir. İlk çalışmada olduğu gibi karışımlar oluşturulmadan isimlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %5 oranında baryum titanat nano partikül içeren PVDF/BaTiO₃ solüsyonuna “A”, ağırlıkça %10 oranında baryum titanat nano partikül içeren PVDF/BaTiO₃ solüsyonuna “B”, ağırlıkça %10 oranında baryum titanat nano partikül içeren PVDF/BaTiO₃ solüsyonuna “C” ismi verilmiştir. Çizelge 3.2’de isimlendirme listesi verilmişti. Burada üç karışım için de kullanılan PVDF konsantrasyon oranları ve Aseton/DMF oranları sırasıyla %15 PVDF ve hacimce 6:4 oranında Aseton/DMF içermektedir. Baryum titanat içermeyen, birinci çalışma sonucunda optimum piezoelektrik performans sağlayan yapı Y4 olduğundan, ikinci çalışmadaki isimlendirme ise sadece “Y” ifadesi burada kullanılacaktır. Hazırlanan üç farklı karışımda 10 ml olarak belirlenmiştir. Burada ilk çalışmaya ilave olarak nano partiküllerin Aseton ve DMF içerisinde homojen bir şekilde dağılımının sağlanması için ultrasonik banyo kullanılmıştır. İlk olarak hassas terazi yardımıyla 10 ml’lik solüsyonların hazırlanması için 3,76 g DMF ve 4.722 g Aseton cam beher içinde tartılmıştır. Daha sonra cam beher bir tutucu aparat yardımıyla ultrasonik banyoya

alınmıştır. 10 ml’lik solüsyonunun tamamı saf beher içerisinde kalacak şekilde cam beher ultrasonik içerisinde ek bir tutucu aparat yardımıyla sabitlenmiştir.

Çizelge 3.2. PVDF/BaTiO₃ solüsyonları için isimlendirme listesi

	%5 BaTiO ₃	%10 BaTiO ₃	%15 BaTiO ₃
PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4)	A	B	C

Ultrasonik banyoda baryum titanat nano partiküller Aseton/DMF karışımı içerisinde homojen bir şekilde dağılımının sağlanması için iki saat boyunca yüksek frekansta titreşim altında tutulmuştur. Bu işlem elektro eğirme sırasında nano fiberler içerisinde nano partiküllerin düzgün bir şekilde dağılımının sağlanması için hayati öneme sahiptir. Çünkü bu aşama direkt olarak düzgün yönlenmiş piezo nano partiküllerin PVDF nano fiber içerisinde dipol momentlerin iletiminin yüzeylere aktarılmasını etkilemektedir. Bu da direkt olarak piezo elektrik performansa etki etmektedir. Bu kritik öneme sahip işlem için özenle hareket edilmiştir. Nano partiküllerinin çözücüler içerisindeki dağılımı homojen bir şekilde sağlanmıştır. Sonikasyon işleminin ardından ağırlıkça %15’lik PVDF polimeri her üç solüsyonun içerisine eklenmiştir. 10 ml’lik PVDF/BaTiO₃ karışımları ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca 40°C ile 50°C arasında 1500 devir/dk’da karıştırılmıştır. Polimer çözücüler içerisinde homojen bir şekilde çözündürülmüştür. Şekil 3.2’de baryum titanat nano partikül içeren solüsyonların hazırlanması aşaması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. PVDF/BaTiO₃ polimer solüsyonların hazırlık aşaması

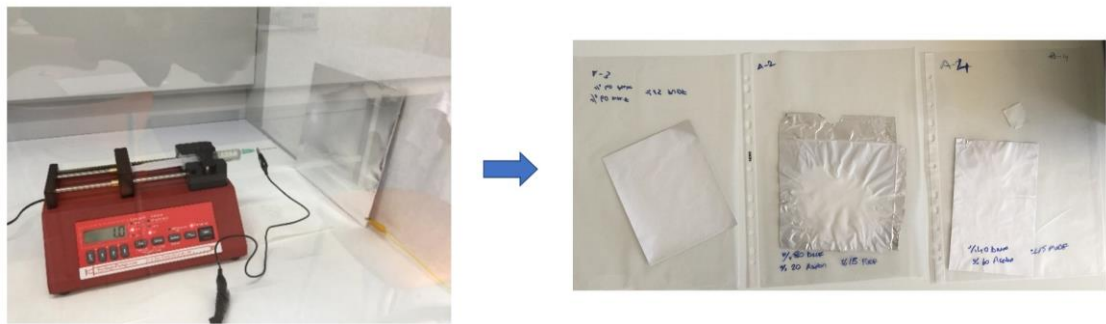
Polimer solüsyonlarının tüm hazırlık aşamaları, Bursa Uludağ Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Uygulamalı Mekanik ve İleri Malzemeler Araştırma Grubu Nano Kompozitler, Akıllı Yapılar ve Sensör Teknolojileri Laboratuvarı altyapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Elektro Eğirme Üretim Sistemi ve Üretim Parametreleri

Piezo polimer PVDF ve nano kompozit PVDF/BaTiO₃ nano fiber membran ince filmlerinin üretim tekniği olarak elektro eğirme yöntemi kullanılmıştır. İlk aşamada hazırlanan on iki farklı PVDF solüsyonu ve ikinci aşamada hazırlanan üç farklı PVDF/BaTiO₃ solüsyonu elektro eğirme işlemi için kullanılmıştır. Elektro eğirme işleminde kullanılan araçlar ve cihazlar, 10 ml'lik plastik şırıngalar, 22 g (iç çapı 0,46 mm, dış çapı 0,72 mm) tipinde paslanmak çelik iğne uçları, tek hazneli şırınga pompası (NE-300, New Era Pump) DC yüksek voltaj güç kaynağı, (Yordam, 1 kV-20 kV) sabit alüminyum kollektör, alüminyum folyolar ve bağlantı kablolarıdır. Elektro eğirme test sistemi, üretim sırasında dışarıdan herhangi bir toz veya yabancı maddelerin müdahalesini engellemek için kapalı bir kabinde kurulmuştur. İlk aşamada on iki farklı PVDF solüsyonuna elektro eğrilmiş ardından piezoelektrik özellikleri test edilmiştir. Çıkan sonuçları göre optimum PVDF polimer konsantrasyonu ve Aseton/DMF oranları belirlenmiştir. Daha sonra bu polimer, çözücü oranları kullanılarak üç farklı PVDF/BaTiO₃ polimer solüsyonları elektro eğirme işlemine tabi tutulmuştur. Toplam olarak on beş farklı polimer solüsyonu elektro eğirme işlemi ile elektro eğrilmiş ve nano fiber membran yapılar üretilmiştir.

İlk olarak alüminyum sabit toplayıcı kollektör alüminyum folyo ile sarılmıştır. Bu işlem her bir numune için tekrarlanmıştır. Elektro eğrilmiş rastgele dizilmiş nano fiber PVDF bu alüminyum folyo üzerinde toplanmaktadır. İşlem sonunda PVDF ince film membran yapılar alüminyum folyo üzerinden hassas bir şekilde sökülmetedir. Her bir polimer solüsyonu 10 ml'lik şırıngalara alınmıştır. 10 ml'lik şırıngalar şırınga pompasının üzerine kendi aparatı yardımıyla tutturulmuştur. Elektro eğirme işlemi için iğne ucu ve toplayıcı kollektör mesafesi, besleme hızı, üretim süresi ve uygulanan voltaj parametreleri her bir solüsyon için sabit tutulmuştur. Elektro eğirme işleminde bu tez kapsamında optimize edilen parametreler polimer konsantrasyonu ve çözücü oranlarıdır. Diğer parametreler bu

kapsamda sabit tutulmuştur. Her bir parametre elektro eğrilmiş ince film yapının piezoelektrik özelliklerini büyük oranda değiştirmektedir. Daha önce literatürde yapılmış optimizasyon çalışmalarında (Abolhasani ve ark., 2018, Gee ve ark., 2018) elektro eğirme parametreleri sanal sinir ağları ve Taguchi yöntemleri optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu doktora tezi kapsamında sabit tutulan parametreler en yüksek beta fazı oranlarının elde edildiği değerler baz alınarak seçilmiştir. Yapılan çalışmalarda çözücü olarak sadece tek bir çözücü kullanılmış ve buna göre çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tarafımızca yapılan literatür taramalarına göre iki farklı çözücü kullanan ve farklı oranlarda karışımlarının yapıldığı bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu yüzden bu çalışmada, elektro eğirme işleminde diğer parametreler sabit tutulmuş, çözücü oranlarının ve bunların farklı polimer konsantrasyonundaki durumlarının elektro eğirme yöntemi sonrasındaki piezoelektrik performansına etkisi incelenmiştir. Sabit tutulan parametreler bahsi geçen çalışmalara göre belirlenmiştir; Solüsyon besleme hızı, 0,8 ml/h, uygulanan yüksek DC voltaj, 14 kV, iğne ucu ve kollektör arası mesafe, 15 cm ve işlem süresi ise 5 saat sabit tutulmuştur. Bu parametreler β fazını maksimum yapacak şekilde önceki çalışmalarda yer almıştır. Burada ise bunların üzerine derinlemesine on iki farklı parametrenin ve üzerine üç farklı nano kompozit parametresinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Elektro eğirme işlemi sonrasında elde edilen nano fiber membran yapılar malzeme karakterizasyon incelemeleri ve nano kompozit enerji üretici üretimleri için hassas bir şekilde alüminyum folyolardan belirli ölçülerde kesilerek alınmıştır.



Şekil 3.3. Elektro eğirme test sistemi ve üretilen örnek numuneler

Şekil 3.3'te elektro eğirme işlemi test sistemi ve üretilen numune örnekleri gösterilmektedir. Tüm elektro eğirme test sistemi, Bursa Uludağ Üniversitesi Otomotiv

Mühendisliği Uygulamalı Mekanik ve İleri Malzemeler Araştırma Grubu Nano Kompozitler, Akıllı Yapılar ve Sensör Teknolojileri Laboratuvarı altyapısı kullanılarak kurulmuştur.

3.4. Malzeme Karakterizasyon Yöntemleri

3.4.1. Morfolojik analiz yöntemi

Elektro eğirme üretim yöntemi sonucunda üretilen elektro eğirilmiş PVDF nano fiber membran yapıların ve PVDF/BaTiO₃ nano kompozit fiber yapıların morfolojik yapılarının incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu yöntemi kullanılmıştır. SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri elektro eğirilmiş tüm numuneler için alınmıştır. SEM görüntülerin alınabilmesi için tüm numunelerin üstü altın ile kaplanmıştır. Bu kaplama işlemi için püskürtmeli kaplayıcı cihaz kullanılmıştır. Cihaz BAL-TEC SCD005 Sputter Coater olarak Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvar alt yapısında bulunmaktadır. İletken olmayan yapıların SEM görüntülerinin alınabilmesi için iletken ince film yüzey kaplama işleminin yapılması gerekmektedir. SEM görüntülerin alınmasında Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü laboratuvar alt yapısında bulunan ZEISS EVO 40 cihazı kullanılmıştır. Cihaz voltajı 20 kV olarak belirlenmiştir. SEM görüntüleri her bir elektro eğirilmiş numuneler için 3000x, 6000x ve 10 000x büyütmede alınmıştır. Nano fiber yapılarındaki elektro eğirilmiş numunelerin ortalama fiber çaplarının hesaplanabilmesi için ise Image J yazılımı kullanılmıştır. Her bir SEM görüntüsü üzerinden ortalama fiber çapları hesaplanmıştır. Image J yazılımı ücretsiz olarak internet üzerinden erişilebilmektedir. Ortalama nano fiber çaplarının dağılımının hesaplanmasında ise Origin Pro 2016 yazılımı kullanılmıştır.

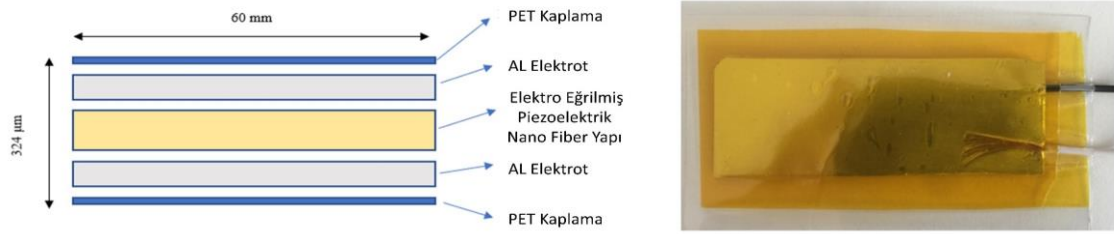
3.4.2. Kristal yapı analiz yöntemi

Elektro eğirilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃ piezoelektrik nano fiber yapılarının kristal faz analizleri için FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) testi gerçekleştirilmiştir. Bu testin gerçekleştirilmesinde FTIR Spectroscopy, Perkin-Elmer Spectrum 100 model cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvar alt

yapısında bulunmaktadır. Testler için elektro eğrilmiş numunelerden 2x2 cm boyutlarında her birinden kesilmiş ve petri kaplarında saklanmıştır. Tozdan ve diğer çevresel etkenlerden numuneler korunmuştur. Elektro eğrilmiş nano fiberlerin FTIR test sonuçları 600 cm^{-1} den 4000 cm^{-1} kadar olan dalga boylarında ve 32 taramada gerçekleştirilmiştir. FTIR testi sonuç verileri Origin Pro 2016 yazılımı kullanılarak işlenmiş ve görselleştirilmiştir. α ve β fazları absorpsiyon değerleri detaylı olarak belirlenmiştir. Her bir elektro eğrilmiş nano fiber yapılarının β faz oranları belirlenmiştir.

3.5. Piezo Polimer Nano Enerji Üretici Üretimi

Elektro eğrilmiş piezo polimer nano kompozit PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano fiber yapılar kullanılarak titreşimden enerji hasadı yapılabilmesi için piezo polimer nano enerji üretici (PPN) üretilmiştir. Nano enerji üretici bir paket yapı olarak üretilmiştir. Çekirdek yapı olarak elektro eğrilmiş piezoelektrik membran yapı kullanılmıştır. Kullanılan membran kalınlığı 50 μm 'dir. İki adet 12 μm alüminyum çekirdek yapının altına ve üstüne konulmuştur. Alt ve üst elektrotlardan elektrik sinyallerinin toplanabilmesi için elektrotlara bakır kablolar eklenmiştir. Bakır kabloların alt ve üst elektrotlara tutturulabilmesi için kapton bantlar kullanılmıştır. Çekirdek yapıya esneklik kazandırabilmesi için 125 mikron kalınlığında polietilen filmler yapının altına ve üstüne hizalanıp, Mapilam LM27 sıcak laminasyon cihazı kullanılarak tüm yapı lamine edilmiştir. Böylece toplam kalınlığı 324 μm olan 60x20 mm boyutlarında piezo polimer nano üreteç ve nano jeneratör üretilmiştir. Titreşimden enerji hasadı elde etmek için geliştirilen piezo polimer nano jeneratörün (PPN) toplam alanı 12 cm^2 'dir. Üretilen piezo polimer nano üretecin şekil 3.4'te hem şematik olarak hem de gerçek görüntüsü gösterilmiştir.

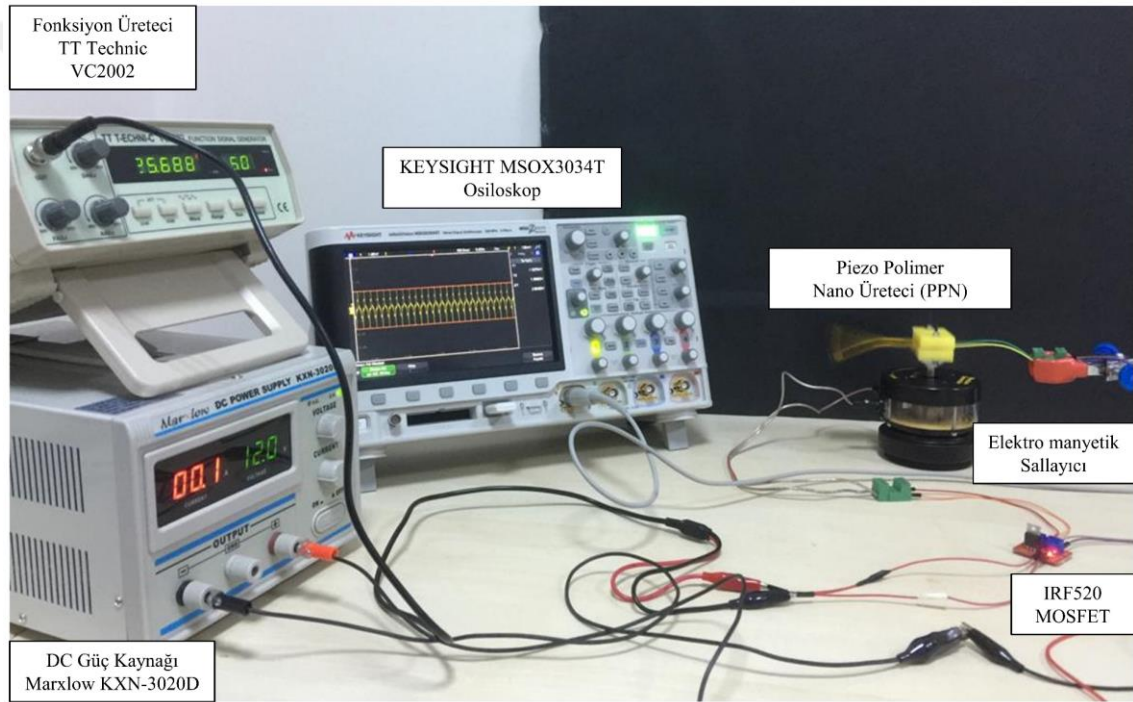


Şekil 3.4. Piezo polimer Nano Enerji Üretici (PPN)

3.6. Piezoelektrik Enerji Hasadı Test Sistemi

Mekanik titreşimlerden piezoelektrik enerji hasadı yapılabilmesi için dinamik bir test sistemi geliştirilmiştir. Farklı piezoelektrik özelliklere sahip elektro eğrilmiş nano fiber yapılar kullanılarak üretilen piezo polimer nano enerji üreteçlerin dinamik test sistemi yardımı ile piezoelektrik çıktı değerleri toplanmış ve karşılaştırılmıştır. Titreşimden piezoelektrik enerji hasadı test sisteminde geliştirilen piezo polimer nano enerji üreteçleri ankastre kiriş yapısı şeklinde kullanılmıştır. Ankastre kiriş yapısını elde etmek için piezo polimer nano enerji üreteçleri iki adet POM (Polioksimetilen) blok arasına iki adet cıvata yardımıyla tutturulmuştur. Bu şekilde ankastre kiriş yapısı elde edilmiştir. Ankastre kiriş sistemi elektromanyetik titreşim üreticinin üzerine tutturucu bir aparat yardımıyla bağlanmıştır. Bu şekilde ankastre kiriş sistemi oluşturulmuştur ve istenilen frekanslarda yapı titreşim uygulanarak titreşimden piezoelektrik enerji hasadı yapılabilmektedir. Kullanılan elektro manyetik sallayıcı Frederiksen 2185 marka cihazdır. 0,1 Hz ve 5 kHz arasındaki frekanslarda çalışabilmektedir. Çekebileceği maksimum akım değeri ise 1 Amperdir. Maksimum uç yer değiştirmesi ise 7 mm'dir. Elektro manyetik sallayıcının istenilen frekanslarda çalıştırılabilmesi için bir frekans jeneratörüne, güç kaynağına ve güç yükselticisine ihtiyaç duyulmaktadır. Elektro manyetik sallayıcı için kullanılan güç kaynağı Marxlow KXN-3020D model DC güç kaynağıdır. Frekans jeneratörü için ise TT Technic VC2002 model cihaz kullanılmıştır. Kare, testere ve sinüs dalgaları 0,2 Hz aralığından 2 Mhz seviyesine kadar uygulanabilmektedir. Çıkış empedansı 50 ohm, çıkış genliği ise uçtan uca 2 V- 20 V arasındadır. Elektro manyetik sallayıcıyı sürebilmek için ise kullanılan güç yükseltici IRF520 MOSFET cihazıdır. Ankastre kiriş sistemine bağlanan piezo polimer nano üreteçlerine yapının doğal frekanslarında titreşim uygulandığında

rezonans durumuna geçmektedir. Bu rezonans durumunda en yüksek genlikteki şekil değiştirmeler elde edilmektedir. Böylece piezo polimer nano üreteç üzerinden maksimum piezo elektrik enerji çıktısı elde edilmektedir. Ankastre yapının 1. Doğal frekansını belirlemek için sayısal modelleme yapılmış ve modal analiz simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Çıkan sonuçları göre frekans jeneratöründen temel frekans değeri sinüs formunda güç yükselticiye gönderilmiştir. Güç kaynağından ise 12 V değerinde DC güç uygulanarak elektro manyetik sallayıcı sürülmüştür. Titreşimden piezo elektrik enerji çıktı voltaj değerlerinin toplanması için KEYSIGHT MSOX3034T Osiloskop (350 MHz, 5GSa/s) kullanılmıştır. Titreşimden enerji hasadı test sistemi şekil 3.5'te gösterilmiştir.



