

**NKUBAP.06.GA.17.093
ELEKTRO LİF ÇEKİM YÖNTEMİ İLE
PIEZOELEKTRİK NANOLİF ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Yürütücü:

**Doç. Dr. Derman VATANSEVER
BAYRAMOL**

Araştırmacılar:

**Doç. Dr. Aylin YILDIZ
Öğr. Gör. Dr. A. Özgür AĞIRGAN
2018**

ÖNSÖZ

Yenilenebilir ya da yeşil enerji olarak bilinen, tüketilmeden ve çevreye zarar vermeden enerji üretimine olanak sağlayan malzemeler ve bu malzemelerden üretilen her türlü yapılar son yıllarda birçok mühendislik dalının çalışma konuları arasında yerini almıştır. Piezoelektrik malzemeler, akıllı malzeme sınıfında değerlendirilen, yapı ve çalışma prensipleri nedeniyle yenilenebilir enerji üretimine imkan sağlayan malzemelerdir. Önceleri sadece bazı kristallerde fark edilen bu özelliğin sonraları bazı seramik ve polimer yapılara da kazandırılabilceği fark edilmiştir.

Kolay şekil verilebilir, hafif ve nispeten uygun maliyetli olmaları nedeniyle polimerler, pek çok alanda kullanılan malzemelerdir. Ancak piezoelektrik özellik gözetildiğinde sadece bazı polimerlere bu özellik kazandırılabilir. Bunlardan en çok bilineni ise $-CH_2-CF_2-$ formülüne sahip polivinil florür (PVDF)'dür. Farklı kristal fazlarda bulunabilen bu polimer, polar fazlarda piezoelektrik özellik göstermekte ve mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebildiği (direk piezoelektrik etki) gibi uygulanan elektriksel yük altında boyutunda değişiklik (ters piezoelektrik etki) meydana gelmektedir. Direk piezoelektrik etki göstermesi sayesinde uygun uyarın bulunduğunda bu polimerden elektrik üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Turmalin ise kristal bir malzeme olup bu malzeme ile ilgili kaynaklarda piezoelektrik özellik gösterdiğine rastlanmaktadır.

Elektro lif çekim yöntemi, nano boyutta lif çekimine ve yüzey oluşumuna olanak sağlayan, az malzeme ile üretim gerçekleştirebilen bir yöntem olup polimer çözeltisinin belirli bir besleme hızında, beslenme tertibatının ucundaki iğneden çıkarak elektriksel gerilim altında iletken toplayıcı üzerine toplanması esasına dayanmaktadır.

Bu proje kapsamında, turmalin katkılanmış PVDF polimeri uygun çözücüde ve uygun şartlarda çözüldürülmüştür. Farklı çözücüler, farklı oranlarda kullanılarak, farklı süre ve sıcaklıklarda, katkılanmış polimeri çözme durumlarına göre uygun çözücü ve çözücü miktarı ile süre ve sıcaklık belirlenmiştir. Hazırlanan polimer çözeltisi elektro lif çekim ünitesinden çekilerek nano yüzeyler meydana getirilmiştir. Lif çekim ünitesindeki gerilim, iğne-toplayıcı arası mesafe ve çözelti besleme hızı denemeler sonucunda optimize edilmiştir. Üretilen yüzeyler, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümlü

kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiş ve uygulanan mekanik etki karşısında göstermiş oldukları gerilim üretimleri osiloskop yardımıyla incelenmiştir.

Bu çalışma, Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından **NKUBAP.06.GA.17.093** proje numarası ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Piezoelektrik Yapılar	1
1.2. Nano Parçacıklar	2
1.3. Elektro Lif Çekimi	2
2. LİTERATÜRDE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	7
3.1. Materyal	7
3.2. Yöntem	7
3.2.1. Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması	7
3.2.2. Elektro Lif çekimi (Electrospinning)	9
3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	11
3.2.4. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR)	11
3.2.5. X-Işını Difraktometresi (XRD)	12
3.2.6. Voltaj Üretim Değerleri / Osiloskop Ölçümleri	12
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	14
4.1. SEM Analizleri	14
4.2. FTIR Analizleri	17
4.3. XRD Analizi	21
4.4. Voltaj Üretim Değerleri	22
5. SONUÇ.....	25
6. KAYNAKLAR.....	27

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Nanolif/yüzey üretimleri için kullanılan elektro lif çekim ünitesinin, NanoSpinner1, görseli	10
Şekil 2. Elektro Lif Çekim Ünitesi ile üretilen yüzeylerin toplayıcıdan alındıktan sonraki görüntüsüne bir örnek	11
Şekil 3. Voltaj üretim değerlerinin tespiti için hazırlanan test düzeneğinin şematik gösterimi ...	13
Şekil 4. Ağırlıkça %15 oranında polimer içeren polimer çözeltisinden üretilen nanoliflerin taramalı electron mikroskopundaki görüntüleri.....	14
Şekil 5. Ağırlıkça %20 oranında polimer içeren polimer çözeltisinden üretilen nanoliflerin taramalı electron mikroskopundaki görüntüleri	15
Şekil 6. Ağırlıkça %25 oranında polimer içeren polimer çözeltisinden üretilen nanoliflerin taramalı electron mikroskopundaki görüntüleri	16
Şekil 7. Ağırlıkça %15 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözeltiden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları	18
Şekil 8. Ağırlıkça %20 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözeltiden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları	19
Şekil 9. Ağırlıkça %25 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözeltiden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları	20
Şekil 10. Ağırlıkça %20 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 oranlarında) içeren çözeltiden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları	20
Şekil 11. Ağırlıkça %20 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 oranlarında) içeren çözeltiden çekilmiş	22
Şekil 12. Seçilmiş numunelere ait voltaj üretim kapasiteleri	23