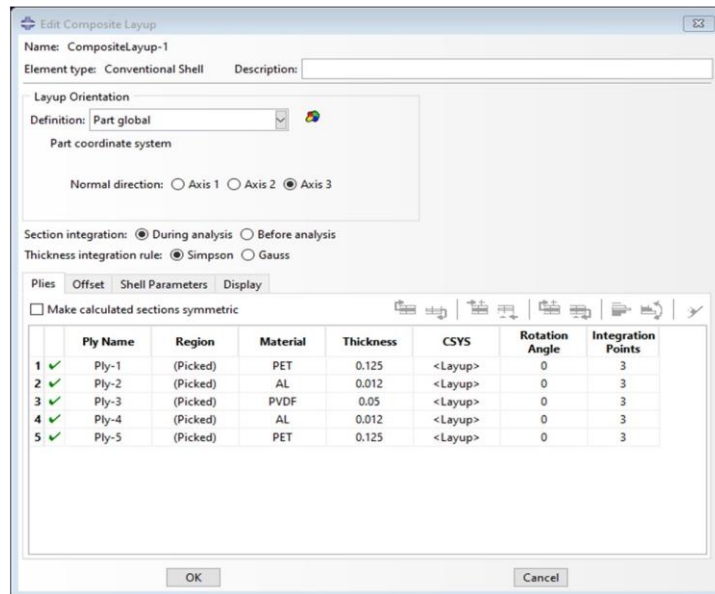
Şekil 3.5. Piezoelektrik Enerji Hasadı Test Sistemi

Piezoelektrik çıktı değerleri osiloskop yardımı ile piezo polimer nano üreteçlerden direkt olarak toplanması durumunda açık devre voltaj (V_0) olarak kaydedilmiştir. Fakat literatürdeki diğer nano üreteçlerle karşılaştırma yapılabilmesi için piezoelektrik güç değerlerinin ve güç yoğunluklarının belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için ise farklı yükler altında güç değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Bunun için 0,67 M Ω , 1 M Ω , 1,5 M Ω , 2,2 M Ω ve 3,3 M Ω değerlerinde yük dirençleri altında piezoelektrik güç değerleri ve yoğunlukları hesaplanmıştır. Alternatif akım için efektif voltaj değerleri

(Root Mean Square) KEYSIGHT MSOX3034T Osiloskop tarafından eş zamanlı olarak hesaplanarak veriler kaydedilmiştir.

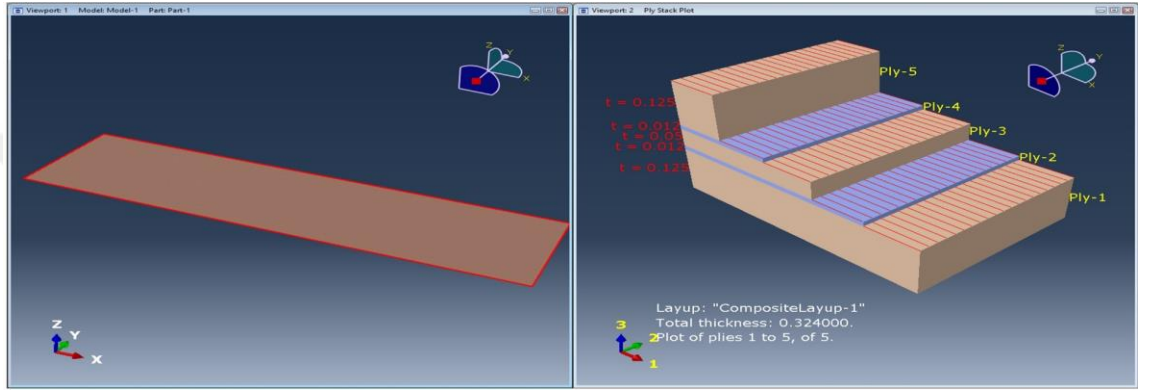
3.7. Sayısal Modelleme

Titreşimden piezoelektrik enerji hasadı sisteminde ankastre nano üreteç sisteminin doğal frekanslarının bulunması amacıyla Abaqus® programında nano üreteç yapının sonlu elemanlar modeli kurulmuştur. Abaqus® programında kurulan sonlu elemanlar modelinde frekans çözümü gerçekleştirilmiş ve yapının doğal frekans değerleri bulunmuştur. Piezo polimer nano üretecin modellenmesi için tabakalı kompozit modelleme tekniği kullanılmıştır. Nano üreteç yapısı beş katmandan oluşan bir tabakalı kompozit yapısındadır. PET/AL/PVDF/AL/PET olarak beş katmanlı yapı elastik malzeme özellikleri kullanılarak modellenmiştir. PET, kalınlığı 125 mikron, 2400 MPa olarak elastisite modülü, 0,37 Poisson oranı ve 1380 kg/m³ olarak yoğunluğu programa tanıtılmıştır. AL, kalınlığı 12 mikron, 70 000 MPa elastisite modülü, 0,35 Poisson oranı ve 2700 kg/m³ olarak yoğunluğu programa tanıtılmıştır. PVDF için ise, 50 mikron kalınlık, 1800 MPa elastisite modülü, 0,34 Poisson oranı ve 1790 kg/m³ olarak yoğunluğu programa tanıtılmıştır. Şekil 3.6'da Abaqus programında tabakalı kompozit modelleme tekniği bölümü gösterilmiştir.



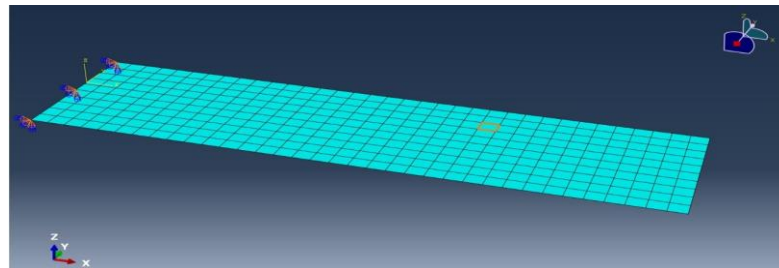
Şekil 3.6. Kompozit modelleme tekniği

Piezo polimer nano üretecin toplam kalınlığı 324 μm ve beş katman olacak şekilde programa tanıtılmıştır. Katı model için ise 6x2 cm boyutlarında yüzey modelleme tekniği ile üç boyutta yüzey geometrisi oluşturulmuştur. Tabakların istif doğrultusu yüzeye dik doğrultuda belirlenmiştir. X-Y’de düzleminde yüzey oluşturulmuş, Z doğrultusunda ise kompozit laminaların istif doğrultusu olarak tanım yapılmıştır. Modellenen kompozit yapının tabakalı görünümü şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Piezo polimer nano üreteç kompozit modeli

Abaqus programında lineer frekans analizi gerçekleştirilmiştir. Bunun için oluşturulan sonlu elemanlar modelinde 350 linear quadrilateral elements (S4R) ve 396 düğüm noktası kullanılmıştır. Sınır şartlarında ise gerçek sistemde olduğu gibi modellenen yüzeyinin son düğüm noktası kısımlarına ankastre sınır şartı tanımı yapılmıştır. Bu sınır şartı tanımında tüm serbestlik dereceleri sabitlenmiştir. Frekans analizinde ise ilk on iki doğal frekans değeri programdan istenmiştir. Şekil 3.8’de piezo polimer nano üreteç için sonlu elemanlar modeli ve sınır şartı gösterilmiştir.

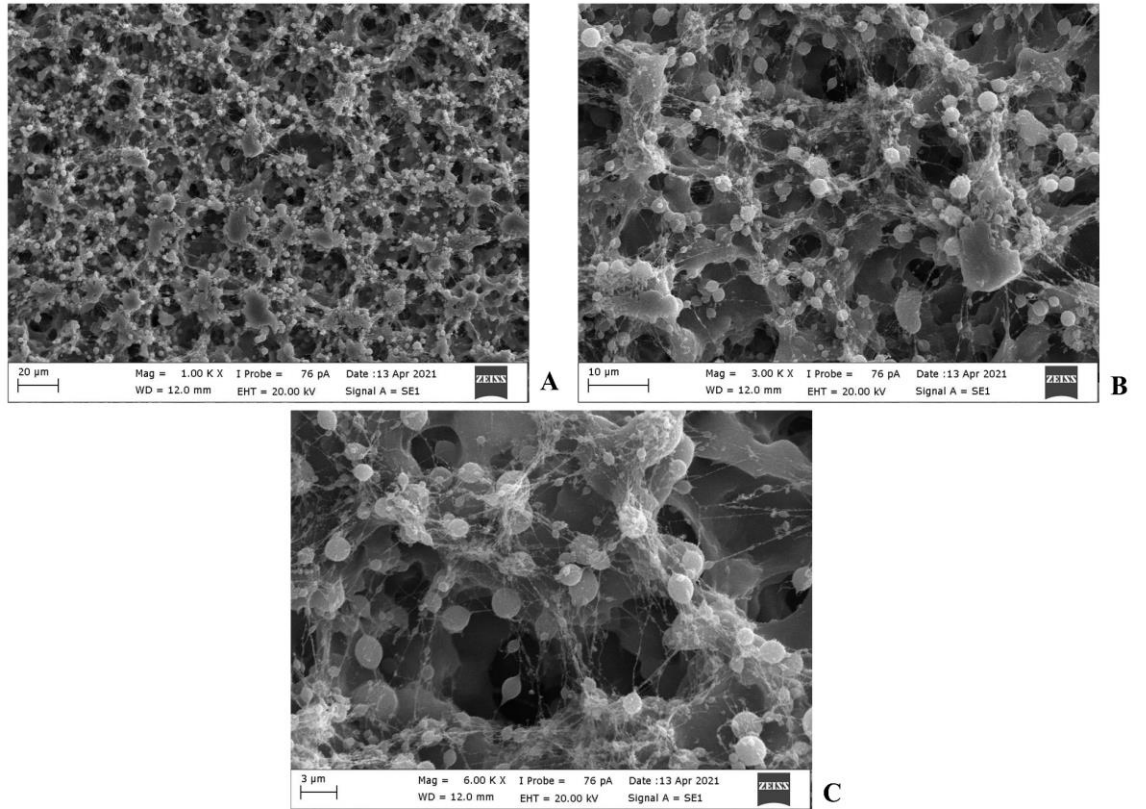


Şekil 3.8. Piezo polimer nano üreteç sonlu elemanlar modeli

4. BULGULAR

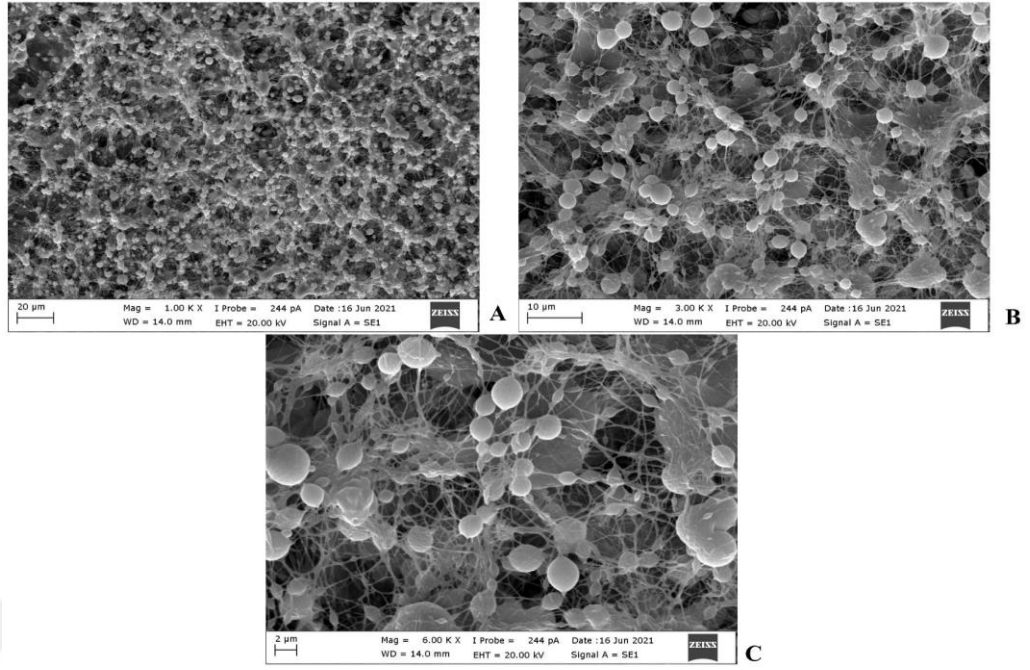
4.1. Morfolojik Analiz

Elektro eğrilmiş piezo polimer nano kompozit PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano fiber yapılarının morfolojik analizleri SEM görüntüleri alınarak gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.2'deki bölümde anlatılan isimlendirmelere göre SEM görüntüleri ve nano fiber yapı sırasıyla incelenmiştir. İsimlendirmeler çizelge 3.1 ve çizelge 3.2 vermiştir. SEM görüntüler on iki farklı elektro eğrilmiş PVDF için 1000x, 3000x ve 6000x büyütmede alınmıştır. X1 (%10 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için SEM görüntüleri şekil 4.1'de verilmiştir.



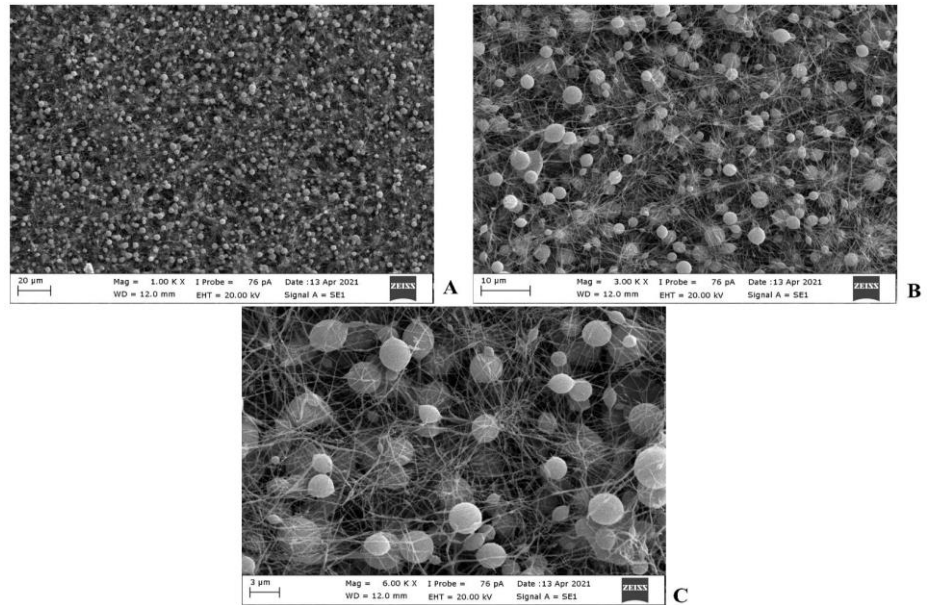
Şekil 4.1. X1 (%10 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

X2 (%10 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.2'de gösterilmiştir.



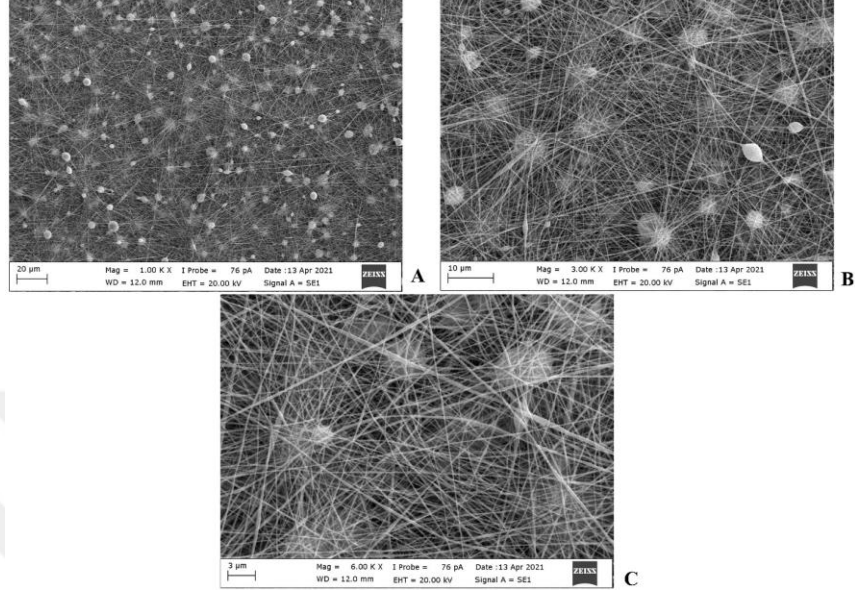
Şekil 4.2. X1 (%10 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

X3 (%10 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.3’de gösterilmiştir.



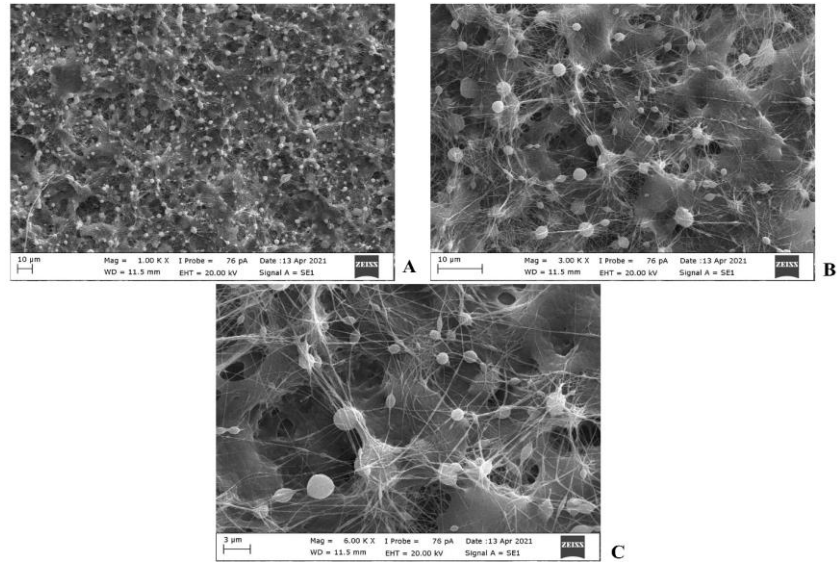
Şekil 4.3. X3 (%10 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

X4 (%10 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.4'te gösterilmiştir.



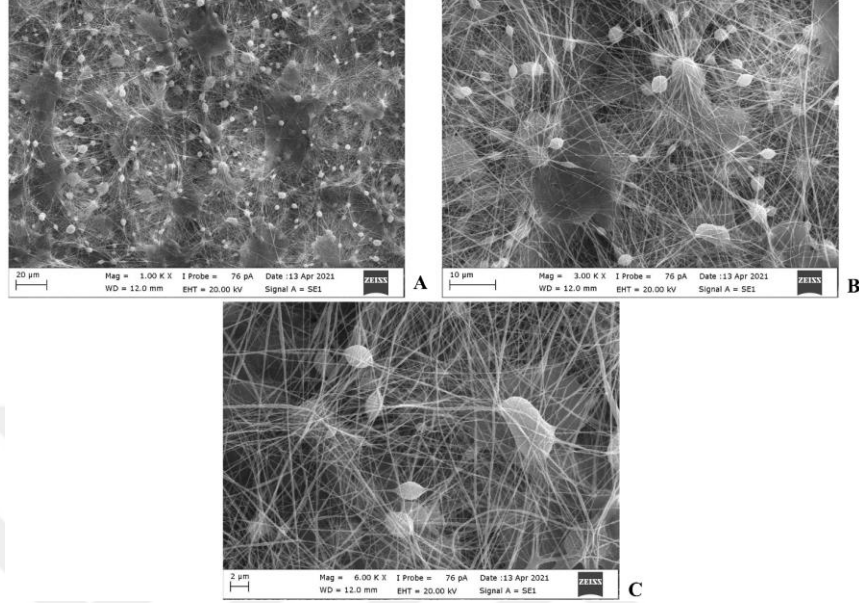
Şekil 4.4. X4 (%10 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

Y1 (%15 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.5'te gösterilmiştir.