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Ön çalışma olarak üretilen nano yüzeylere ait bilgiler	7
Tablo 2. Hazırlanan polimer çözeltilerindeki polimer ve çözücülerin, karışım içindeki ağırlıkça yüzdeleri	8
Tablo 3. Ekstra yapılan çalışma için hazırlanan polimer çözeltilerindeki polimer ve çözücülerin, karışım içindeki ağırlıkça yüzdeleri	9
Tablo 4. Uygulanan mekanik kuvvet karşısında numunelerden alınan yanıt	23

ÖZET

NKUBAP.06.GA.17.093 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiş olan bu çalışmada PVDF polimeri turmalin nano kristalleri ile katkılandırılmıştır. Burada amaç, turmalin kristalinin PVDF polimerinin piezoelektrik özelliği üzerinde bir artışa neden olup olmadığını incelemektir. Bu nedenle turmalin katkılandırılmış PVDF polimerinin uygun çözücülerde çözündürülmesi sonucunda elde edilen polimer çözeltisi elektro lif çekim ünitesine beslenerek nano lif üretimi gerçekleştirilmiştir. Gerek çözelti hazırlanması sırasında kullanılacak çözücü cinsi ve miktarı gerekse elektro lif çekim esnasında uygulanacak besleme hızı, gerilim miktarı, iğne-toplayıcı arası mesafe gibi lif çekim ünitesi parametreleri, literatürün de yardımıyla denenerek tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde en uygun parametreler belirlenerek üretimler bu doğrultuda gerçekleştirilmiştir.

Bu proje kapsamında, PVDF homopolimeri ve farklı oranlarda turmalin nano kristalleri ile katkılandırılmış PVDF polimerleri DMF, DMAc, Aseton gibi çözücüler yardımıyla çözüldürülmüştür. Hazırlanan polimer çözeltileri elektro lif çekim ünitesinden çekilerek nano yüzeyler elde edilmiştir. Üretilen nano yüzeyler SEM, FTIR ile analiz edilmiş ve aynı zamanda voltaj üretim kapasiteleri incelenmiştir. Hazırlanan numunelerin voltaj çıktıları osiloskop ile değerlendirildi.

Anahtar kelimeler: Piezoelektrik, PVDF, Turmalin, Elektro lif çekimi, Voltaj çıktısı

ABSTRACT

In this work, which was carried out within the scope of NKUBAP.06.GA.17.093 project, PVDF polymer was compounded with tourmaline nanocrystals. The aim of this work is to investigate whether tourmaline crystals cause an increase in the piezoelectric properties of PVDF. For this reason, nanofiber production was carried out by feeding the polymer solution, which was obtained by dissolving tourmaline-added PVDF polymer in suitable solvents, into the electrospinning unit. The type and the amount of solvent to be used during the preparation of the polymer solution, electrospinning parameters such as the feed rate, the amount of applied voltage and the distance between the needle and the collector were tried and determined with the help of literature. The most suitable parameters were determined as a result of trials and the productions were realized in this direction.

Within this project, PVDF homopolymer and PVDF polymers compounded with tourmaline nanocrystals at different ratios were dissolved by the help of solvents such as DMF, DMAC, Acetone. The prepared polymer solutions were withdrawn from the electrospinning unit to obtain nano-surfaces. The produced nano-surfaces were analyzed with SEM, FTIR and their voltage generation capacities were investigated. Voltage outputs of the prepared samples were evaluated by using an oscilloscope.

Key words: Piezoelectric, PVDF, Tourmaline, Electrospinning, Voltage output

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve gelişen teknolojiler sayesinde, enerji ihtiyacı gün geçtikçe katlanarak artmaktadır. Her geçen gün yeni fonksiyonlarla üretilen taşınabilir elektronik cihazlar sıklıkla şarj edilme ihtiyacını doğurmuştur. Bunun yanında araştırmacılar büyük kapsamlı enerji ihtiyaçları için de yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir. Bunun en büyük nedenlerinden biri artan kirlilik ve karbon salınımıdır. Bir diğeri de enerji hammadde kaynaklarının bir gün tükenebileceği konusundaki tehlikedir. Yenilenebilir enerji kaynağı dediğimizde ise tüketilmeden enerji üretimine destek veren kaynaklar anlaşılmaktadır. Bunların en önemlilerinden ve en yaygın olarak kullanılanlarından biri güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilen fotovoltaik yani solar enerji, bir diğeri de darbe, salınım, titreşim gibi mekanik kaynaklı enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen piezoelektrik malzemelerdir.

1.1. Piezoelektrik Yapılar

Bazı malzemelerin piezoelektrik özellik gösterebildiği 1880'lerden bu yana bilinmektedir. Ancak polimer malzemelerle yapılan ilk çalışmalar 1960'ların sonuna denk gelmektedir. Piezoelektrik özellik gösterebileceği ilk fark edilen ve bugün de hala en çok kullanılan polimerlerden biri olan polivinil florür (PVDF)'dür. Ancak bu polimer çok uzun yıllar sadece piezoelektrik film olarak üretilmiş olup tekstil yapısı olarak kullanılacak ilk filament üretimi yapılan bir doktora tez çalışmasıyla kanıtlanmış ve patentlenmiştir. Böylece piezoelektrik kumaş üretiminin önü açılmış ve mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilecek kumaş ve tekstil yapıları üretimi gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Aynı tarihlerde ve sonrasında benzer çalışmalar devam etmiştir. Burada üretilen filamentler mikro boyuttadır. PVDF ise piezoelektrik özelliği 1969'da (Kawai, 1969) keşfedilen ve o tarihten itibaren üzerine yoğun bir şekilde çalışmalar yapılan bir polimerdir. (-CH₂-CF₂-) tekrar gruplarından oluşan yarı kristalin bir polimerdir.

Yapısında alfa (α), beta (β), gamma (γ), delta (δ) gibi kristal fazlarda bulundurulabilmektedir. Bu fazlardan biri veya bir kaç yapıda aynı anda bulunabilir. Mekanik, termal, elektriksel alan gibi bazı etkiler yardımıyla bir kristal fazdan diğere geçiş gerçekleşebilmektedir. Piezoelektrik özelliği sayesinde birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Bunlardan bazıları; deformasyon sensörü (Choi ve Jiang, 2006; Toda

ve Dahl, 2007), kuvvet sensörü (Wang vd., 2011), mekanik hareket verici (Lee vd., 2005; Wiederkehr vd., 2008), yapay kas (Shahinpoor, 2004) ve enerji hasatı/üretimi (Shenck ve Paradiso, 2001; Hadimani vd., 2013; Soin vd., 2014)'dır. Elektro lif çekim yöntemi ile ilgili yapılan çalışmalarda çok farklı polimerler, polimer karışımları ve nano parçacık katkı polimer çözeltileri kullanılmıştır ve halen bu alandaki çalışmalar devam etmektedir.

1.2. Nano Parçacıklar

Mikron metre (μm) boyutunda sentetik filament üretimi için yaş eğirme, kuru eğirme ve eriyikten çekim yöntemleri gibi teknikler kullanılırken çok daha ince lifler için elektro lif çekim yöntemi en uygun teknik olarak değerlendirilmektedir. Bu teknikle üretilen lifler genellikle nano metre (nm) inceliğinde liflerdir. 1 nano metre 10^{-3} mikron metreye eşdeğerdir.

1.3. Elektro Lif Çekimi

Elektro lif çekim yönteminin ilk kullanılmaya başlandığı zamanlar 1930'lu yıllara kadar gitmektedir. Formhals bu alanda çalışan ve elektro lif çekim yöntemini tanıtan ilk araştırmacı olarak kabul edilmektedir. Formhals 10 yılda konuyla ilgili 7 adet patent almıştır ve bu patentler halen geçerliliğini korumaktadır. Ancak elektro lif çekim yöntemi 1990'lardan itibaren araştırmacıların dikkatini çekmiş ve çalışmalar son 25 yılda hız kazanmıştır. Elektro lif çekim yöntemiyle ise nano boyutta lif ve yapılar üretmek mümkün olmaktadır. Bu yöntem, son çeyrek asırda, hem akademik çalışmaların önemli bir kısmını oluşturmuş hem de sanayiinin ilgisini çekmeye başlamıştır. Basit anlatımıyla bu proses, polimer çözeltisinin uygulanan bir itme kuvveti yardımıyla, çözelti haznesinden kılcal bir uca gönderilmesi; kılcal uç ve iletkenken toplayıcı arasında bir güç kaynağı vasıtasıyla elektrostatik alan oluşturulması ve bu sayede nano boyutta lifler oluşturulma esasına dayanmaktadır.

2. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

NASA tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada %12.5, %15 ve %16.5 oranlarında PVDF, N,N dimetilformamid (DMF)/aseton karışımı içerisinde çözündürülmüştür. Çözücü konsantrasyonu 50/50 DMF/aseton olarak belirtilmiştir. Polimer çözeltileri 45°C'de bir gece boyunca karıştırılmış ve işlem sonrası 8 saat içerisinde kullanılmıştır. Besleme hızı 6 ml/sa, gerilim 15 kV ve iğne-toplayıcı arası mesafenin 22.9 cm olduğu çalışmada üretilen liflerin ortalama çap değerleri incelenmiş ve %12.5 PVDF içeren çözeltiden üretilen liflerin çaplarının 570±190 nm olduğu, diğer iki çözeltiden üretilen liflerin çaplarının ise µm değerlerinde olduğu belirtilmiştir. Çalışmada aynı zamanda molekül ağırlığı farklı 3 farklı PVDF %15 oranında DMF/aseton çözeltilisinde çözündürülmüş ve üretilen liflerin çapları incelenmiştir. Bilindiği gibi yüksek molekül ağırlıkları çözeltili viskozitesinin artmasına neden olmaktadır. Düşük viskoziteli çözeltiden 250±160 nm çapında lifler elde edilirken, daha yüksek viskoziteli çözeltiden 470±170 nm çapında ve daha da yüksek viskoziteli çözeltiden 1220±460 nm yani µm mertebesinde lifler üretilmiştir (Morgret vd., 2005).