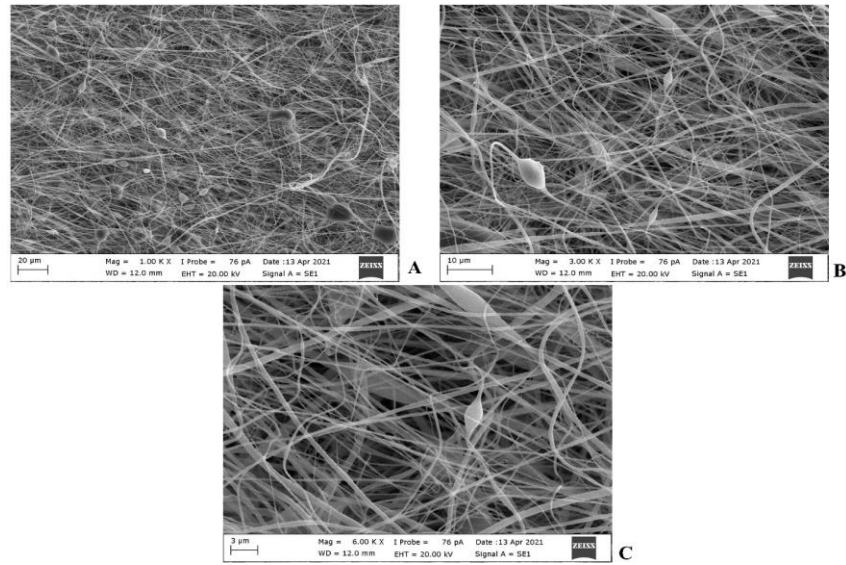
Şekil 4.5. Y1 (%15 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

Y2 (%15 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.6'da gösterilmiştir.



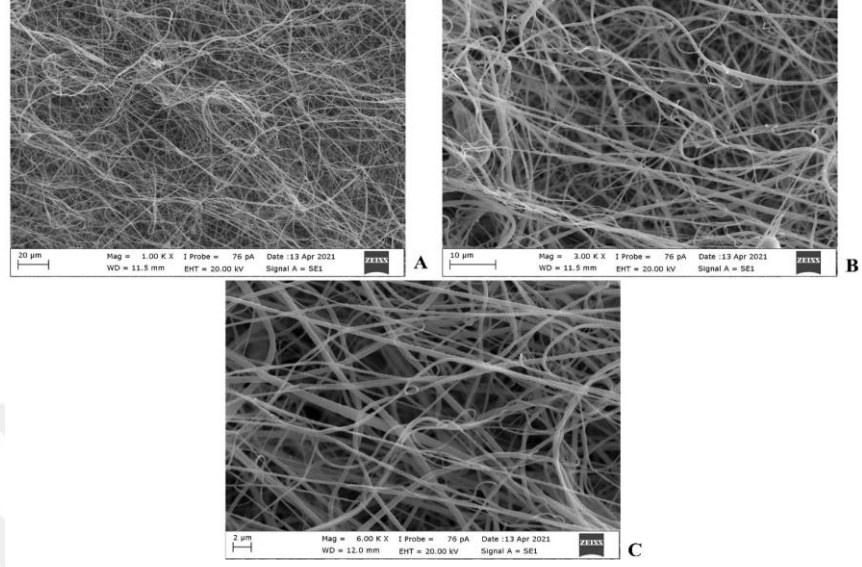
Şekil 4.6. Y2 (%15 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

Y3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.7'de gösterilmiştir.



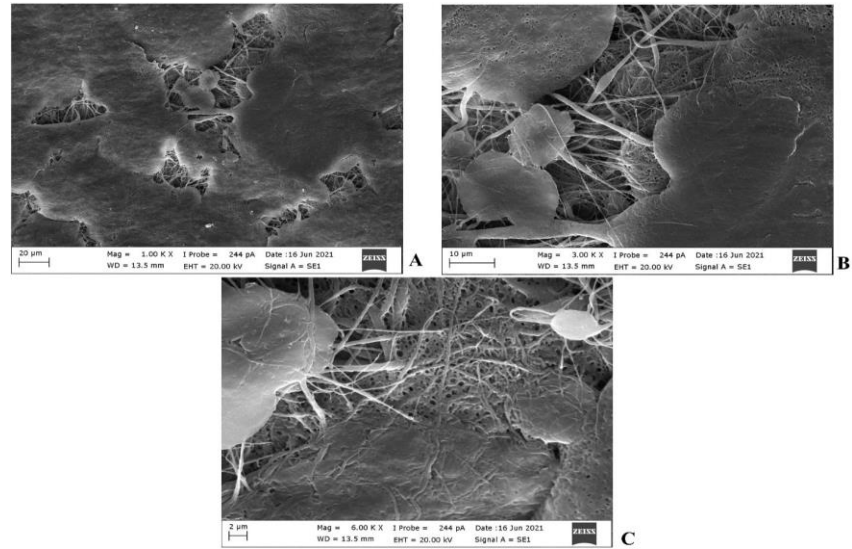
Şekil 4.7. Y3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.8’de gösterilmiştir.



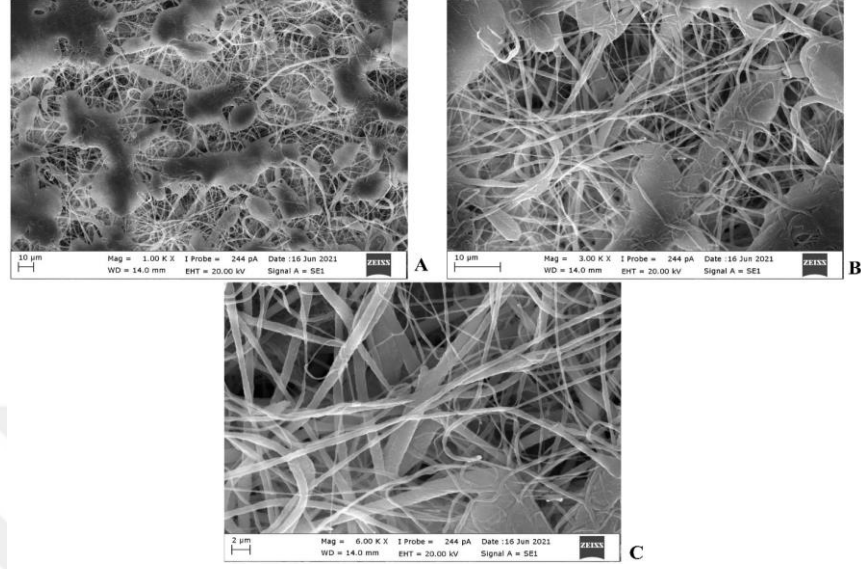
Şekil 4.8. Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

Z1 (%20 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.9’da gösterilmiştir.



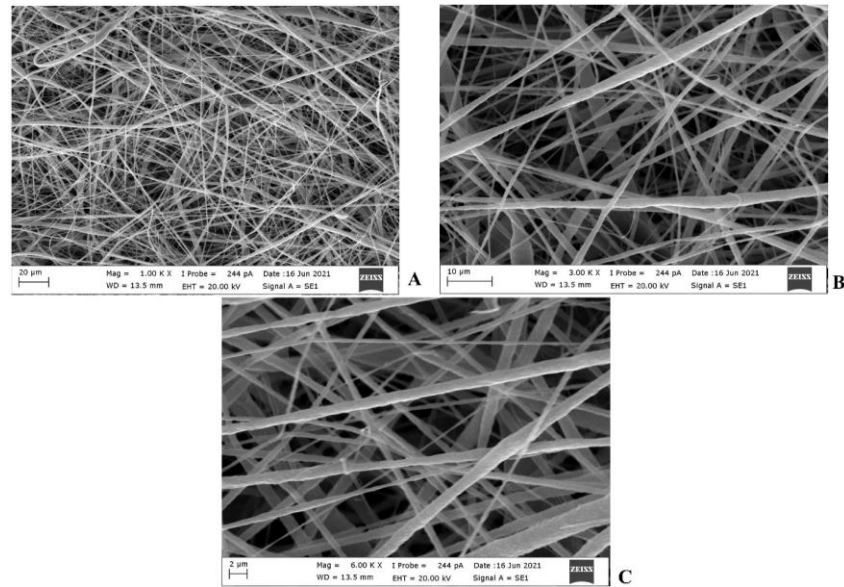
Şekil 4.9. Z1 (%20 PVDF, Aseton/DMF (0:10)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

Z2 (%20 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.10'da gösterilmiştir.



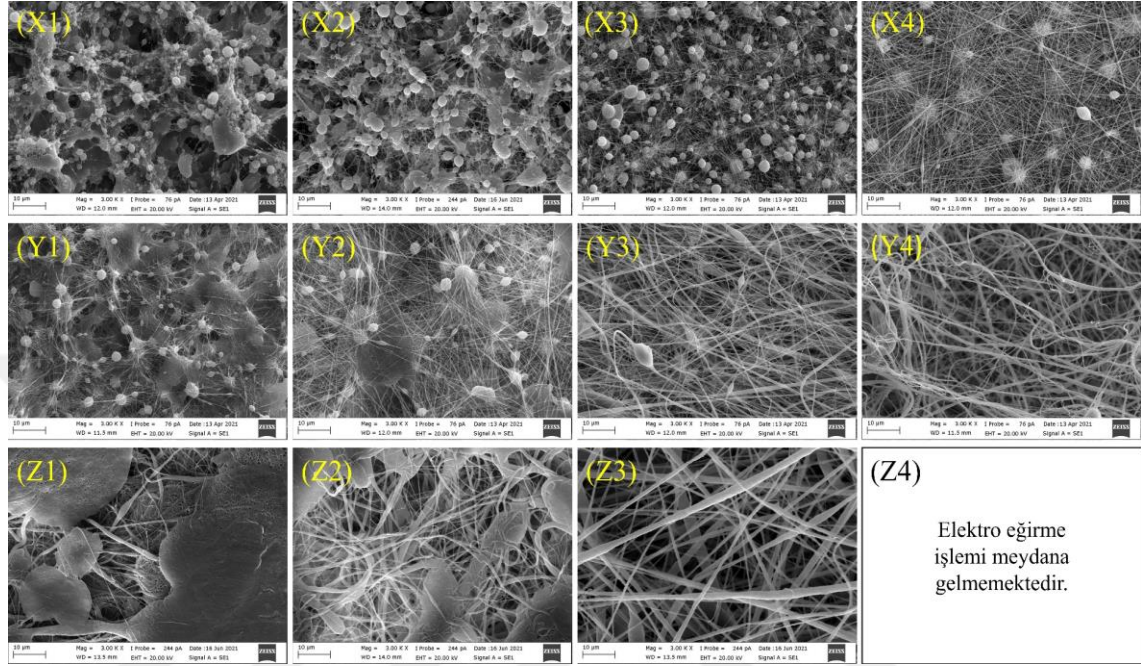
Şekil 4.10. Z2 (%20 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

Z3 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için alınan SEM görüntüleri şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Z3 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için **A)** 1000x, **B)** 3000x ve **C)** 6000x SEM görüntüleri

Şekil 4.12’de dört farklı polimer konsantrasyonunda ve dört farklı çözücü oranlarındaki tüm SEM görüntüleri tek bir şekil üzerinden 3000x büyütmede ve 10 µm ölçeğinde verilmiştir.

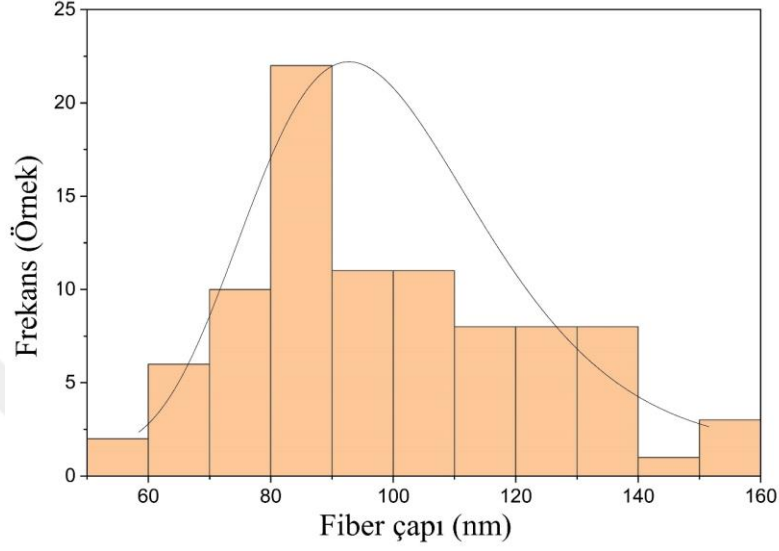


Şekil 4.12. Elektro eğrilmiş on iki farklı PVDF nanofiber yapılarının SEM görüntüleri

Elektro eğirme işleminde, nanolif oluşumunun gerçekleşmesi için elektrik alanından kaynaklanan elektrostatik kuvvetin şırınga içerisinde bulunan polimer çözeltisinin şırınga yüzeylerindeki yüzey gerilimini aşması gerekir. Düşük polimer konsantrasyonunda, polimer molekülleri arasındaki zayıf etkileşime bağlı olarak çözeltinin viskozitesi azalır. Elektro eğirme işlemi sırasında boncuklu bir yapı oluşur. Polimer konsantrasyonu arttıkça polimer molekül zincirleri arasındaki etkileşim artar ve çözeltinin viskozitesi artar. Sonuç olarak, daha pürüzsüz nanofiber yapılar oluşur. Şekil 12’te görüldüğü gibi artan polimer konsantrasyonu ($Y > X$) ile nanolif oluşumu gözlemlenmiştir. Polimer konsantrasyonunda ($Y1 \rightarrow Z1$, $Y2 \rightarrow Z2$) daha fazla artış viskozitede daha fazla artışa neden olmuştur. Bu durumda, polimer çözeltisinde daha güçlü bir polimer molekülü zincir dolanması meydana gelmiş ve elektrik alanı tarafından çözeltinin çekilmesi zorlaşmıştır. Bu durum elektro eğirme jetinde sürekliliğin kesilmesine neden olmuş, nanolif oluşumunu azaltmış ve PVDF nano lifli yapıda boncuk oluşumunu artırmıştır.

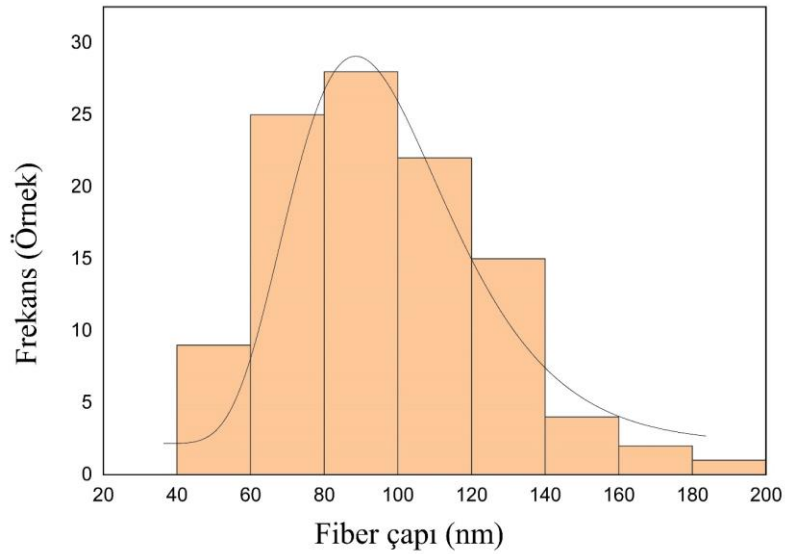
Polimer oranlarına göre SEM görüntüleri incelenecek olursa, çözücü oranlarının göz ardı edilerek yorumlaması tutarsız olacaktır. Şekil 4.12'ye bakılacak olursa X1'den Z1'e boncuklu yapı büyük oranda artarken, X3'ten Z3'e nano fiber yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Bu durum göstermektedir ki çözeltideki aseton oranı, nanofiber yapının oluşumunu önemli ölçüde etkilemektedir. Polimer çözeltisindeki Aseton konsantrasyonu arttıkça (X1→X4, Y1→Y4, Z1→Z3) PVDF nano fiber yapılardaki boncuk oluşumu azalmaktadır. Bunun nedeni, aseton çözücüsü solvent karışımının uçuculuğunu arttırmaktadır. Elektro eğirme işlemi sırasında elektrik alan yardımıyla mekanik gerdirmeye maruz kalan polimer çözeltisi, yüzey gerilmesini aştığı anda kollektöre doğru saçılma hareketine başlamaktadır. Bu sırada çözücü, buharlaşmak için yeterli zamanı bulabilirse düzgün bir nano fiber yapı kollektörde oluşmaktadır. Asetonun yüksek solvent buharlaşma hızı nedeniyle, elektro eğirme işlemi boyunca daha düzgün nanolifler oluşmuştur. Fakat daha yüksek aseton oranları iğne ucu ve kollektör arasında çok hızlı buharlaşmaya neden olacağından nano fiber çaplarında kalınlaşmaya neden olacaktır. Çözeltideki artan aseton oranının bir diğer önemli sonucu da nanolif çaplarının (Y2→Y4) kalınlaşması olarak şekil 4.12'de görülmektedir. Z4 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) numaralı karışımın elektro eğirme işlemine tabi tutulduğunda işlemin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. İğne ucunda tıkanmalar ve saçılmalar meydana gelmiştir. Bunun sebebi yüksek oranda polimer ve aynı zamanda yüksek aseton oranının çözücü karışımı içerisinde bulunmasıdır. Yüksek polimer oranı, yüksek karışım viskozitesi meydana getirmektedir. Bu durumda elektrostatik kuvvetin polimer karışımın yüzey gerilmesinin aşılması için daha düşük viskoziteli karışımlara göre daha uzun sürmektedir. Bu süre zarfında yüksek asetonun mevcut olması ve elektro eğirme süresinin uzaması hızlı buharlaşmayı meydana getirmektedir. Böylece polimer karışımı daha iğne ucundan saçılım yapmadan çözücülerin buharlaşması meydana gelmekte ve kollektöre ulaşamamaktadır. Böylece bu karışım oranlarında elektro eğirme işlemi meydana gelmemektedir. İncelenen SEM görüntüleri düzgün boncuksuz bir nano lifli yapının elde edilmesi için polimer konsantrasyonlarının ve çözücü oranlarının optimum olarak belirlenmesi gerekliliğine işaret etmektedir. Gerçekleştirilen elektro eğirme işlemleri sonucunda düzgün ve boncuksuz nano fiber oluşumu Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve Z3 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) numaralı karışımlarda meydana gelmiştir. Boncuklu nano lif oluşumu ise X4, Y2, Y3'te meydana gelmiştir. X1, X2, X3, Z1 ve Z2'de ise nano lif

oluşumu meydana gelmemiştir. Elektro eğirme işlemi sonrasında oluşan nano lifli yapıların ortama fiber çaplarının hesaplanması için Image J yazılımı kullanılmıştır. Fiber çapları dağılımları 3000x büyütmedeki görüntüler kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.13'te X4 için fiber çaplarının dağılımı verilmiştir.



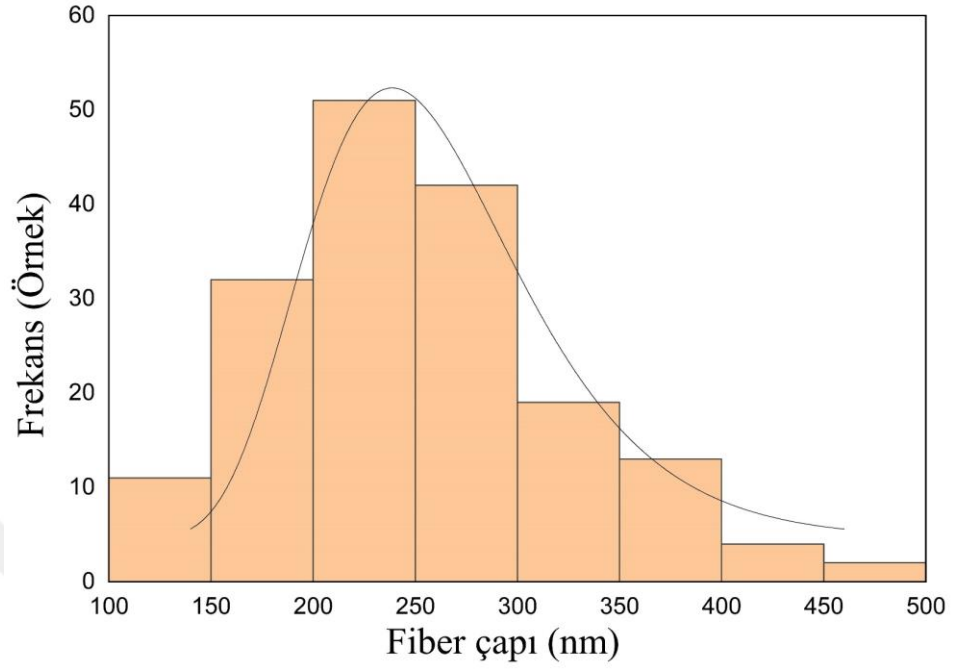
Şekil 4.13. X4 (%10 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için nano fiber çaplarının dağılımı

Şekil 4.14'te Y2 için fiber çaplarının dağılımı verilmiştir.



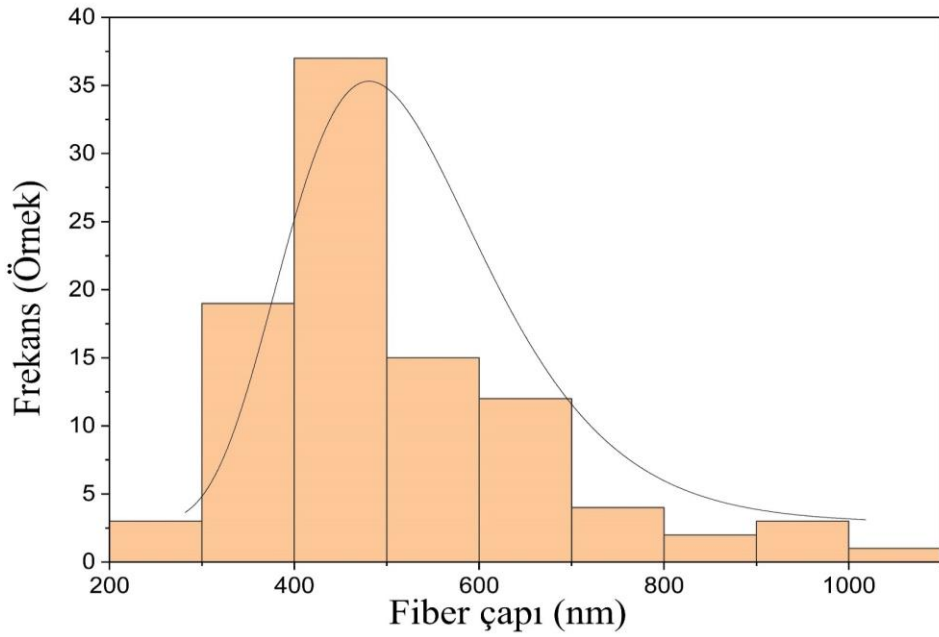
Şekil 4.14. Y2 (%15 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için nano fiber çaplarının dağılımı

Şekil 4.15'te Y3 için fiber çaplarının dağılımı verilmiştir.



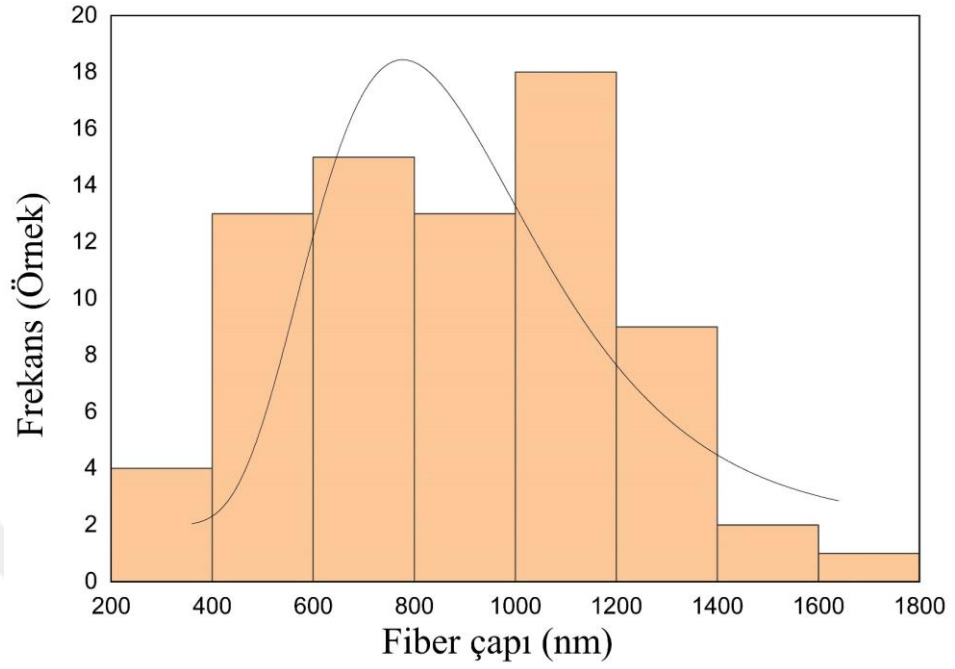
Şekil 4.15. Y3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için nano fiber çaplarının dağılımı

Şekil 4.16'te Y4 için fiber çaplarının dağılımı verilmiştir.



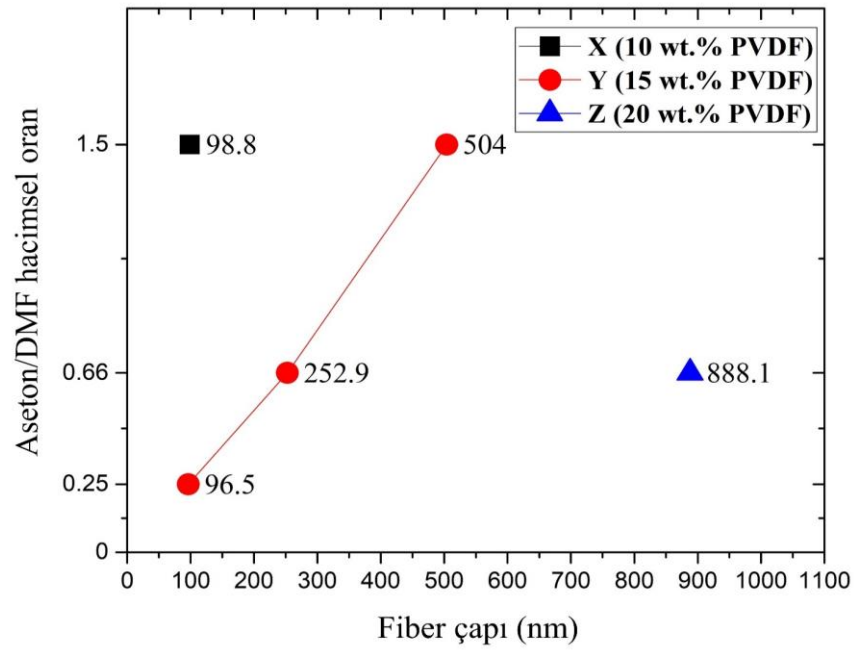
Şekil 4.16. Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için nano fiber çaplarının dağılımı

Şekil 4.17’te Z3 için fiber çaplarının dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.17. Z3 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için nano fiber çaplarının dağılımı

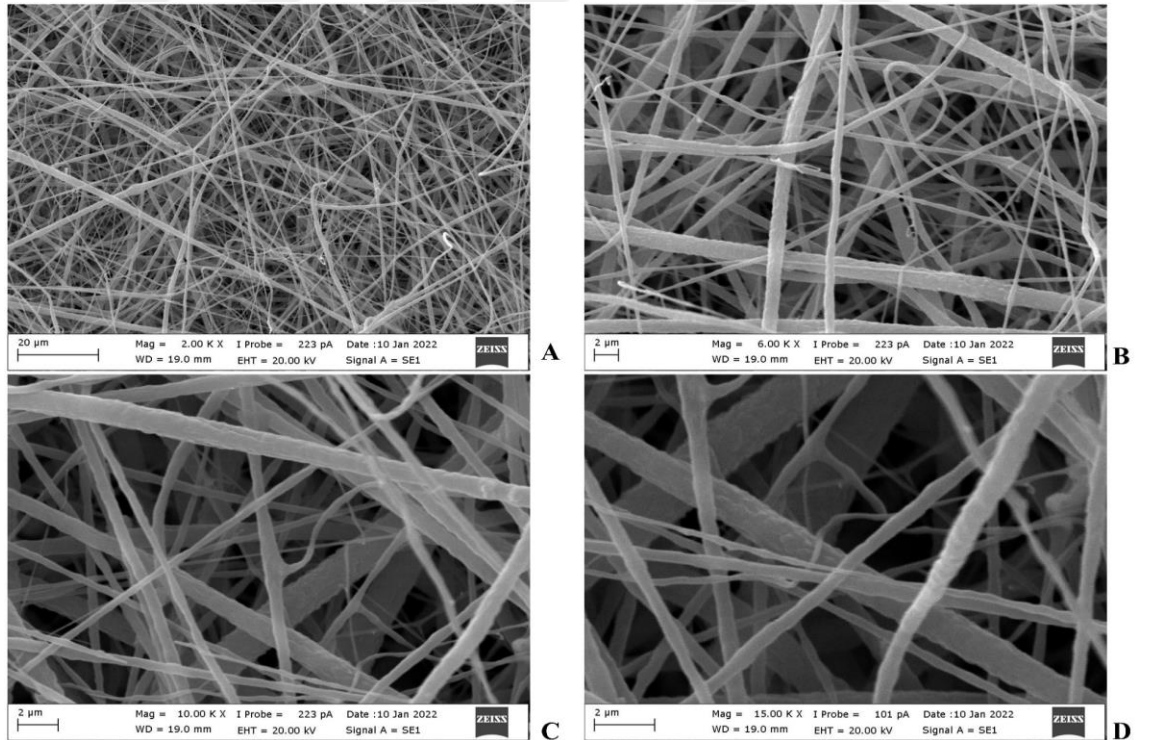
Şekil 4.18’te tüm yapılar için ortalama fiber çapları verilmiştir.



Şekil 4.18. Elektro eğrilmiş fiber yapılar için ortalama nano fiber çapları

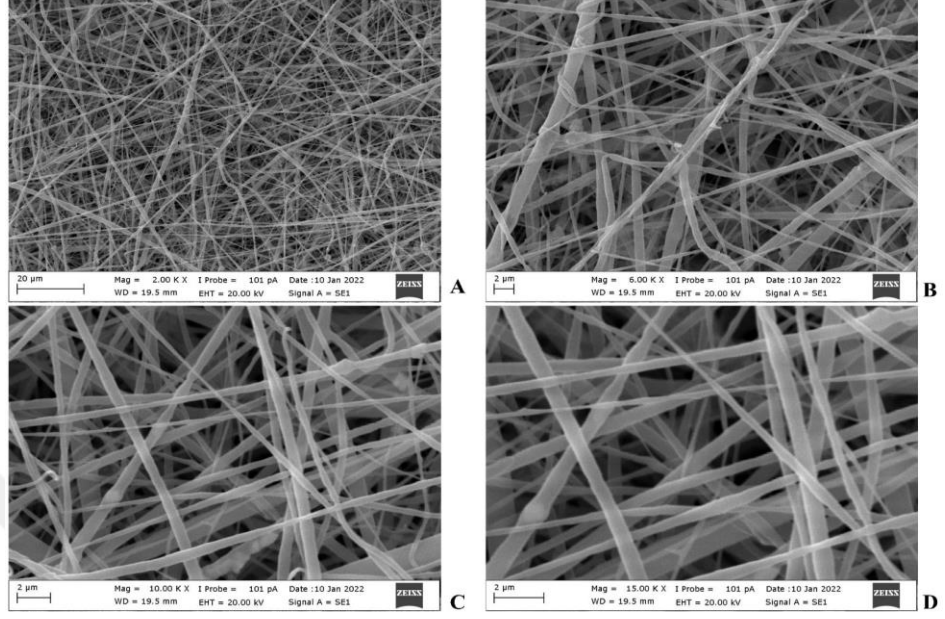
Ortalama nano fiber çap değerleri sırasıyla X4 (%10 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için 98,8 μm , Y2 (%15 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) için 96,5 μm , Y3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için 252,9 μm , Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için 504 μm , Z3 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için ise 888,1 μm olarak belirlenmiştir. En buyk fiber apı Z3'te en küçük ise Y2'de hesaplanmıştır.

Elektro eğrilmış PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano kompozit fiber yapılar için üç farklı karışım kullanılmıştır. Ağırlıkça %5, %10 ve %15 BaTiO₃ içeren karışımlar, Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) numaralı parametreler kullanılarak elektro eğrilmıştir. Bunun nedeni en yüksek piezoelektrik özellikler ve β fazı oranları Y4'te görüldüğü içindir. Doktora tezinin yazım kapsamının korunması amacıyla PVDF/BaTiO₃ nano fiber yapıları için de mikro yapı incelemeleri bu kapsamda verilmiştir. BaTiO₃ nano partiküllerinin fiber yapı içerisindeki dağılımlarının net görülebilmesi için piezo polimer nano kompozit PVDF/BaTiO₃ nano fiber ince filmlerin SEM görüntüleri, 2000x, 6000x, 10 000x ve 15 000x büyütmede alınmıştır. şekil 4.19'da A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için SEM görüntüleri verilmiştir.



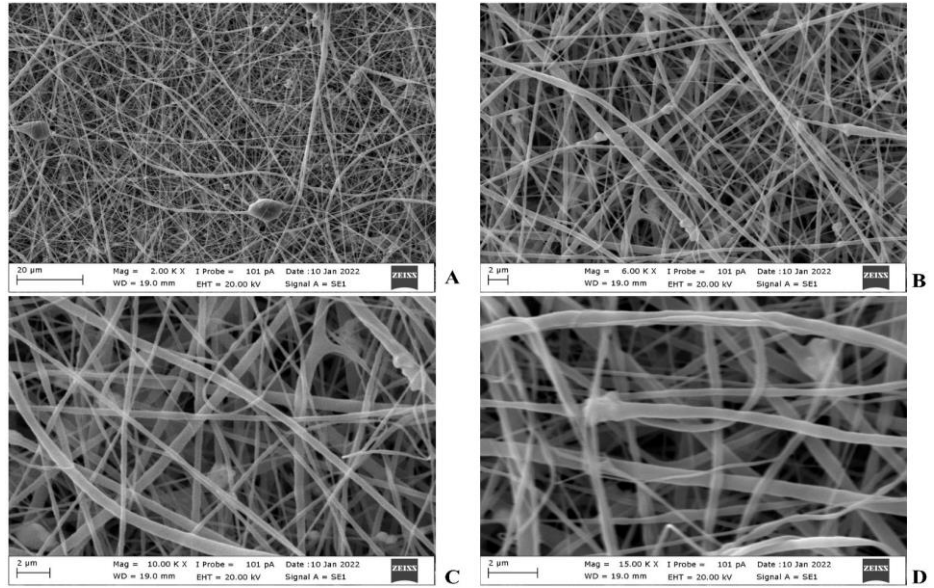
şekil 4.19. A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için **A)** 2000x, **B)** 6000x ve **C)** 10 000x **D)** 15 000x SEM görüntüleri

Şekil 4.20’de B (PVDF/BaTiO₃, %10 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için SEM görüntüleri verilmiştir.



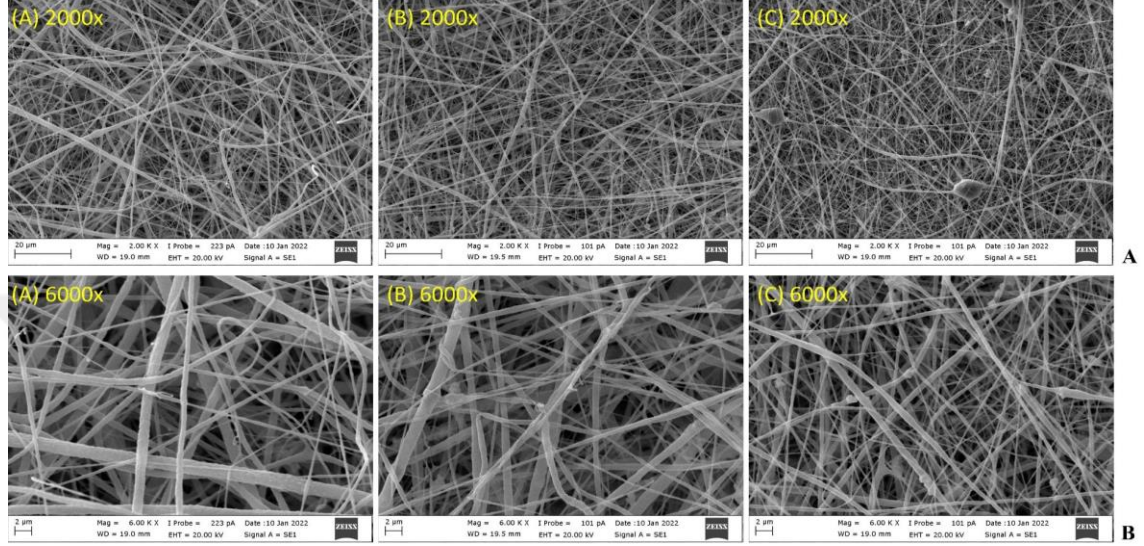
Şekil 4.20. B (PVDF/BaTiO₃, %10 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için A) 2000x, B) 6000x ve C) 10 000x D) 15 000x SEM görüntüleri

Şekil 4.21’de C için SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.21. C (PVDF/BaTiO₃, %15 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için A) 2000x, B) 6000x ve C) 10 000x D) 15 000x SEM görüntüleri

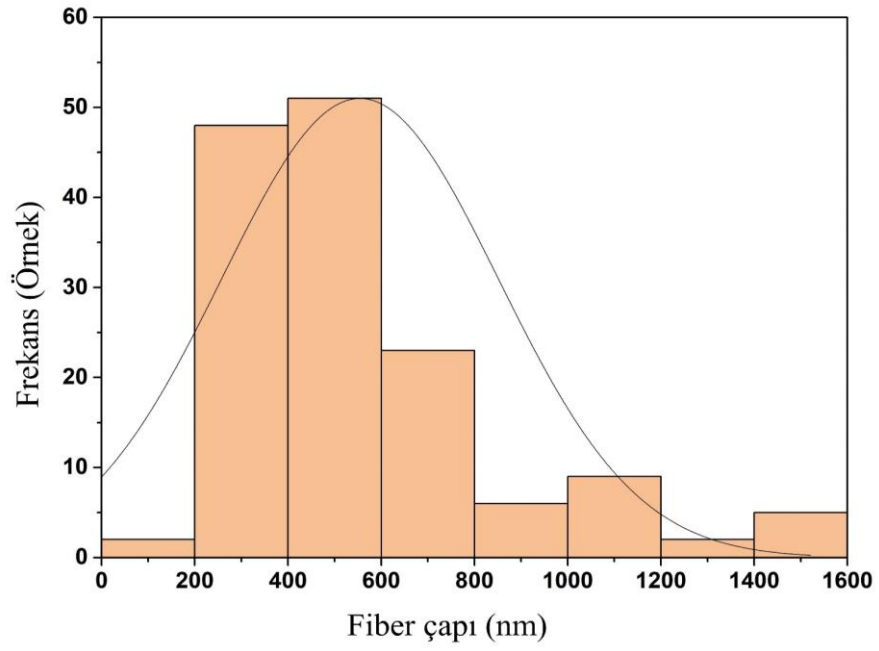
Şekil 4.22’de A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), B (PVDF/BaTiO₃, %10 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve C (PVDF/BaTiO₃, %15 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için 2000x ve 6000x büyütmedeki SEM görüntüleri tek bir şekil üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Üç farklı BaTiO₃ oranlarındaki elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano kompozit için SEM görüntüleri **A)** 2000x, **B)** 6000x

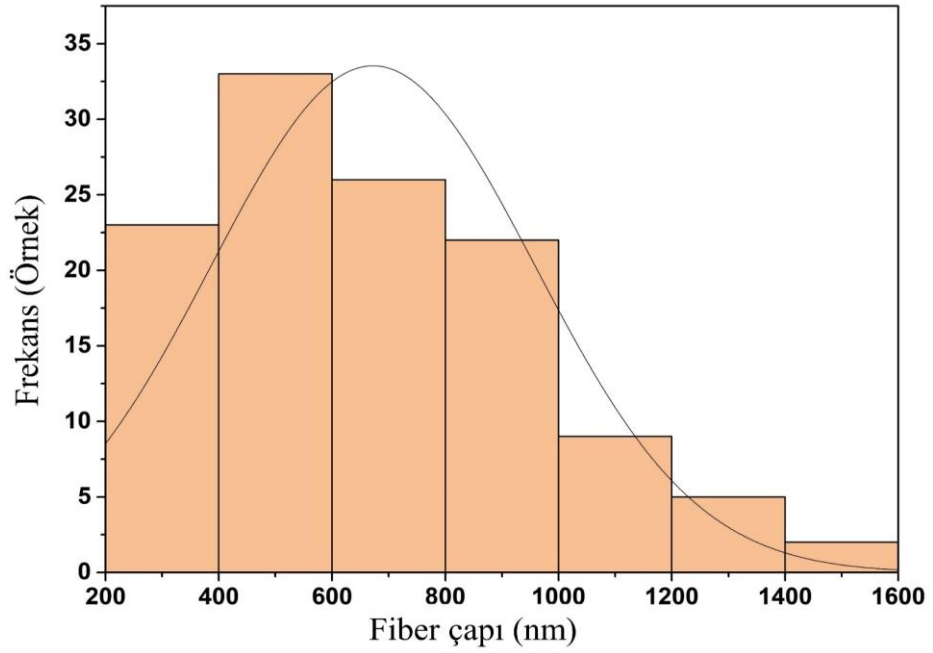
SEM sonuçlarına göre elektro eğirme işlemi sonrasında düzgün nano fiber oluşumu A (%5 BaTiO₃) ve B (%10 BaTiO₃)’de görülmüştür. A için BaTiO₃ piezo nano partiküller nano fiberler içinde düzgün bir dağılım yani eş eksenli bir dizilim göstermişlerdir. B’de ise boncuksuz bir nano fiber oluşmuştur fakat BaTiO₃ nano partiküllerin dağılımı düzgün olmamış ve fiber yüzeylerine doğru taşmalar meydana gelmiştir. C (%15 BaTiO₃)’de ise düzgün nano fiber yapı bozulmuş boncuklu yapılar meydana gelmiştir. Bunun sebebi artan piezo nano partikül oranı ile elektro eğirme işlemi sırasında iğne ucundaki elektro eğirme jetindeki düzgün saçılımın bozulması ve elektro eğirme jetinde kesilmelere neden olmasıdır. Bunun sonucu olarak boncuklu nano fiber yapısı meydana gelmektedir. Ayrıca BaTiO₃ nano partiküllerin yapı içerisindeki dağılımları fiber çaplarının küçülmesi ile yüzeylerin dışına çıkmaktadır. Bazı noktalarda ise topaklanmalar meydana gelmektedir. Yüksek orandaki BaTiO₃ katkısı aynı zamanda fiber çaplarında azalma meydana getirmektedir. Bunun nedeni yine elektro eğirme sırasındaki elektro eğirme jetindeki kesikliklerden dolayıdır.