Ding ve ark. tarafından 2008 yılında yayınlanan bir çalışmada %20 oranında PVDF, 70/30 aseton/DMF içerisinde çözündürülmüştür. Karşılaştırmalı bir çalışma için aynı şekilde hazırlanan ikinci bir çözeltiye TiO₂ eklenmiştir. Konsantrasyondaki PVDF/TiO₂ oranı 95/5 olarak ayarlanmıştır. Elektro lif çekim ünitesindeki iğne-toplayıcı arası mesafe 15 cm ve uygulanan gerilim ise 25 kV olarak ayarlanmıştır. Üretilen yüzeyler, vakumlu fırında 100°C'de 24 saat ısıya maruz bırakılmıştır. Üretilen yüzeylerin iyonik iletkenlik ve kullanım performansları incelenmiştir. TiO₂ ilavesinin hem iletkenlik hem de kullanım ömründe olumlu etkilere neden olduğu rapor edilmiştir (Ding vd., 2008).

Sheikh ve ark. 2011 yılında yaptıkları çalışmada %16 oranında PVDF 2/1'lik DMF/aseton karışımı içinde 80°C'de 12 saat boyunca karıştırılarak polimer çözeltisi hazırlanmıştır. 0.5 g Nikel (Ni) nano parçacıklar hazırlanan polimer çözeltilisine ilave edilmiş ve 10 dk boyunca karıştırıldıktan sonra elektro lif çekim ünitesinde kullanılmıştır. Çalışmada 15 kV gerilim ve 15 cm iğne-toplayıcı mesafesinde çalışılmıştır. Üretilen yüzeyler 80°C'deki vakum ortamında 24 saat boyunca kurutulmuştur (Sheikh vd., 2011).

2013 yılında Cozza ve ark. tarafından yapılan çalışmada %10 ve %15 oranlarındaki PVDF, farklı oranlarda karıştırılarak oluşturulmuş DMF/aseton çözeltilerinde çözündürülmüştür. Elektro lif çekim ünitesindeki yüksek gerilim, besleme hızı ve iğne-toplayıcı arası mesafeler ve ortam nemi değiştirilmiş ve bu değişkenlerin üretilen nano lif ve yüzeylerin alfa ve beta kristal yapıları üzerine etkisi incelenmiştir. Beta kristal yapının artışı piezoelektrik özelliğın de artmasını beraberinde getirecektir. Üretilen 9 adet yüzey incelendiğinde beta kristal yapının alfa kristal yapıdan fazla olduğu ölçülen numunelerde kullanılan PVDF miktarının %15, çözücü karışımının 70/30 DMF/aseton olduğu ve besleme hızının da 0.003ml/dk olduğu görülmektedir. 20 kV gerilim uygulanarak üretilen nano liflerin alfa/beta oranı 0.68 iken ile üretilen liflerin alfa/beta oranı 0.74 olarak tespit edilmiştir. Yani uygulanan gerilim miktarı liflerin beta kristalin alan oluşumunu arttırdığını dolayısıyla piezoelektrik özelliğini de olumlu yönde etkileyeceğini söylemek mümkündür (Cozza vd., 2013).

2014 tarihli Toronto Üniversitesi'nde yapılan bir yüksek lisans çalışmasında üretilen liflere, hem elektrik alan hem de döner bir toplayıcı kullanarak iğne-toplayıcı arasında bir mekanik çekim oluşması sağlanmıştır. Böylece lif içerisindeki beta kristal alan miktarını artırmak, dolayısıyla da piezoelektrik özelliğinde artış sağlamak hedeflenmiştir. Üretilen yüzeyler gümüş iletken boya sürülmüş polietilenteraftalat (PET) filmler arasına yerleştirilerek tepe voltaj üretim değerleri ölçülmüştür. 35 Hz'lik mekanik bir etki karşısında 320 mV gerilim ve cm^2 'de 2200 pW enerji üretimi sağlandığı rapor edilmiştir (Alavijeh, 2014). Brunel Üniversitesinde yapılan bir doktora çalışmasında ise PVDF polimerinin içerisine karbon esaslı, seramik esaslı ve selülozik esaslı nano parçacıklar ilave edilmiş ve elde edilen yüzeylerin beta kristalin faz miktarları incelenmiştir. Ancak kullanılan nano parçacıkların üretilen yüzeylerin kristalinleşme miktarını artırmadığını tespit edildiği rapor edilmiştir (Song, 2016).

Wanfg ve ark. ise (1/1) oranında DMF/aseton içerisinde %18 oranında çözdükleri PVDF polimeri ekleyerek 60°'de 2 saat boyunca karıştırarak polimer çözeltisi elde etmişler ve içerisine %0.6'dan %2'ye kadar değişen oranlarda MWCNT ilave etmişlerdir. Toplayıcı olarak döner bir toplayıcı kullanmışlardır. Üretim 16 kV gerili, iğne-toplayıcı arası mesafe 15 cm, oda sıcaklığında ve %20 ile %70 oranında değişen nem ortamında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar MWCNT ilavesinin üretilen nano lif

ve yüzeylerin mekanik ve elektriksel özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir (Wang vd., 2014).