Şekil 4.23'te A (%5 BaTiO₃) için fiber çapları dağılımı verilmiştir.



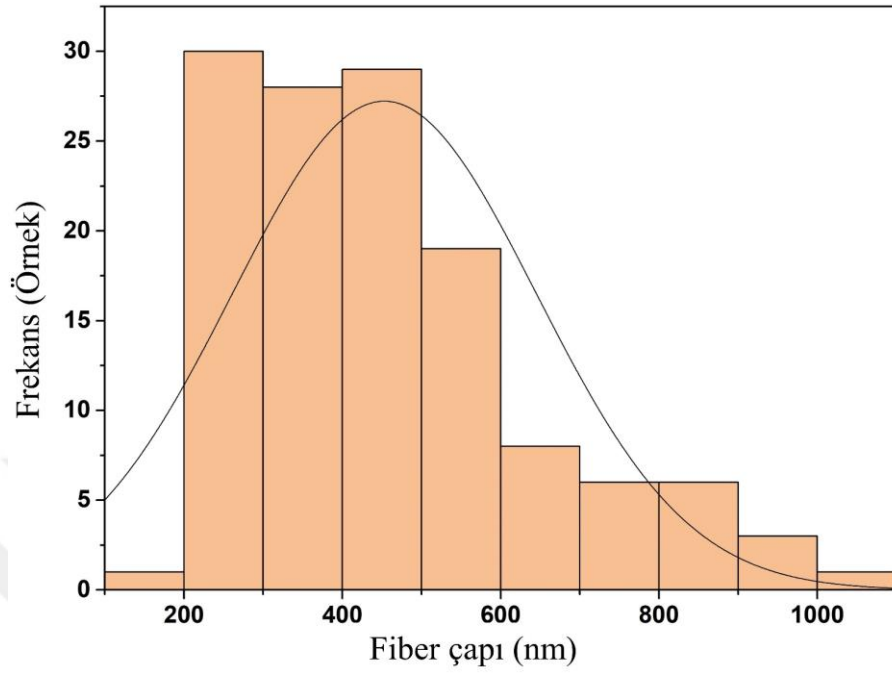
Şekil 4.23. A (%5 BaTiO₃) için nano fiber çapları dağılımı

Şekil 4.24'te B (%10 BaTiO₃) için fiber çapları dağılımı verilmiştir.



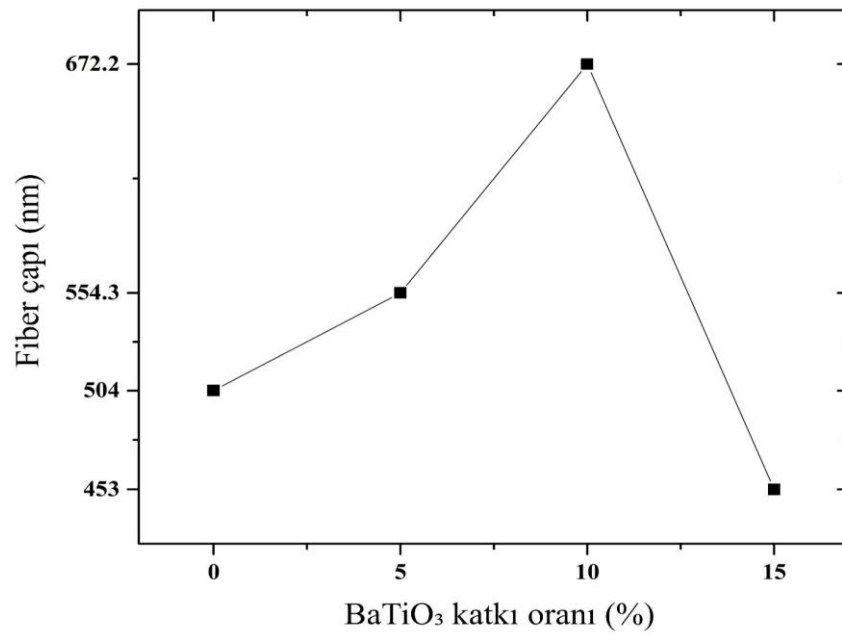
Şekil 4.24. B (%10 BaTiO₃) için nano fiber çapları dağılımı

Şekil 4.25'te C (%15 BaTiO₃) için fiber çapları dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.25. C (%15 BaTiO₃) için nano fiber çapları dağılımı

Şekil 4.26'ta BaTiO₃ oranına bağlı olarak ortalama fiber çapları verilmiştir.



Şekil 4.26. Elektro eğrilmiş BaTiO₃/PVDF fiber yapılar için ortalama nano fiber çapları

Ortalama nano fiber çap değerleri sırasıyla Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için 504  m, A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için 554,3  m, B (PVDF/BaTiO₃, %10 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için 672,2  m ve C (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için ise 453  m olarak belirlenmiştir. Fiber çapları %10'luk BaTiO₃ katkı oranına kadar artış göstermekte daha sonra ise %15 BaTiO₃ katkı oranında ise düşmektedir. Bu durum nano katkılarının elektro eğirme işlemi sırasında boncuksuz düzgün nano fiber yapı oluşması için elektro eğirme jetinde kesikliğe neden olmamasına bağlıdır. Nano partiküller iğne ucundaki jet içerisinde yapının fiber çaplarının büyümesine neden olmaktadır. Çünkü merkezde ve yüzey üzerinde bulunmaktadırlar. Fakat elektro eğirme jetinde kesikliğe neden olduğu durumunda boncuklu yapıya neden olduklarından nano fiber çapları üzerinde küçültücü bir etki yapmaktadırlar. şekil 4.22'deki SEM görüntülerinde bu durum net bir şekilde görülmektedir. Çizelge 4.1'de nano fiber yapıya sahip tüm karşımlar için fiber çapları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano kompozit yapıların ortalama fiber çapları

	X4	Y2	Y3	Y4	Z3	A	B	C
Ortalama fiber çapı (nm)	98,8	96,5	252,9	504	888,1	554,3	672,2	453

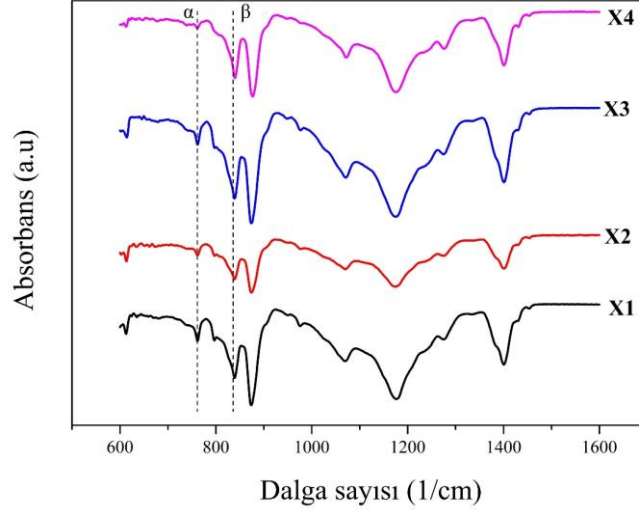
Morfolojik inceleme sonucunda elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano kompozit nano fiberlerin mikro yapıları ve fiber çapları incelenmiştir. Burada elektro eğirme işlemi sırasında polimer konsantrasyonu, üzücü oranı ve tipi ve piezo seramik nano partikül oranlarının nano yapıyı nasıl etkilediği SEM görüntüleri ile detaylıca incelenmiştir. Burada vurgulamak gerekirse diğer elektro eğirme parametreleri de morfolojik yapıyı direkt etkilemektedir. Elektro eğirme işlemi sırasında uygulanan voltaj seviyesinin artmasıyla birlikte elektro eğirme jeti daha fazla uzama kuvvetine maruz kalacağından fiber yapılardaki   faz oranını değiştireceği bilinmektedir. Ek olarak, yüksek voltaj, toplayıcı ile iğne ucu arasında daha yüksek bir elektrik alanı ind kleyecektir. Yüksek elektrik alanı, daha yüksek dipol momentlerin kutuplanmasına neden olacaktır. Sonuç olarak,   fazı oranı daha yüksek olacaktır. Bununla birlikte, yüksek bir uzama kuvveti, elektro eğirme jetinde kesintilere neden olabilir ve nanolifler içinde boncuklu bir yapıya yol açabilir. Iğne ucu kollektör arası mesafe parametresi   fazı oluşumunu iki şekilde

etkilemektedir. Mesafe artarsa, nanoliflerin uzaması ve çözücünün buharlaşması için daha fazla zaman olacaktır. Bu, β fazı oluşumunu olumlu yönde etkileyecektir. Öte yandan, mesafedeki artış, elektrik alan kuvvetini azaltacağından β faz oluşumuna zarar verecek ve elektro eğirme jetinin sürekliliğini bozacaktır. Diğer bir parametre olan besleme hızı, Taylor konisi oluşumunu ve elektro eğirme fiber morfolojisini doğrudan etkilemektedir. Düşük besleme hızı iğnede vakum oluşmasına neden olmaktadır bu elektro eğirme işlemini olumsuz yönde etkilemektedir. Yüksek besleme hızlarında, polimer iğne ucuna doğru birikecek ve böylece Taylor koni oluşumunu bozacaktır. Elektro eğirme işleminde boncuksuz nanolif oluşumu için uygulanan her bir elektro eğirme parametresi (uygulanan voltaj, besleme hızı, iğne ucu kollektör arası mesafe) ayrı ayrı incelenmelidir. Bu çalışmada literatürde daha önce yapılan optimizasyon çalışmaları dikkate alınarak voltaj, besleme hızı ve mesafe seçilmiş ve sabit tutulmuştur. Doktora tezinin bu bölümündeki çalışma da çözücü tipi ve oranlarının, polimer konsantrasyonunun ve piezo seramik nano partikül konsantrasyonunun elektro eğirme işlemi sonrasındaki nanolif yapılarının morfolojisi üzerindeki etkileri derinlemesine araştırılmıştır.

4.2. FTIR Analizleri

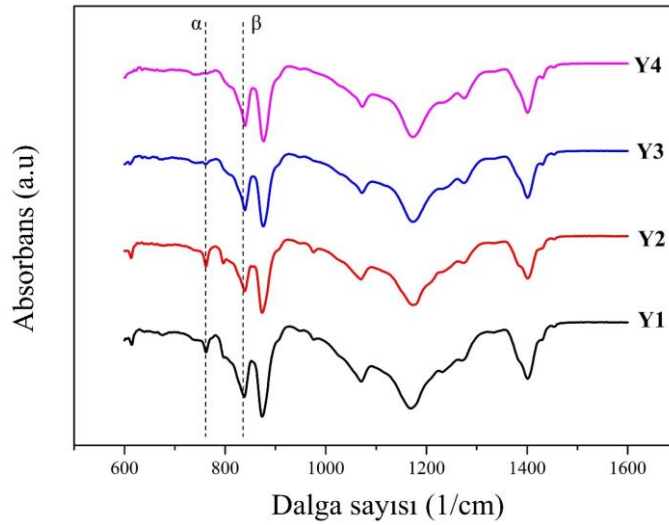
Elektro eğrilmiş on iki farklı PVDF ve piezo polimer nano kompozit PVDF/BaTiO₃ ince film nano fiber yapıların kristaller yapılarının incelenmesi için FTIR testleri gerçekleştirilmiştir. PVDF ve PVDF/BaTiO₃ ince filmlerinin piezoelektrik özellikleri direk olarak yapıda oluşan β fazı oranına bağlıdır. FTIR testi, düşük maliyetli, hızlı ve pratik bir yaklaşım olduğu için PVDF yapılarının faz analizlerinde sıkça kullanılmaktadır. β fazının en önemli absorpsiyon noktası olarak 840 cm⁻¹, α fazı için ise en güçlü absorpsiyon noktasının ise 766 cm⁻¹ olduğu literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir (Martins ve ark., 2014). FTIR ölçümleri sonucunda PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano fiber ince film yapılarının kristal faz analizleri ve kristal faz yüzdeleri incelenmiştir. β faz oranları FTIR spektrum sonuçlarına göre belirlenmiştir.

Şekil 4.27’de X1 (%10 PVDF, Aseton/DMF (0:10)), X2 (%10 PVDF, Aseton/DMF (2:8)), X3 (%10 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) ve X4 (%10 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için FTIR sonuçları gösterilmiştir.



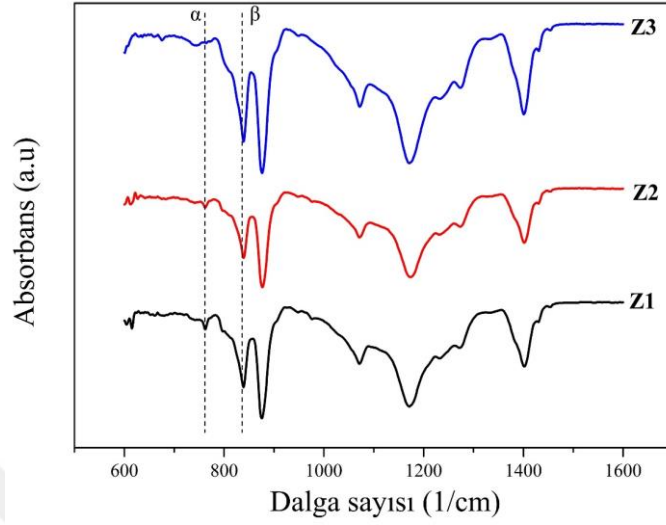
Şekil 4.27. X1, X2, X3 ve X4 için FTIR analizi sonuçları

Şekil 4.28’de Y1 (%15 PVDF, Aseton/DMF (0:10)), Y2 (%15 PVDF, Aseton/DMF (2:8)), Y3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) ve Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için FTIR sonuçları gösterilmiştir.



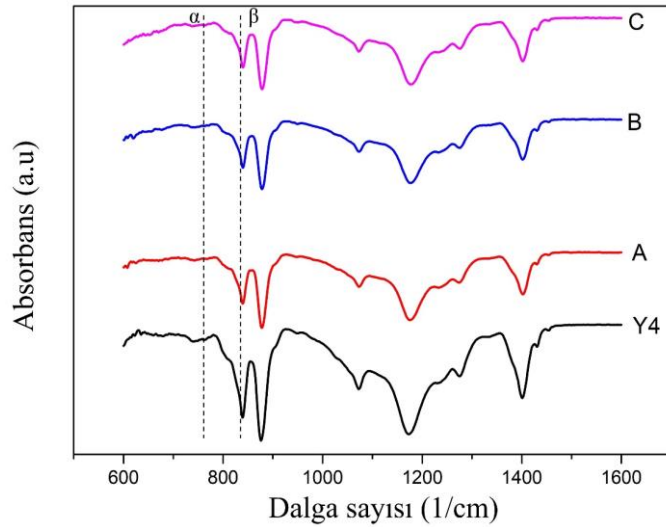
Şekil 4.28. Y1, Y2, Y3 ve Y4 için FTIR analizi sonuçları

Şekil 4.29’da Z1 (%20 PVDF, Aseton/DMF (0:10)), Z2 (%20 PVDF, Aseton/DMF (2:8)), Z3 (%20 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için FTIR sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.29. Z1, Z2 ve Z3 için FTIR analizi sonuçları

Şekil 4.30’da Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), B (PVDF/BaTiO₃, %10 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve C (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için FTIR sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4.30. Y4, A, B ve C için FTIR analizi sonuçları

FTIR analizlerine göre β fazı oranları denklem 4.1'e göre hesaplanmıştır.

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1,26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (4.1)$$

Burada A_{α} ve A_{β} değerleri sırasıyla 766 cm^{-1} (α fazı) ve 840 cm^{-1} (β fazı)'deki absorpsiyon noktalarıdır. Elektro eğrilmiş on beş farklı nano fiber ince filmler için hesaplanan β fazı oranları çizelge 4.2'de verilmiştir.