2015 yılında Bafqi ve ark. tarafından yapılan çalışmada %26 PVDF polimeri DMF/aseton (6/4) içerisinde 60°C'de 2 saat boyunca karıştırılarak çözündürülmüş ve içerisine zinkoksit (ZnO) parçacıkları %0, %7, %12, %15 ve %18 oranlarında ilave edilmiş ve yine 60°C'de 15 dk boyunca karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler 0.5 ml/sa besleme hızıyla, 12 kV ve 16 kV gerilimlerinde ve iğne-toplayıcı mesafesi 15 cm ayarlanarak üretilmiş ve bazı diğer özellikler ile birlikte voltaj üretim kapasiteleri incelenmiştir. Sonuç olarak belirtilen parametrelerde ve 16 kV gerilim ile üretilen nano liflerden oluşan ve ZnO içermeyen nano jeneratörün 315 mV gerilim ürettiği tespit edilmiştir. Aynı parametrelerle üretilmiş ancak %7 oranında ZnO içeren nano jeneratör %96 oranında bir artışla 620 mV gerilim ürettiği, %15 oranında ZnO içeren nano jeneratörün ise %249'luk bir artış göstererek 1100 mV gerilim ürettiği belirtilmiştir (Bafqi vd., 2015).

Çok daha yakın tarihte yapılan çalışmalardan birinde Yun ve arkadaşları PVDF'in bir kopolimeri olan P(VDF-TrFE)'in polimer çözeltisine %0 ile %30 arasında değişen oranlarda seramik esaslı kurşun zirkonat-titanat (PZT) parçacıkları ilave ederek üretilen nano lif ve yüzeyler üzerinde incelemeler yapmışlardır. Çalışmada, çözelti molar konsantrasyonu PVDF:DMF:aseton = 0.4: 1: 1 olarak belirtilmiştir. 1150°C'de 30 dk boyunca sinterlenen PZT tozu farklı oranlarda çözeltiye eklenmiş ve 3 gün boyunca karıştırılmıştır. Üretim parametreleri ise 30 µl/dk besleme hızı, 15-18 kV yüksek gerilim ve iğne-toplayıcı arası mesafe 10cm'dir. Üretilen yüzeyler iki iletken arasına yerleştirilerek piezoelektrik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak %20 oranında PZT ilavesinin, daha düşük oranda ve daha yüksek ada PZT bulunduran yüzeylere oranla gerilim üretim değerleri üzerinde daha yüksek bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir (Yun vd., 2016).

Literatür çalışmasından anlaşılacağı üzere özellikle son yıllarda PVDF esaslı nano lif ve yüzey üretimi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Aynı zamanda PVDF polimeri içerisine farklı nano parçacıklar eklenerek bazı özelliklerini artırmaya yönelik de çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan en önemlisi de piezoelektrik özelliğin artışı

olacaktır. Turmalin gibi piezoelektrik özelliği 1880'li yıllardan bu yana bilinen bir kristal malzemenin nano parçacık olarak PVDF polimeri içerisine ilave edilerek oluşturulan nano lifli yüzeylerin nano jeneratör olarak üretebilecekleri voltaj miktarlarını incelemek literatüre katkı sağlayacaktır. Ayrıntı yapılan incelemede PVDF/TM nano kompozit üretimine dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle yapılacak olan bu çalışma hem önemlidir hem de literatürdeki bir boşluğu doldurmayı hedeflemektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu proje kapsamında kullanılan PVDF polimeri ve %1, %3, %5 oranında turmalin katkılandırılmış PVDF/TM masterbatchlar, çalışmaya katkı sağlamak amacıyla İngiltere'deki Bolton Üniversitesi tarafından Solef®'den temin edilerek gönderilmiştir. Çalışmada polimer malzemeleri çözmek için kullanılan kimyasallar ise daha önceki çalışmalarımızdan elimizde kalan kimyasallar olup dimethylformamide (DMF) EMSURE®'dan, dimethylacetamide (DMAc) AKKIM'den, aseton ise TEKKIM'den alınmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Polimer Çözeltilerinin Hazırlanması

Optimum çözücü konsantrasyonunu bulmak için kullanılan çözücüler farklı oranlarda karıştırılarak nano lif üretimleri yapılmıştır. Üretilen nano yüzeyler SEM altında incelenmiş, lif oluşumları dikkate alınarak çalışmanın devamında kullanılacak olan çözücü tipi ve oranları tespit edilmiştir. İlk etapta 7 farklı nano yüzey üretimi gerçekleştirilmiştir. Ön çalışma olarak üretilen numunelerdeki PVDF miktarı ağırlıkça %20 olarak sabitlenmiştir. Üretilen numunelere ait bilgiler Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Ön çalışma olarak üretilen nano yüzeylere ait bilgiler

Numune Kodu	PVDF Miktarı (ağırlıkça%)	DMF Miktarı (ağırlıkça %)	DMAc Miktarı (ağırlıkça %)	Aseton Miktarı (ağırlıkça %)
A	20	80	0	0
B	20	0	80	0
C	20	0	0	80
D	20	40	40	0
E	20	40	0	40
H	20	0	40	40
G	20	48	16	16

Ağırlıkça %20 PVDF, çeşitli çözücülerden oluşan çeşitli konsantrasyonlarda çözüldürülmüştür. Bu aşamada üretilen numunelere, daha kolay takip edilebilmeleri

bakımından A'dan G'ye kodlar verilmiştir (Tablo 1). Numune A, ağırlıkça %80 DMF içinde ağırlıkça %20 oranında PVDF polimeri çözündürülerek hazırlanmıştır. Aynı miktarda PVDF, sırasıyla Numune B ve Numune C hazırlamak için DMAC ve Aseton içerisinde çözündürülmüştür. Numune D'de, 1:1 oranında DMAF:DMAc karışımı ağırlıkça %80 olacak şekilde kullanılmıştır. Numuneler E ve H, %20'lik PVDF'in sırasıyla DMF:Aseton (1:1) ve DMAc:Aseton (1:1) içinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Numune G'yi hazırlamak için, bir DMF:DMAC:Aseton karışımı hazırlamak için 9.6g DMF, 3.2g DMAC ve 3.2g Aseton karıştırılmıştır. Ağırlıkça %20 oranında polimer ihtiva eden bir polimer çözeltisi hazırlamak için 4 g PVDF tartılarak çözücü karışımına eklenmiş ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile asetonun kaynama sıcaklığının altındaki sıcaklıkta, 120rpm hızla 4 saat boyunca karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu değerler diğer altı üretim için de aynen sağlanmıştır. Tablo 1'de bahsi geçen üretimlere ait SEM görüntüleri 4. BULGULAR VE ARAŞTIRMA bölümünde verilmiştir. Bu çalışma sonunda ve literatürde yapılan çalışmaların da yardımıyla DMF:Aseton (7:3) ile devam etme kararı verilmiş ve asıl üretimlerde bu çözücü ve oranlar kullanılmıştır.

Tablo 2. Hazırlanan polimer çözeltilerindeki polimer ve çözücülerin, karışım içindeki ağırlıkça yüzdeleri

Numune Kodu	PVDF Miktarı (ağırlıkça%)	Turmalin Miktarı (ağırlıkça%)	DMF Miktarı (ağırlıkça %)	Aseton Miktarı (ağırlıkça %)
P15-0T	15.00	0.00	59.50	25.50
P15-1T	14.85	0.15	59.50	25.50
P15-3T	14.55	0.45	59.50	25.50
P15-5T	14.25	0.75	59.50	25.50
P20-0T	20.00	0.00	56.00	24.00
P20-1T	19.80	0.20	56.00	24.00
P20-3T	19.40	0.60	56.00	24.00
P20-5T	19.00	1.00	56.00	24.00
P25-0T	25.00	0.00	52.50	22.50
P25-1T	24.75	0.25	52.50	22.50
P25-3T	24.25	0.75	52.50	22.50
P25-5T	23.75	1.25	52.50	22.50

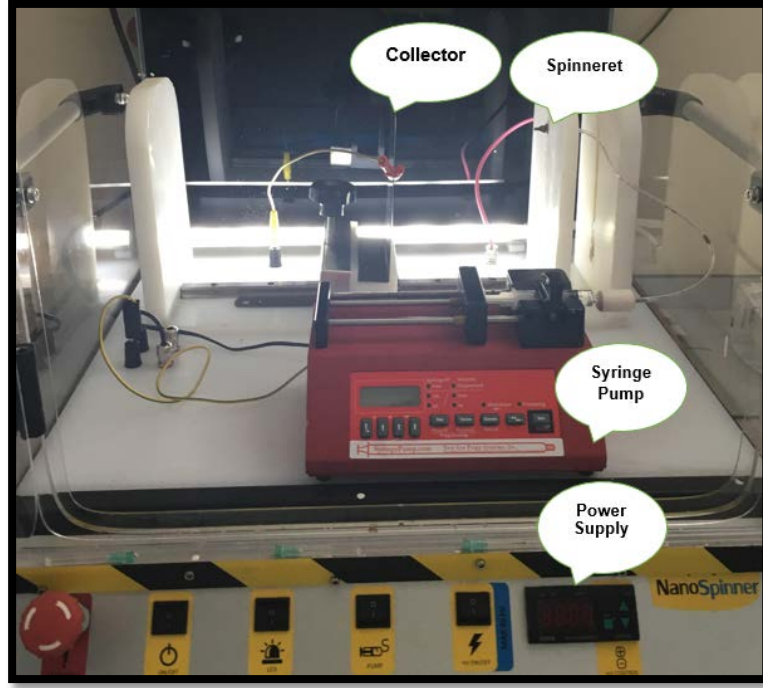
Tablo 2’de verilen numuneler polimer çözeltileri içinde ağırlıkça %15, %20 ve %25 oranlarında polimer içermektedir. Numune adındaki “P” harfi “polimeri”, yanında ki sayı ise çözelti içerisindeki ağırlıkça % polimer miktarını ifade eder. “T harfi “Turmalin” nano parçacıklarını ve harfin önündeki rakam ise Turmalinin polimer içerisindeki ağırlıkça % oranını ifade etmektedir. Örneğin: “P20-3T” numunesi ağırlıkça %20’lik polimer çözeltisinden üretilmiştir ve kullanılan polimerin içerisinde %3’lük Turmalin bulunmaktadır. Tablo 2’de verilen değerler kullanılarak hazırlanan polimer çözeltilerinden üretilen nano lifler incelendikten sonra, ilave bir çalışma olarak Tablo 3’de verilen değerlerde nano lifler de üretilmiştir.

Tablo 3. Ekstra yapılan çalışma için hazırlanan polimer çözeltilerindeki polimer ve çözücülerin, karışım içindeki ağırlıkça yüzdeleri

Numune Kodu	PVDF Miktarı (ağırlıkça%)	Turmalin Miktarı (ağırlıkça%)	DMF Miktarı (ağırlıkça %)	Aseton Miktarı (ağırlıkça %)
P20-0T	20.00	0.00	56.00	24.00
P20-5T	19.00	1.00	56.00	24.00
P20-10T	18.00	2.00	56.00	24.00
P20-15T	17.00	3.00	56.00	24.00

3.2.2. Elektro Lif Çekimi (Electrospinning)

Çalışmalarda kullanılan elektro lif çekim ünitesi, hem yatay hem de dikey pozisyonlarda üretim gerçekleştirebilmektedir. Ancak bu proje kapsamında üretilen nano lifli yüzeyler Şekil 1’de gösterildiği gibi yatay konumda üretilmiştir.