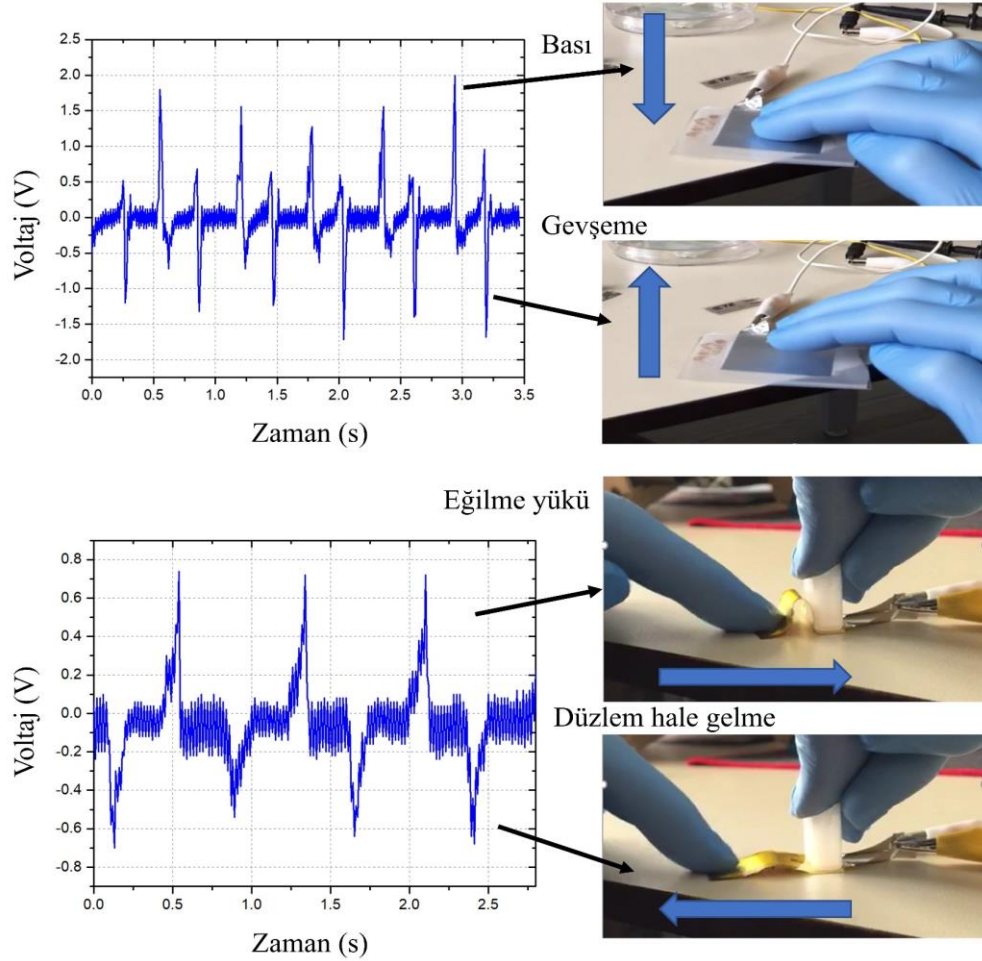
Çizelge 4.2. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano fiber yapıların β fazı oranları

	X1	X2	X3	X4	Y1	Y2	Y3	Y4
β fazı oranı (%)	59	61	65	74	63	57	76	81
	Z1	Z2	Z3	A	B	C		
β fazı oranı (%)	68	71	80	83	82	81		

FTIR analiz sonuçlarına göre, karışımlar içindeki Aseton/DMF oranı arttıkça β faz oranı artış göstermektedir. SEM görüntülerinde de görüleceği üzere nano fiber oluşumu Aseton/DMF oranı arttıkça artmaktadır. Nano fiber oluşumu ile β faz oranı oranları arasında bir doğru orantı olduğu görülmüştür. Buradaki temel parametre elektro eğirme işlemi sırasında dipol momentlerin yönlenmelerin sağlanması ve bunun sonucu olarakta yapı içerisindeki β faz oranının artmasıdır. Elektro eğrilmiş PVDF nano fiber yapılardaki en yüksek β faz oranı Y4'te %81 olarak hesaplanmıştır. Karışımlardaki Aseton oranının artması, polimer çözeltisinin viskozitesini azaltmıştır. Elektro eğirme işlemi sırasında gerdirme kuvveti çözeltinin yüzey gerilmesini yenerek pürüzsüz nanolifler elde edilmesini sağlamıştır. Aseton oranına bağlı olarak yüksek gerdirme kuvveti ile yüksek oranda β faz fraksiyonu meydana gelmiştir. β faz oranları Y3, Y4 ve Z3'te (boncuksuz nanofiberler) %76, %81 ve %80'e kadar çıkmıştır. Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ nano kompozit yapılarda ise β faz oranı %83'e kadar ulaşmıştır. PVDF nano fiber yapı içerisindeki BaTiO₃ nano partiküllerinin β fazını daha fazla indüklediği gözlemlenmiştir. FTIR analizlerinden çıkan en önemli sonuç, β faz oluşumundaki en kritik parametrenin elektro eğirme işlemi yapılacak polimer karışımındaki Aseton/DMF oranıdır.

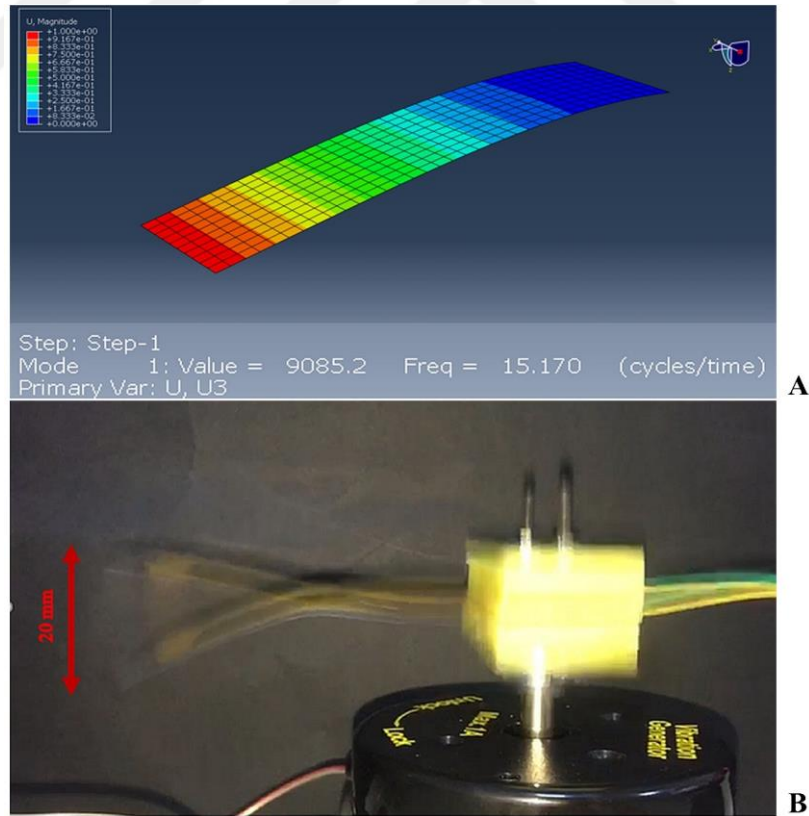
4.3. Piezo Elektrik Enerji Hasadı

Titreşimden piezoelektrik enerji hasadı bu tez kapsamında piezo polimer nano üreteçler geliştirilerek gerçekleştirilmiştir. Piezo polimer nano üreteçler geliştirildikten sonra titreşim testinden önce örnek numuneler ile piezo elektrik sinyal yapısı osiloskop yardımı ile incelenmiştir. Anlık bası ve eğilme yüklerine karşı piezo polimer nano üreteçlerin verdiği sinyal tepkileri şekil 4.31’de gösterilmiştir. Tepkiler dinamik durumlar için toplanmıştır, statik tepkiler için sinyaller toplanamamaktadır. Bu durum göstermektedir ki piezo elektrik enerji hasadı için dinamik bir enerji kaynağına (titreşim gibi) ihtiyaç vardır. Bu doktora tez çalışmasında titreşimden piezo elektrik enerji hasadı gerçekleştirilmiştir.



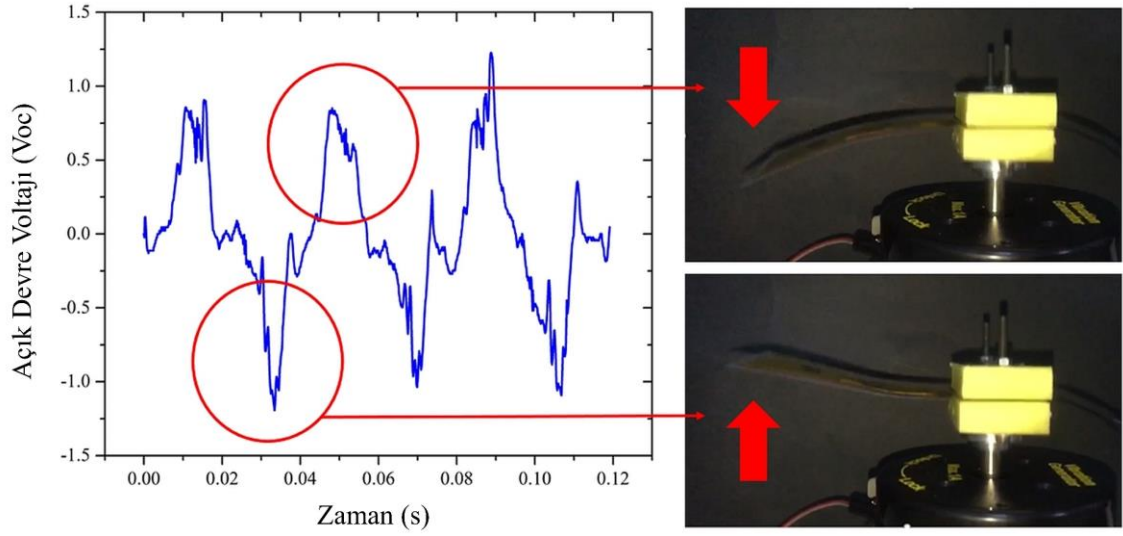
Şekil 4.31. Anlık bası ve eğilme yükleri altında piezoelektrik enerji hasadı

Bu tez kapsamında titreşimden piezoelektrik enerji hasadı gerçekleştirmek için dinamik bir test sistemi kurulmuştur. Elektro manyetik sallayıcı üzerine yerleştirilen sistem ankastre kiriş sistemidir. Sisteme farklı parametrelere sahip piezo polimer nano üreteçler bağlanmış ve piezoelektrik güç çıktı değerleri toplanmıştır. Ankastre kiriş yapısından en yüksek seviyede piezoelektrik enerji hasadı gerçekleştirilebilmesi için sistemin rezonans frekansında çalıştırılması gerekmektedir. Bunun için sistemin sonlu eleman modeli Abaqus® programında oluşturulmuş ve frekans analizi gerçekleştirilmiştir. Sonlu elemanlar analizi sonucu sistemin birinci temel frekans değeri 15,17 Hz olarak bulunmuştur. Ankastre kiriş sistemine frekans jeneratörü yardımıyla temel frekans değeri uygulanmıştır. Sistemin birinci temel frekansında piezo polimer nano üreticinin uç noktasının genlik değeri 20 mm olduğu deney sırasında alınan görüntüler ile ölçülmüştür. Şekil 4.32’de sonlu elemanlar birinci temel sonucu ve titreşim deney sonucu gösterilmiştir. Tüm piezo polimer nano üreteçler ile yapılan testler bu temel frekans değerlerinde gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.32. A) Birinci temel frekans için sonlu elemanlar sonuçları B) Ankastre kiriş sisteminde 15,17 Hz altında titreşim testi

Temel frekans değerinde Z3 için açık devre voltaj sinyal profili ve ağır çekimde ankastre kiriş yapısının uç nokta hareketleri şekil 4.33'te verilmiştir.

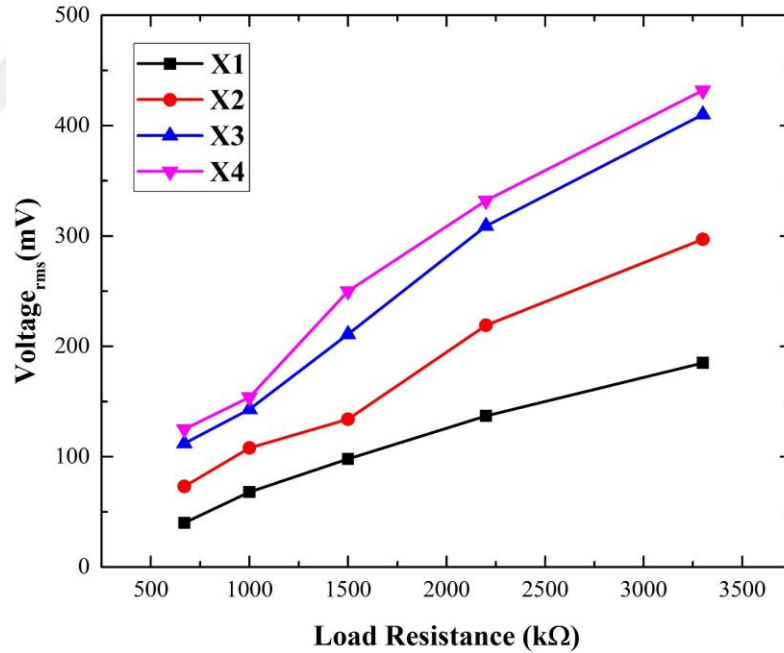


Şekil 4.33. 3,3 M Ω yükte Z3 için açık devre voltaj sinyal profili

Uç noktadaki deplasmanın maksimum yaptığı noktalarda sinyal profili de maksimuma ulaşmaktadır. Piezo polimer nano üreteç sinyal profili iki eğilme durumu aşamasından oluşmaktadır. Nano liflerdeki dipol momentler eğilme yükü nedeniyle yönlenmekte ve nano üreteç elektrotları arasında potansiyel farkı oluşturmaktadır. Yükler, pozitif ve negatif elektrotlar aracılığıyla devreye aktarılmaktadır. Alternatif akım tipine sahip sinyal profilindeki kesitiler ise nano üreteç imalatı sırasında oluşan üretim kusurlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar kırışıklıklar, elektrotlardaki bozukluklar, kablolamama boşlukları gibi kusurlardan dolayı arada sinyal profilinde kesiklikler bulunmaktadır. Fakat makro boyutta ve uzun süreli enerji hasadı durumunda alternatif akım sinyali kesintiye uğramadan devam etmektedir. Titreşimden enerji hasadı gerçekleştirilirken nano üreteçten gelen sinyaller osiloskop yardımı ile alternatif akım profili şeklinde toplanmaktadır. Fakat elektro eğrilmiş nano üreteçlerin piezoelektrik çıktılarının karşılaştırılabilmesi için efektif voltaj değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. Efektif voltaj değerleri denklem 4.2' göre ayrı ayrı tüm nano üreteçler için hesaplanmıştır.

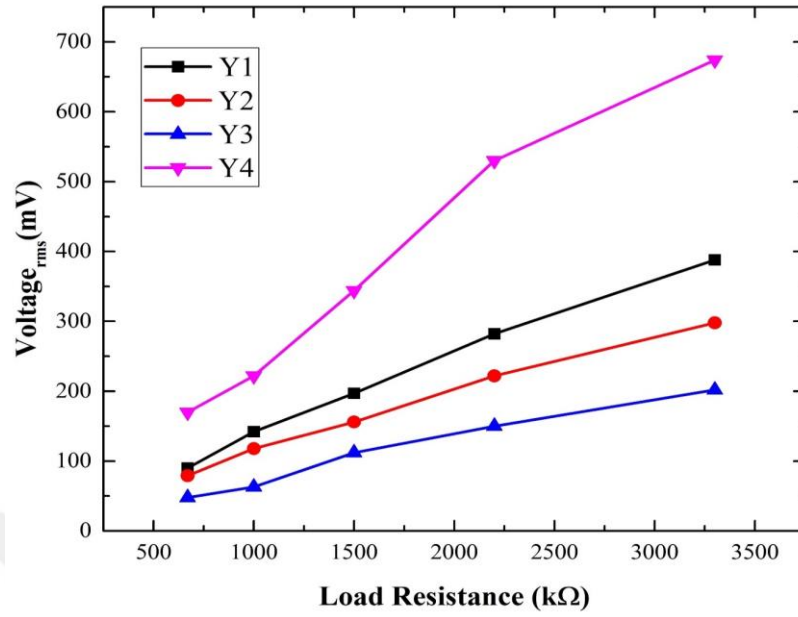
$$V_{rms} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T V_0(t)^2 dt} \quad (4.2)$$

Burada $V_0(t)$ açık devre voltajı, T ise sinyalin periyodudur. V_{rms} (Root Mean Square) değerleri KEYSIGHT MSOX3034T model osiloskop ile deneyler sırasında her bir PVDF ve PVDF/BaTiO₃ için hesaplanmış ve kaydedilmiştir. V_{rms} değerleri her bir nano üreteç için 0,67 M Ω , 1 M Ω , 1,5 M Ω , 2,2 M Ω ve 3,3 M Ω için ayrı ayrı hesaplanmıştır. İlk aşamada PVDF tabanlı nano üreteçler için farklı yüklerde hesaplanan V_{rms} değerleri verilmiştir. Şekil 4.34'te X1 (%10 PVDF, Aseton/DMF (0:10)), X2 (%10 PVDF, Aseton/DMF (2:8)), X3 (%10 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) ve X4 (%10 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için farklı direnç yüklerinde hesaplanan piezoelektrik çıktı voltajları gösterilmiştir.



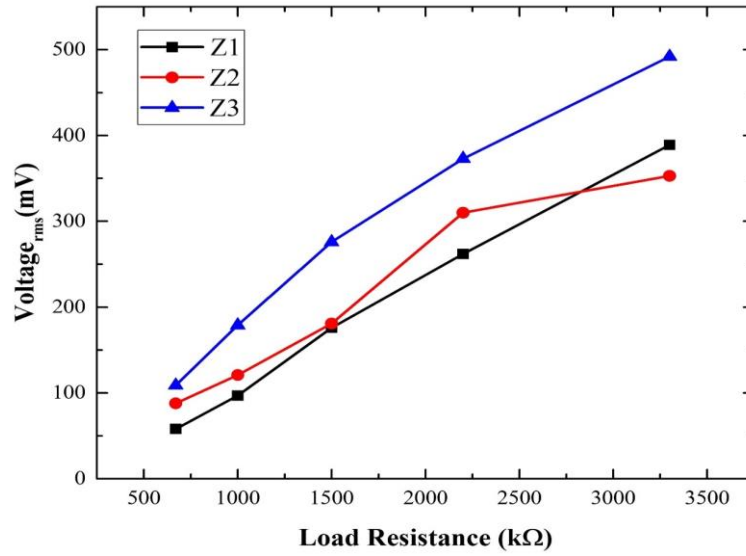
Şekil 4.34. X1, X2, X3 ve X4 için farklı direnç yükleri altında piezoelektrik efektif voltaj değerleri

Şekil 4.35'te Y1 (%15 PVDF, Aseton/DMF (0:10)), Y2 (%15 PVDF, Aseton/DMF (2:8)), Y3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) ve Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için farklı direnç yüklerinde hesaplanan piezoelektrik çıktı voltajları gösterilmiştir.



Şekil 4.35. Y1, Y2, Y3 ve Y4 için farklı direnç yükleri altında piezoelektrik efektif voltaj değerleri

Şekil 4.36’da Z1 (%20 PVDF, Aseton/DMF (0:10)), Z2 (%20 PVDF, Aseton/DMF (2:8)) ve Z3 (%15 PVDF, Aseton/DMF (4:6)) için farklı direnç yüklerinde hesaplanan piezoelektrik çıktı voltajları gösterilmiştir.



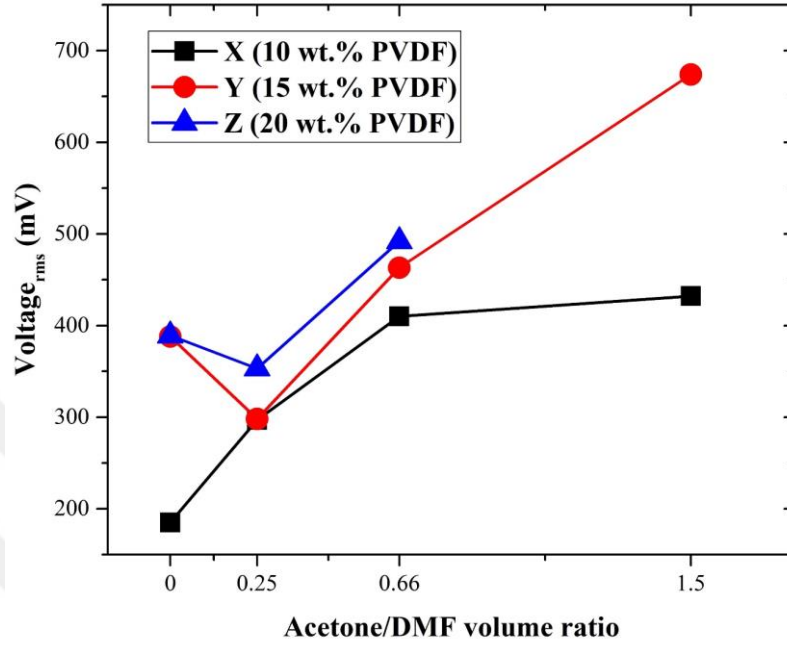
Şekil 4.36. Z1, Z2 ve Z3 için farklı direnç yükleri altında piezoelektrik efektif voltaj değerleri

En yüksek çıkış voltajı değerleri X4, Y4 ve Z3'te sırasıyla 432 mV, 674 mV ve 492 mV olarak ölçülmüştür. Piezoelektrik çıktı voltajı sonuçlarından görüleceği üzere yüksek β fazı oranlarına doğru piezoelektrik çıktı değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. β faz içeriğinin piezoelektrik çıktı üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Nano lif yapılarda boncuklu yapıları göre daha yüksek piezoelektrik çıktı değerleri hesaplanmıştır. Nano lif oluşumunun da piezoelektrik çıktı değerlerini etkilediği yapılan testlere göre belirlenmiştir. Elektro eğrilmiş PVDF tabanlı nano üreteçlerin morfolojik yapısının piezoelektrik çıkış voltaj değerlerini etkileyen temel etken olduğu yapılan testlerden belirlenmiştir. En yüksek piezoelektrik çıktı voltajının 674 mV ile Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) nano üretecinde olduğu görülmüştür. Bunun temel sebebi %81'e varan yüksek β fazının Y4 nano üretecinde bulunmasıdır. Fakat Y4 (%81 β fazı) ile Z3 (%80 β fazı) arasında neredeyse %1'lik bir β fazı oranı farkı olmasına rağmen 182 mV'luk bir piezoelektrik çıktı voltajı farkı ölçülmüştür. Piezoelektrik etkinin temel çıkış kaynağı, elektro eğrilmiş PVDF yapısında oluşturulan dipol momentleridir. Y4'ün, Z3'ten daha düzgün nanofiberlere ve yönlendirilmiş dipol momentlerine sahip olduğu morfolojik analizlerden belirlenmiştir. Y4'teki dipol momentleri, Z3'e kıyasla elektrot yüzeylerine daha fazla elektron yükünü transfer etmektedir. Bu durumdan dolayı Y4'te daha yüksek bir piezoelektrik çıktı voltajı elde edilmiştir. X4 ise %74 β faz oranına sahip olmasına rağmen nanofiber yapısındaki boncuk yapısı nedeni ile piezoelektrik çıkış değeri 432 mV olarak ölçülmüştür. Özet olarak nano fiber yapının düzgün, ince fiberlerden oluşması ve yüksek β fazı oranı piezoelektrik çıktı voltaj değerlerini belirlemektedir. Yüksek verimde enerji hasadının yapılabilmesi için elektro eğirme işlemi sonucu düzgün, ince fiberlerden oluşan ve yüksek β fazı oranı ihtiva eden ince film membran yapıların elde edilmesi gerekmektedir.