Şekil 1. Nanolif/yüzey üretimleri için kullanılan elektro lif çekim ünitesinin, NanoSpinner1, görseli

Üretilen lifler için öncelikle besleme hızı, uygulanacak voltaj, iğne toplayıcı arası mesafe gibi değişkenlerin optimize edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle 0.5mL/sa'den 7mL/sa'e kadar farklı besleme hızları; 0kV'den 30kV'ye kadar değişen miktarlarda voltaj uygulanarak üretim için uygun koşullar tespit edilmiştir. İğne toplayıcı arası mesafe 15cm'de sabitlenmiştir. Sıcaklık değişimi de ayrıca takip edilmiş ve çalışmalarda ortam sıcaklığının 25°C ile 26°C arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Yapılan denemeler ve değerlendirmeler neticesinde, proje kapsamında üretilen nano lifli yüzeylerin üretimi için belirlenen besleme hızı 2.5mL/sa olarak belirlenmiştir. Uygulanan gerilim 17kV olarak tespit edilse de sonraki üretimlerde 11kV olarak güncellenmiştir. İğne-toplayıcı mesafesi ise 15cm'dir.



Şekil 2. Elektro Lif Çekim Ünitesi ile üretilen yüzeylerin toplayıcıdan alındıktan sonraki görüntüsüne bir örnek

Nanolifler, toplayıcı üzerine yerleştirilen alüminyum folyo üzerine toplanmıştır. Bunu yapmanın amacı, üretilen yüzeylerin toplayıcıdan alınması sırasında zarar görmelerini engellemektir. Çözücüsünün tamamen uzaklaştığından emin olunan yüzeyler gerekli görüldüğü durumda folyo üzerinden soyularak ya da folyo ile birlikte gerekli analizlere tabi tutulmuştur.

3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen nano lifli yüzeylerin görüntüleri NABİLTEM merkezimizdeki FEİ marka QUANTA FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Burada görüntü yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar vasıtasıyla gerçekleşir. Numune üzerine odaklanan elektron ve numune atomları arasında meydana gelen etkileşimler sonucu belirli aşamalardan geçerek bilgisayar ekranına numune görüntüsü yansır.

3.2.4. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR)

Üretilen nano lifli yüzeylerin kızılötesi spektroskopileri NABİLTEM merkezimizdeki BRUKER marka VERTEX 70 ATR model Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi ile incelenmiştir. Bu cihaz bir maddenin içinde atomik düzeyde bulunan bağlar ile ilgili bilgi verir. Cihazın çalışma prensibi kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanmaktadır.

PVDF’de piezoelektrik özellik, malzemede polar özellik gösteren kristal yapıların varlığı ve miktarı ile ilgili olduğundan, β -kristal yapıyı temsil eden piklerdeki yoğunluk değişimi bize malzemenin piezoelektrik özelliği hakkında bilgi verecektir. Bu değerlendirme yapılırken aşağıdaki formül kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılacaktır (Soin vd., 2016; Bafqi vd., 2015; Mahale vd., 2017).

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{(K_\beta/K_\alpha)A_\alpha + A_\beta} \quad (1)$$

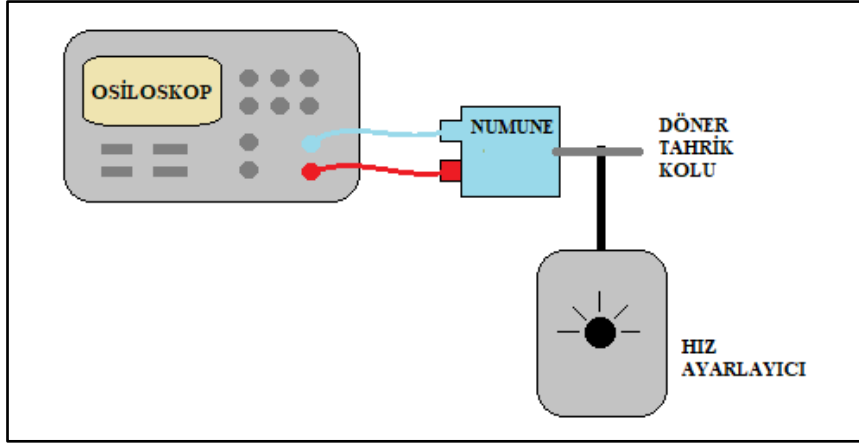
Burada; " $F(\beta)$ " malzemedeki β -kristal yapıyı; " A " belirli bir dalga boyundaki soğurmayı; " K " soğurma katsayısını ifade etmektedir. " α " ve " β " alt indisleri ise ilgili kristal yapıyı ifade etmektedir. $K_\alpha = 6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ ve $K_\beta = 7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ olduğundan literatürde bazen " (K_β/K_α) " yerine "1.26" katsayısının kullanıldığı da görülmektedir.