Direnç yükünün artmasıyla beraber piezoelektrik çıktı voltaj değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Piezoelektrik çıktı güç değerleri 3,3 M Ω yük direncinde hesaplanmıştır. Nano üreteçlerden elde edilen güç değerleri denklem 4.3'e göre hesaplanmıştır.

$$P_{rms} = \frac{(V_{rms})^2}{R} \quad (4.3)$$

Burada P_{rms} efektif güç, R ise yük direncidir. Aseton/DMF oranına bağlı olarak $3,3\text{ M}\Omega$ yük direncindeki V_{rms} değerleri şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Elektro eğrilmiş PVDF ince film nano fiber yapılar için $3,3\text{ M}\Omega$ direncinde efektif voltaj değerleri

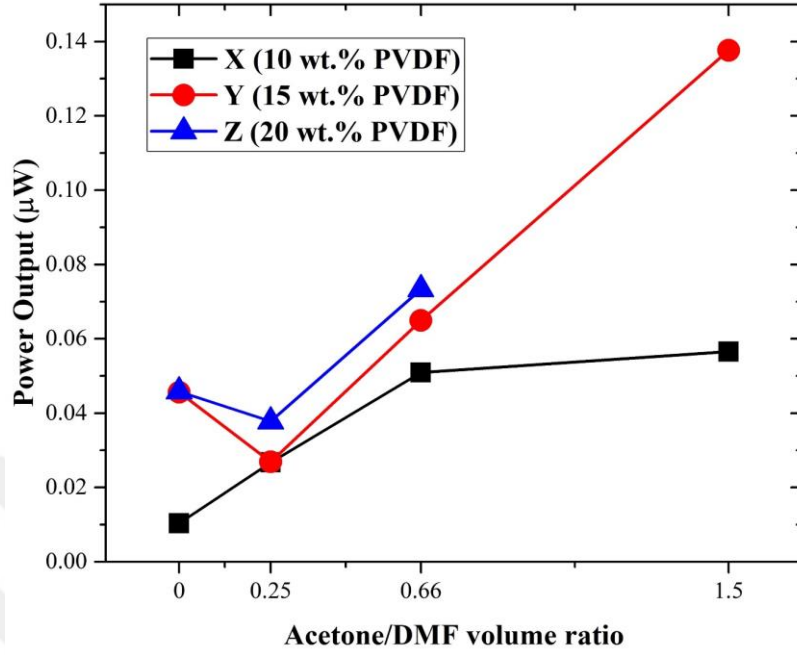
Çizelge 4.3'te ise farklı yük dirençlerinde hesaplanan elektro eğrilmiş PVDF nano üreteçler için efektif voltaj değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Elektro eğrilmiş PVDF nano üreteçlerinin efektif voltaj değerleri

	X				Y				Z		
	X1	X2	X3	X4	Y1	Y2	Y3	Y4	Z1	Z2	Z3
V_{rms} (mV) $6,7\text{ M}\Omega$	40	73	112	125	90	79	120	170	58	88	109
V_{rms} (mV) $1\text{ M}\Omega$	68	108	143	154	142	118	167	222	97	121	179
V_{rms} (mV) $1,5\text{ M}\Omega$	98	134	211	250	197	156	240	344	176	181	276
V_{rms} (mV) $2,2\text{ M}\Omega$	137	219	309	332	282	222	330	530	262	310	373
V_{rms} (mV) $3,3\text{ M}\Omega$	185	297	410	432	388	298	463	674	389	353	492

Elektro eğrilmiş PVDF tabanlı piezo polimer nano üreteçler için güç değerleri denklem 4.3'e göre hesaplanmıştır ayrıca herbiri için güç yoğunluk değerleri de hesaplanmıştır. Nano üreteç piezo elektrik çıktı alanı 12 cm^2 olduğundan tüm güç yoğunluğu değerleri $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ cinsinden hesaplanmıştır.

Şekil 4.38’de elektro eğrilmiş PVDF tabanlı nano üreteçler için güç değerleri verilmiştir.



Şekil 4.38. Elektro eğrilmiş PVDF ince film nano fiber yapılar için 3,3 MΩ direncinde efektif güç değerleri

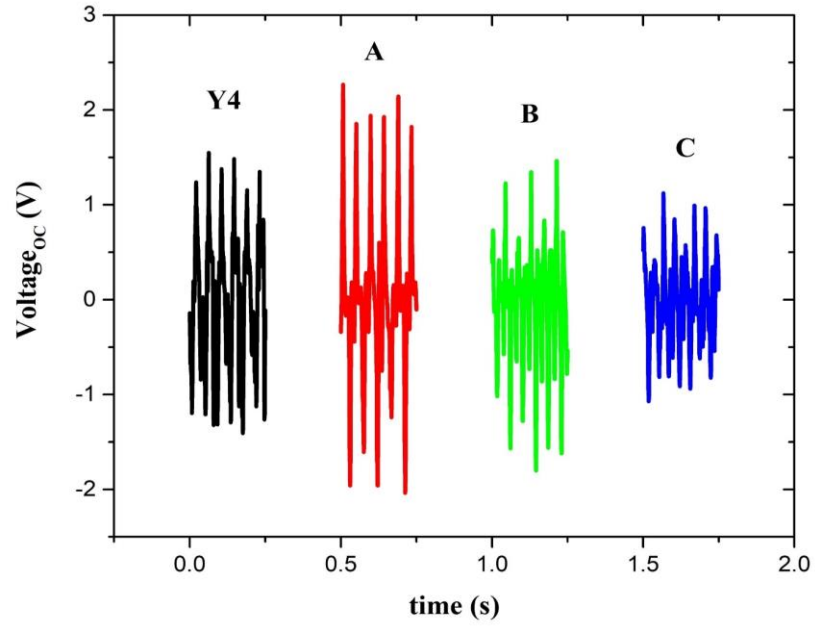
En yüksek piezoelektrik güç çıktı değeri Y4’te 0,137 μW olarak bulunmuştur. Güç yoğunluğu değeri ise 0,011 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Her bir elektro eğrilmiş piezo polimer nano üreteç için güç yoğunluğu değerleri çizelge 4.4’te verilmiştir. Tüm değerler birinci temel frekans değeri olan 15,17 Hz değerinde 20 mm ile yüksek genlikte bulunmuştur. Elektro eğrilmiş PVDF tabanlı nano üreteçler arasında en verimli piezoelektrik güç çıktısı veren Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) olduğu yapılan enerji hasadı testlerine göre belirlenmiştir. Bundaki temel parametrenin morfolojik yapının içerisindeki dipol momentlerin fiberler içerisindeki yönelmelerine bağlı olduğu açıklanmıştır. İkinci aşama da ise piezo seramik nano BaTiO_3 katkıları ile üretilmiş olan nano üreteçlerin piezoelektrik güç çıktıları karşılaştırılmıştır. Elektro eğrilmiş PVDF/ BaTiO_3 nano fiberler hazırlanırken üç farklı oran (%5, %10, %15) içinde Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) parametreleri kullanılmıştır. Bunun sebebi en yüksek piezoelektrik çıktı değerlerinin Y4 parametrelerinde bulunduğudır. Böylece BaTiO_3 ilavesi ile daha verimli piezo polimer nano kompozit enerji üreteçleri geliştirilmesi hedeflenmiştir. Elektro eğrilmiş PVDF/ BaTiO_3 nano kompozit enerji üreteçleri A

(PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), B (PVDF/BaTiO₃, %10 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve C (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için piezoelektrik enerji hasadı testleri 15,17 Hz titreşimde ve 3,3 M Ω yük direncinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.4. Elektro eğrilmiş PVDF nano üreteçlerinin efektif güç yoğunluğu değerleri

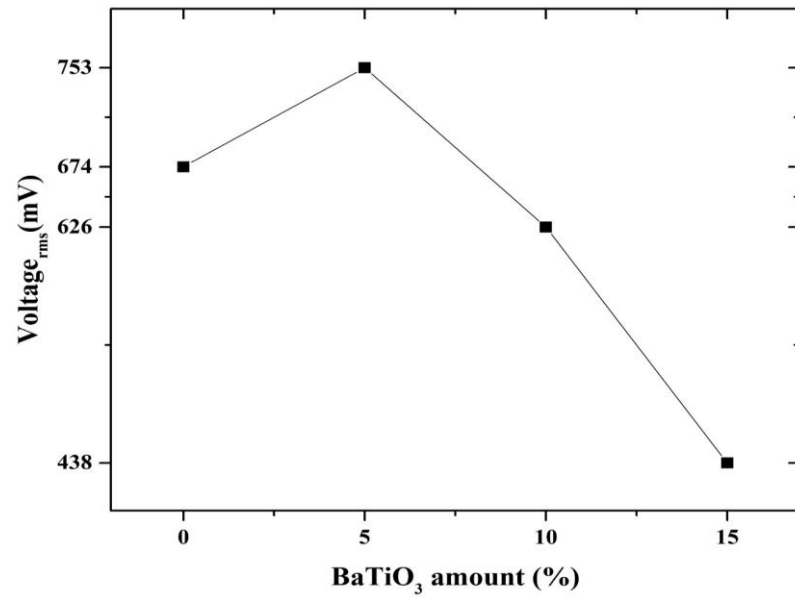
	P_{rms} (μW/cm²)				
	0.67 M Ω	1 M Ω	1.5 M Ω	2.2 M Ω	3.3 M Ω
X1	0,0002	0,0004	0,0005	0,0007	0,0009
X2	0,0007	0,001	0,001	0,0018	0,0022
X3	0,0016	0,0017	0,0025	0,0036	0,0042
X4	0,0019	0,002	0,0035	0,0042	0,0047
Y1	0,001	0,0017	0,0022	0,003	0,0038
Y2	0,0008	0,0012	0,0014	0,0019	0,0022
Y3	0,0018	0,0023	0,0032	0,0041	0,0054
Y4	0,0036	0,0041	0,0066	0,0106	0,0115
Z1	0,0004	0,0008	0,0017	0,0026	0,0038
Z2	0,001	0,0012	0,0018	0,0036	0,0031
Z3	0,0015	0,0027	0,0042	0,0053	0,0061

Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano kompozitler için yapılan testler sonucunda elde edilen açık devre voltaj değerleri şekil 4.39’da gösterilmiştir. Açık devre voltaj sonuçlarına göre A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 2 Volt pozitif voltaj ile en yüksek piezoelektrik çıktı değerini vermiştir. B (PVDF/BaTiO₃, %10 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 1,5 volt pozitif açık devre voltajına sahip olduğu hesaplanmıştır. En düşük piezoelektrik çıktı voltaj değerinin ise 1 Volt ile C (PVDF/BaTiO₃, %10 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) numaralı nano üreteçten elde edildiği yapılan testlere göre belirlenmiştir. Sonuçlara göre BaTiO₃ ilavesinin fiber yapı içerisinde yükselmesi ile piezoelektrik çıktı değerinin düştüğü gözlemlenmiştir.



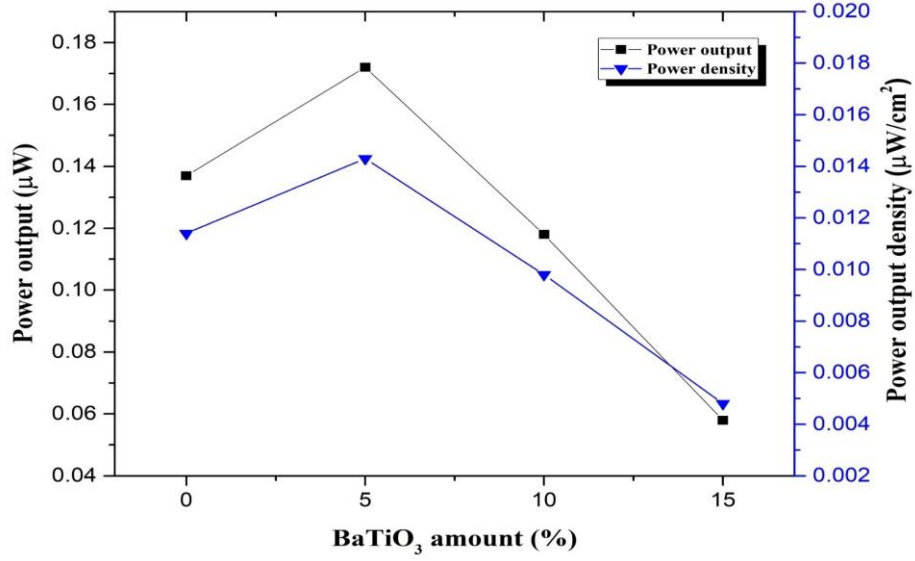
Şekil 4.39. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano üreteçler için açık devre voltaj değerleri

Şekil 4.40'ta ise nano fiber yapı içerisindeki BaTiO₃ ilavesine bağlı olarak efektif voltaj değerleri 3,3ΩM yük direnci altında gösterilmiştir.



Şekil 4.40. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano üreteçler için BaTiO₃ oranlarına bağlı olarak efektif voltaj değerleri

Şekil 4.41’de ise hesaplanan piezoelektrik güç değerleri ve güç yoğunlukları gösterilmiştir.

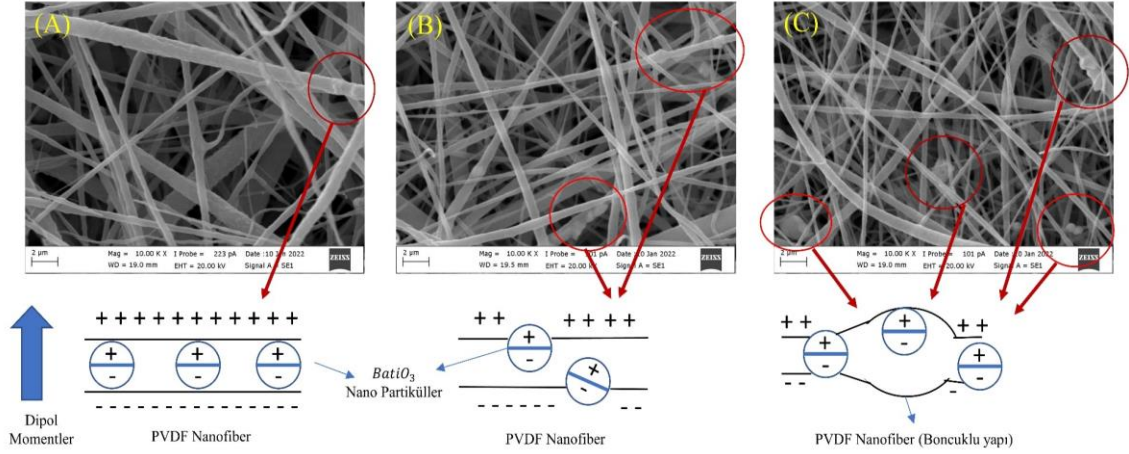


Şekil 4.41. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃ nano üreteçler için piezoelektrik güç ve güç yoğunlukları

Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano üreteçleri için de en yüksek güç değeri A'da (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 0,172 µW olarak belirlenmiştir. Her bir nano üretelin (PVDF/BaTiO₃) piezoelektrik güç çıkışı değerleri ve güç yoğunluğu değerleri tek bir şekilde olarak şekil 41’de verilmiştir. Tüm güç değerleri 3,3 MΩ yük direncinde hesaplanmıştır. En yüksek güç yoğunluğu A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4))’da 0,0143 µW/cm² olarak hesaplanmıştır. Titreşimden piezoelektrik enerji hasadı için iyi performansı A nano üretici sergilemiştir. Ağırlıkça %5 BaTiO₃ ilavesinin nano üreteçlerin piezoelektrik güç performanslarını arttırdığı yapılan testler ile ispat edilmiştir. Bu performans artışının temel sebebi ise elektro eğirme işlemi sonrasında meydana gelen morfolojik yapıdaki değişimler ile açıklanabilir. Aşağıda BaTiO₃ ilavesi ile daha yüksek piezoelektrik performans elde edilmesinin sebebi açıklanmıştır.

Elektro eğirme işlemi sırasında elektrik alandan kaynaklı polarizasyon işlemi sırasında, PVDF polimer zincirlerindeki ve BaTiO₃ nano parçacıklarındaki dipol momentleri polarizasyon yönünde yönlendirilmişlerdir. Şekil 4.42’de elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃

piezo polimer nano kompozitler olan A, B ve C için SEM görüntüleri 10 000x büyütmede verilmiştir.



Şekil 4.42. Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ nano fiberler için SEM görüntüleri ve dipol moment yönlenmeleri

Şekil 4.42’de BaTiO₃ nano parçacıklarının PVDF nanoliflerdeki dağılımı detaylı olarak gösterilmiştir. A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için BaTiO₃ nano parçacıklarının PVDF nano lifleri içerisindeki dağılımı doğrusal ve düzgün bir şekilde dağılmıştır. Bu sayede PVDF nano lifinde bulunan dipol momentleri ile BaTiO₃ piezo nano partiküllerinin de dipol momentleri tek bir fiberdeki toplam dipol momentleri oluşturmuş olur. BaTiO₃ nano partiküllerinin düzgün dağılımı nedeniyle nano üreteç mekanik titreşimler altında nano fiberler içindeki tüm dipol momentler elektrot yüzeylerine daha fazla elektrik yükü iletir ve yüksek bir piezo elektrik çıktı alınmasını sağlar. A’daki yüksek piezoelektrik çıktının kaynağı burada anlatılan duruma bağlı olarak ortaya çıkmıştır. B’de (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ise BaTiO₃ nano partikülleri, PVDF nano fiber içerisinde düzgün dağılım göstermediğinden dipol moment yönlenmelerinde bozuklulara neden olmaktadır. Bu durumda toplam dipol moment sayında azalma meydana geleceğinden elektrot yüzeylerine daha az yük transferi meydana gelecektir. Böylece mekanik titreşim sonucu piezoelektrik çıktıda bir artma meydana gelmeyecektir. C’de (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ise B’deki eşit olmayan dağılıma ek olarak elektro eğirme sonucunda yüksek BaTiO₃ oranından kaynaklı mikro yapıda boncuklu yapılarından dolayı mevcut dipol

momentlerin dağılımı da negatif yönde etkilenmektedir. Bu durumda elektrotlara olan yük transferi saf PVDF göre daha da azalmaktadır. Sonuç olarak, yönlendirilmiş dipol moment ağlarında düzensizlik meydana gelmesi elektrotlara iletilen elektrik yükünde azalmalara neden olmaktadır. Bu yapılan SEM görüntüleri ve fiziksel testlerle doğrulanmıştır.

Doktora çalışmasında yüksek genlikli piezoelektrik titreşim hareketinden piezo elektrik enerji hasadında elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ nano üreteçler için optimum çözücü tipi, çözelti konsantrasyonu ve piezo seramik dolgu konsantrasyonu parametrelerinin elde edilmesine odaklanmıştır. Belirtmek gerekir ki daha yüksek voltaj kademelerinde ve uygun besleme hızlarında daha yüksek bir piezoelektrik performans elde edilmesi mümkündür. Fakat bu çalışma da elektrik alan, besleme hızı ve iğne ucu kollektör mesafesi beta fazını maksimum yapacak şekilde sabit tutulmuş, çözücü tipi ve oranları, polimer ve piezo seramik katkı oranlarının optimum değerleri belirlenmiştir. Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ nano üreteçleri ile farklı test koşullarında piezoelektrik performanslarının literatürdeki bir karşılaştırması çizelge 4.5'te sunulmuştur. Doktora tezi kapsamında geliştirilen PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano kompozit enerji üreticinin ulaşılan literatüre göre en yüksek açık devre voltajını verdiği ortaya konmuştur.

Çizelge 4.5. Farklı test koşullarında literatürdeki elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ nano üreteçlerinin piezoelektrik performanslarının karşılaştırılması

Piezoelektrik nano üreteç	BaTiO₃ partikül Oranı	Test Sistemi	Açık Devre Voltajı	Güç	Kaynak
Elektro eğrilmiş PVDF	-	Mekanik Titreşim (1 Hz)	145 mV	0,02 μ W (1 M Ω)	(Nunes- Pereira ve ark., 2013)
Elektro eğrilmiş PVDF	-	Dinamik Darbe (1 Hz)	460 mV	-	(Fang ve ark., 2011)
Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃	%20	Mekanik Titreşim (1 Hz)	145 mV	0,015 μ W (1 M Ω)	(Nunes- Pereira ve ark., 2013)

Çizelge 4.6. Farklı test koşullarında literatürdeki elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ nano üreteçlerinin piezoelektrik performanslarının karşılaştırılması (devam)

Piezoelektrik nano üreteç	BaTiO₃ partikül Oranı	Test Sistemi	Açık Devre Voltajı	Güç	Kaynak
Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃	%3	Dinamik Darbe (88,8 N)	1,7 V	-	(Ramesh ve D'Souza, 2020)
Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃	%10	Akustik Titreşim (80 dB)	500 mV	-	(Jiang ve ark., 2020)
Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃	%12	Mekanik Titreşim (6 Hz)	150 mV	-	(Selvan ve ark., 2020)
Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃	%26	Dinamik Darbe (2,5 Hz/ 0,5 N)	6 mV/N ⁻¹	-	(Kalani ve ark., 2020)
Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃	%5	Dinamik Darbe (6 Hz)	528 mV	0,345 µW	(Chansaengsri ve ark., 2020)
Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃	%16	Mekaniksel Yer değiştirme (6 mm)	482 mV	-	(Lee ve ark., 2016)
Elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO ₃	%5	Mekanik Titreşim (15,17 Hz)	2 V	0.172 µW (3,3 MΩ)	Mevcut Çalışma

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Doktora tezi kapsamında PVDF piezo polimer ve PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano kompozit enerji üreteçleri geliştirilmiş ve titreşimden piezo elektrik enerji hasadı gerçekleştirilmiştir. Doktora çalışmasında yüksek genlikli piezoelektrik titreşim hareketinden piezo elektrik enerji hasadında elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ nano üreteçler için optimum çözücü tipi, çözelti konsantrasyonu ve piezo seramik dolgu konsantrasyonu parametrelerinin belirlenmesi çalışmanın ana odak noktası olmuştur.

İlk aşamada on iki farklı PVDF çözeltisi hazırlanmış ve elektro eğirme yöntemi ile ince film nano fiber yapılar elde edilmiştir. Nano fiber yapıların morfolojik ve kristal yapı incelemeleri SEM görüntüleri ve FTIR testleri ile yapılmıştır. 504 nm ile düzgün nano fiber oluşumu aynı zamanda %81 β fazı oranı Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) numaralı elektro eğrilmiş ince film membran yapıda tespit edilmiştir. Piezo polimer nano üreteçler iki alüminyum elektrot arasında fiber membran yapı ve en dışta ise PET koruyucu olarak paket olarak hazırlanmıştır. Her bir nano üreteç 325 μ m kalınlığa ve 12 cm² yüzey alanına sahiptir. Titreşimden piezoelektrik enerji hasadı gerçekleştirmek için dinamik ankastre kiriş test sistemi kurulmuştur. Piezo polimer nano üreteçler ankastre kiriş sistemine bağlanmış ve sistemin birinci temel frekansı sonlu elemanlar yöntemi ile daha önceden 15,17 Hz olarak belirlenen frekansta piezo elektrik enerji hasadı gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda 0,137 μ W ile Y4 (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4))'ün en yüksek piezoelektrik güç çıktısı değeri yapılan titreşimden enerji hasadı testleri ile ölçülmüştür. On iki farklı solüsyondan üretilen PVDF ince filmler arasında en optimum piezoelektrik çıktısı veren Y4 numaralı karışım ile nano kompozit enerji üretici geliştirilmesi için üç farklı oranda BaTiO₃ seramik nano partiküller kullanılmıştır. Üç farklı elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ piezo polimer nano kompozit ince film nano fiber yapıların morfolojik ve kristal yapı incelemeleri SEM görüntüleri ve FTIR testleri ile gerçekleştirilmiştir. A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) numaralı nano fiber ince filmde %83 β fazı oranı ve 554,3 nm ile fiber çapı boncuksuz fiber yapı elde edilmiştir. Titreşimden piezoelektrik enerji hasadı için yapılan testlerde A (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) numaralı piezo polimer nano üreteç 0,172 μ W piezoelektrik güç çıktısı ile en yüksek piezoelektrik enerji hasadı elde edilmiştir. Piezoelektrik güç yoğunluğu ise 0,0143 μ W/cm², 3,3 M Ω yük direncinde

tespit edilmiştir. %5'lik BaTiO₃ piezo nano partikül ilavesi 2 V ile en yüksek açık devre voltajı PVDF/BaTiO₃ nano üreticinde tespit edilmiştir. BaTiO₃ seramik nano partiküllerinin, PVDF nano fiberleri içerisinde düzgün ve eş eksenli dağılımı durumunda toplam indüklenen dipol momentlerin sayısını arttırarak, elektrot yüzeylerine daha fazla elektron yükü transferinin gerçekleşmesi sağlanmaktadır.

Doktora tez çalışmasında elektro eğrilmiş PVDF/BaTiO₃ esnek piezo polimer nano kompozit nano üreteçlerinin büyük genlikli titreşimler altında piezoelektrik enerjisi hasadı için kullanımlarının uygun olacağı vurgulanmıştır. Ayrıca elektro eğrilmiş PVDF nanolif yapılarında nano partikül takviyeli nano kompozit çalışmaları için uygun parametrelerin seçilmesinin piezoelektrik güç çıktılarına olumlu katkı sağladığı yapılan testler ile gösterilmiştir.

Doktora çalışması kapsamında özet olarak aşağıdaki spesifik bulgular paylaşılmıştır;

- PVDF polimer çözeltisindeki Aseton içeriğinin arttırılması, boncuk içermeyen homojen nano liflerin üretimini arttırmaktadır.
- PVDF çözeltisindeki polimer oranının arttırılması nano lif çaplarını arttırmaktadır.
- (%15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) parametrelerine sahip piezo polimer ince film membran yapı da %83 β fazı oranı ve 504 nm fiber çapı ile boncuksuz nano fiber yapı oluşmuştur.
- (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) parametrelerine sahip polimer çözeltisi, elektro eğirme işlemi sonucunda %83 ile en yüksek β faz içeriği sahip ve 554,3 nm ile boncuksuz nano fiber yapıda piezo polimer nano kompozit ince film elde edilmiştir.
- Titreşimden piezo elektrik enerji hasadı sonrası en yüksek piezoelektrik güç yoğunluğu çıktısı, (PVDF/BaTiO₃, %5 BaTiO₃, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) sahip nano üreteç ile 3,3 M Ω altında 0,0143 μ W/cm² olarak elde edilmiştir.
- Optimum çözücü ve polimer oranları baz alındığında, elektro eğirme işlemi sonucunda boncuksuz nanolif yapısı elde edilmesi ile piezoelektrik güç değerlerinin arttığı yapılan testler ile ortaya konmuştur.
- BaTiO₃ seramik nano partiküllerinin, PVDF nano fiberleri içerisinde düzgün ve eş eksenli dağılımı durumunda toplam indüklenen dipol momentlerin sayısını arttığı ve elektrot yüzeylerine daha fazla elektron yükü transferinin gerçekleştiği morfolojik incelemelere ve enerji hasadı testlerine göre doğrulanmıştır.

KAYNAKLAR

- Abolhasani, M.M., Shirvanimoghaddam, K., Khayyam, H., Moosavi, S.M., Zohdi N., & Naebe, M. (2018). Towards predicting the piezoelectricity and physiochemical properties of the electrospun P(VDF-TrFE) nanogenerators using an artificial neural network. *Polymer Testing*, 66: 178-188. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.01.010>.
- Abolhasani, M.M., Shirvanimoghaddam, K., & Naebe, M. (2017). PVDF/graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators. *Composites Science and Technology*, 138: 49-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.11.017>.
- Bairagi, S., & Ali, S.W. (2020). A hybrid piezoelectric nanogenerator comprising of KNN/ZnO nanorods incorporated PVDF electrospun nanocomposite webs. *International Journal of Energy Research*, 44(7): 5545-5563. <https://doi.org/10.1002/er.5306>.
- Bairagi, S., & Ali, S.W. (2020). Investigating the role of carbon nanotubes (CNTs) in the piezoelectric performance of a PVDF/KNN-based electrospun nanogenerator. *Soft Matter*, 16(20): 4876-4886. <https://doi.org/10.1039/D0SM00438C>.
- Broadhurst, M.G., Davis, G.T., McKinney, J.E., & Collins, R.E. (1978). Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride—A Model. *Journal of Applied Physics* 49(10): 4992–97. <https://doi.org/10.1063/1.324445>.
- Cardoso, V.F., Minas G., Costa, C.M., Tavares, C.J., & Lanceros-Mendez, S. (2011). Micro and nanofilms of poly(vinylidene fluoride) with controlled thickness, morphology and electroactive crystalline phase for sensor and actuator applications. *Smart Materials and Structures*, 20(8): 1-4. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/20/8/087002>.
- Cardoso, V.F., Costa, C.M., Minas, G., & Lanceros-Mendez, S. (2012). Improving the optical and electroactive response of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) spin-coated films for sensor and actuator applications.” *Smart Materials and Structures*, 21(8): 1-8. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/21/8/085020>.
- Cardoso, V.F., Minas, G., & Lanceros-Méndez, S. (2013). Multilayer spin-coating deposition of poly(vinylidene fluoride) films for controlling thickness and piezoelectric response. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 192: 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.12.019>.
- Chansaengsri, K., Onlaor, K., Tunhoo, B., & Thiawong, T. (2018). Paper-based flexible piezoelectric nanogenerator using fibrous polymer/piezoelectric nanoparticle composite material. *Electronics Letters*. 54: 772-773. <https://doi.org/10.1049/el.2018.0391>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108100>.

- Esterly, D.M., & Love B.J. (2004). Phase transformation to beta-poly(vinylidene fluoride) by milling. *Journal of Polymer Science Part B*. 42: 91–7. <https://doi.org/10.1002/polb.10613>.
- Fang, J., Wang, X., & Lin T. (2011). Electrical power generator from randomly oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibre membranes. *Journal of Material Chemistry*. 21: 11088–11091. <https://doi.org/10.1039/C1JM11445J>.
- Gee, S., Johnson, B., & Smith, A.L. (2018). Optimizing electrospinning parameters for piezoelectric PVDF nanofiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 563: 804-812. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.050>
- Giannetti, E. (2001). Semi-Crystalline Fluorinated Polymers. *Polymer International* 50(1): 10–26. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200101\)50:1<10::AID-PI614>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200101)50:1<10::AID-PI614>3.0.CO;2-W).
- Gomes, J., Serrado Nunes, J., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2010). Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo-and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride). *Smart Materials and Structures*, 19(6): 1-7. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/6/065010>.
- Gregorio, R., & Cestari M. (1994). Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 32: 859–70. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320509>.
- Imamura, R., Silva, A.B., & Gregorio, R. (2008). $\gamma \rightarrow \beta$ Phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(6): 3242–3246. <https://doi.org/10.1002/app.28851>.
- Jian, A., J. P.K., Sharma, A.K., Jain, A., & Rashmi P.N. (2015). Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. *Polymer Engineering & Science*. 55(7): 1589-1616. <https://doi.org/10.1002/pen.24088>.
- Jiang, J., Tu, S., Fu, R., Li, J., Hu, F., Yan, B., Gu, Y., & Chen, S. (2020). Flexible Piezoelectric Pressure Tactile Sensor Based on Electrospun BaTiO₃/Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposite Membrane. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 12: 33989-33998. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08560>.
- Jin, L., Zheng, Y., Liu, Z., Li, J., Yi, Y., Fan, Y., Xu, L., & Li, Y. (2020). Enhancement of beta-phase crystal content of poly(vinylidene fluoride) nanofiber web by graphene and electrospinning parameters. *Chinese Journal of Polymer Science*, 38(11): 1239-1247. <https://doi.org/10.1007/s10118-020-2428-4>.
- Kakimoto, K., Fukata, K., & Ogawa, H. (2013). Fabrication of fibrous BaTiO₃-reinforced PVDF composite sheet for transducer application. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 200: 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.03.007>.

- Kalani, S., Kohandani, R., & Bagherzadeh, R. (2020). Flexible electrospun PVDF-BaTiO₃ hybrid structure pressure sensor with enhanced efficiency. *RSC Advances*, 10(58): 35090-35098. <https://doi.org/10.1039/D0RA05675H>.
- Kaspar, P., Sobola, D., Castkova, K., Knappek, A., Burda, D., Orudzhev, F., Dallaev, R., Tofel, P., Trcka, T., Grmela, L., & Hadas, Z. (2020). Characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) electrospun fibers doped by carbon flakes. *Polymers*, 12(12): 2766. <https://doi.org/10.3390/polym12122766>.
- Kawai, H. (1969). The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*. 8(7): 975–76. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>.
- Ke, K., Pötschke, P., Jehnichen, D., Fischer, D., & Voit, B. (2014). Achieving β -phase poly(vinylidene fluoride) from melt cooling: effect of surface functionalized carbon nanotubes. *Polymer*, 55(2): 611–619. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.014>.
- Kim, M., Lee, S., & Kim, Y. (2020). Solvent-controlled crystalline beta-phase formation in electrospun P(VDF-TrFE) fibers for enhanced piezoelectric energy harvesting. *APL Materials*, 8: 071109. <https://doi.org/10.1063/5.0011686>.
- Koç, M., Paralı, L., & Şan, O. (2020). Fabrication and vibrational energy harvesting characterization of flexible piezoelectric nanogenerator (PEN) based on PVDF/PZT. *Polymer Testing*, 90: 106695. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106695>.
- Lee, C., Wood, D., Edmondson, D., Yao, D., Erickson, A.E., Tsao, C.T., Revia, R.A., Kim, H., & Zhang, M. (2016). Electrospun uniaxially-aligned composite nanofibers as highly-efficient piezoelectric material. *Ceramics International*. 42: 2734–2740. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.170>.
- Liao, Q., Zhang, Z., Zhang, X., Mohr, M., Zhang, Y., & Fecht, H.J. (2014). Flexible piezoelectric nanogenerators based on a fiber/ZnO nanowires/paper hybrid structure for energy harvesting. 7(6): 917-928. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0453-8>.
- Martins, P., Lopes A.C., & Lanceros-Mendez, S. (2014). Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 39(4): 683–706. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- Mendes, S.F., Costa, C.M., Caparros C., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2012). Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO₃ nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 47(3): 1378–1388. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5916-7>.
- Mohammadi, B., Yousefi, A.A., & Bellah, S.M. (2007). Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. *Polymer Testing*, 26(1): 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.08.003>.

- Mokthari, F., Shamshirsaz, M., Latifi, M., & Foroughi, J. (2020). Nanofibers-Based Piezoelectric Energy Harvester for Self-Powered Wearable Technologies. *Polymers*, 12(11): 2697. <https://doi.org/10.3390/polym12112697>.
- Nunes-Pereira, J., Sencadas, V., Correia, V., Rocha, J.G., & Lanceros-Mendez, S. (2013). Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 196: 55-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.03.023>.
- Ongun, M.Z., Oguzlar, S., Doluel, E.C., Kartal, U., & Yurddaskal, M. (2019). Enhancement of piezoelectric energy-harvesting capacity of electrospun beta-PVDF nanogenerators by adding GO and rGO. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 31(3): 1960-1968. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02715-w>.
- Ramadan, K.S., Sameoto, D., & Evoy S. (2014). A Review of Piezoelectric Polymers as Functional Materials for Electromechanical Transducers. *Smart Materials and Structures*. 23: 033001. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/3/033001>.
- Ramasundaram, S., Yoon S., Kim, K.J., & Lee, J.S. (2008). Direct preparation of nanoscale thin films of poly(vinylidene fluoride) containing β -crystalline phase by heat-controlled spin coating. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209(24): 2516–2526. <https://doi.org/10.1002/macp.200800501>.
- Ramesh, D., & D'Souza N. (2020). Experimental and computational investigation of PVDF–BaTiO₃ interface for impact sensing and energy harvesting applications. *SN Applied Sciences*. 2:1129. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2788-y>.
- Ribeiro, C., Costa, C.M., Correia, D.M., Nunes-Pereira, J., Oliveira, J., Martins, P., Gonçalves, R., Cardoso, V.F., & Lanceros-Mendez, S. (2018). Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications. *Nature Protocols*, 13(4): 681-704. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157>.
- Salimi, A., & Yousefi A.A. (2003). FTIR Studies of β -Phase Crystal Formation in Stretched PVDF Films. *Polymer Testing*. 22(6): 699–704. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00003-5).
- Selvan, R.T., Jayathilaka, W.A.D.M., Chinappan, A, Alam, H., Ramakrishna, & S. (2020). Modelling and analysis of elliptical cantilever device using flexure method and fabrication of electrospun PVDF/BaTiO₃ nanocomposites. *Nano*. 15: 2050007. <https://doi.org/10.1142/S1793292020500071>.
- Sencadas, V., Filho, R.G., & Lanceros-Mendez, S. (2006). Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the β phase. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(21–22): 2226–2229. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.052>.
- Sencadas, V., Gregorio, R., & Lanceros-Méndez, S. (2009). α to β Phase transformation and microstructural changes of PVDF films induced by uniaxial stretch. *Journal of*

Macromolecular Science, Part B: Physics, 48(3): 514–525.
<https://doi.org/10.1080/00222340902837527>.

Sezer, N., & Koç, M. (2021). A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting. *Nano Energy*, 80: 105567.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>.

Shehata, N., Hassanin, A.H., Elnabawy, E., Nair, R., Bhat, S.A., & Kandas, I. (2020). Acoustic energy harvesting and sensing via electrospun PVDF nanofiber membrane. *Sensors*, 20(11): 3111. <https://doi.org/10.3390/s20113111>.

Surmenev, R.A., Orlovaa, T., Chernozema, R.V., Ivanovaa A.A., Bartasytec, A., Mathurb, S., & Surmeneva M.A. (2019). Hybrid lead-free polymer-based nanocomposites with improved piezoelectric response for biomedical energy-harvesting applications: A review. *Nano Energy*, 62: 475-506.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.090>.

Tiwari, S., Gaur, A., Kumar, C., & Maiti, P. (2019). Enhanced piezoelectric response in nanoclay induced electrospun PVDF nanofibers for energy harvesting. *Energy*, 171: 485-492. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.043>.

Ünsal, Ö.F., Altın, Y., Bedeloğlu, A.Ç. (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>.

Yan, J., Liu M., Jeong, Y.G., Kang, W., Li, L., Zhao, Y., Deng, N., Cheng, B., & Yang, G. (2019). Performance enhancements in poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric nanogenerators for efficient energy harvesting. *Nano Energy*, 56: 662-692.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.010>.

Zhang, W., Zaarour, B., Zhu, L., Huang, C., Xu, B., & Jin, X. (2020). A comparative study of electrospun polyvinylidene fluoride and poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) fiber webs: Mechanical properties, crystallinity, and piezoelectric properties. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 15: 1-8.
<https://doi.org/10.1177/1558925020939290>.

Zhao, C., Niu J., Zhang, Y., Li, C., & Hu, P. (2019). Coaxially aligned MWCNTs improve performance of electrospun P(VDF-TrFE)-based fibrous membrane applied in wearable piezoelectric nanogenerator. *Composites Part B: Engineering*, 178: 1-8.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107447>.