3.2.5. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Malzemedeki her bir kristal faz kendine özgü atomik dizilimlere sahiptir. X-ışınları malzemeye gönderildiğinde bu ışınlar karakteristik bir düzen içerisinde kırılır. Bu kırılma karakteristiği de o kristali tanımlamaya yardımcı olur. Malzemeye zarar vermeyen bu analiz yönteminde sadece kristal malzemeler değil, ince filmler ve polimerlerin de nitel ve nicel incelemeleri yapılabilmektedir. Proje kapsamında yapılan X-ışını kırınım analizleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ÇOBİLTUM)’nde yaptırılmıştır.

3.2.6. Voltaj üretim değerleri / Osiloskop ölçümleri

Üretilen nano yüzeyler elektrot görevi gören iki alüminyum yüzey arasına yerleştirilmiş ve üzerlerine uygulanan kuvvet karşısında meydana gelen voltaj üretimleri dijital bir osiloskop vasıtasıyla gözlemlenmiş ve kayıt edilmiştir. Çalışmanın bu bölümü Bolton Üniversitesi’ndeki meslektaşlarımız tarafından projemize destek vermek amacıyla ücretsiz olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan test düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 3’de verilmektedir.



Şekil 3. Voltaj üretim değerlerinin tespiti için hazırlanan test düzeneğinin şematik gösterimi

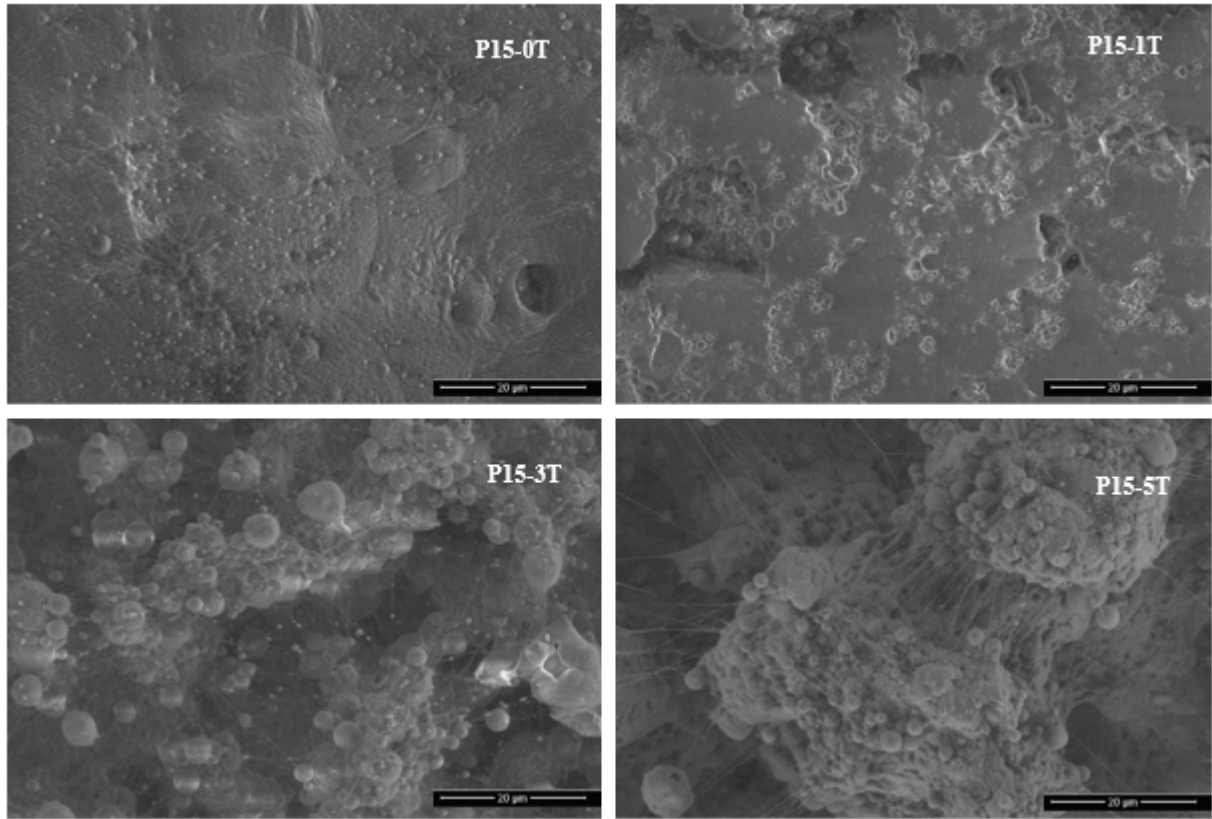
Hazırlanan numeneler Şekil 3'de görüldüğü gibi 360 derece dönebilen bir kol sayesinde ve ayarlanabilir hızlarda mekanik etkiye maruz bırakılmıştır. Aldığı darbe neticesinde numunede meydana gelen gerilim elektrot görevi gören alüminyum tabakalar vasıtası ile osiloskoba taşınarak milivolt (mV) olarak okunmuş ve taşınabilir depolama aygıtına kayıt edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elektro lif çekim yöntemi ile üretilen nano lifli yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu, Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi ve X-Işını Difraktometresi ile analiz edilmiştir. Mekanik etki altındaki voltaj üretim kapasiteleri ise osiloskop ile tespit edilmiş ve kayıt altına alınmıştır. Bu bölümde üretilen nano lifli yüzeylere ait analiz sonuçları incelenmiş, elde edilen veriler paylaşılmış ve tartışılmıştır.

4.1. SEM Analizleri

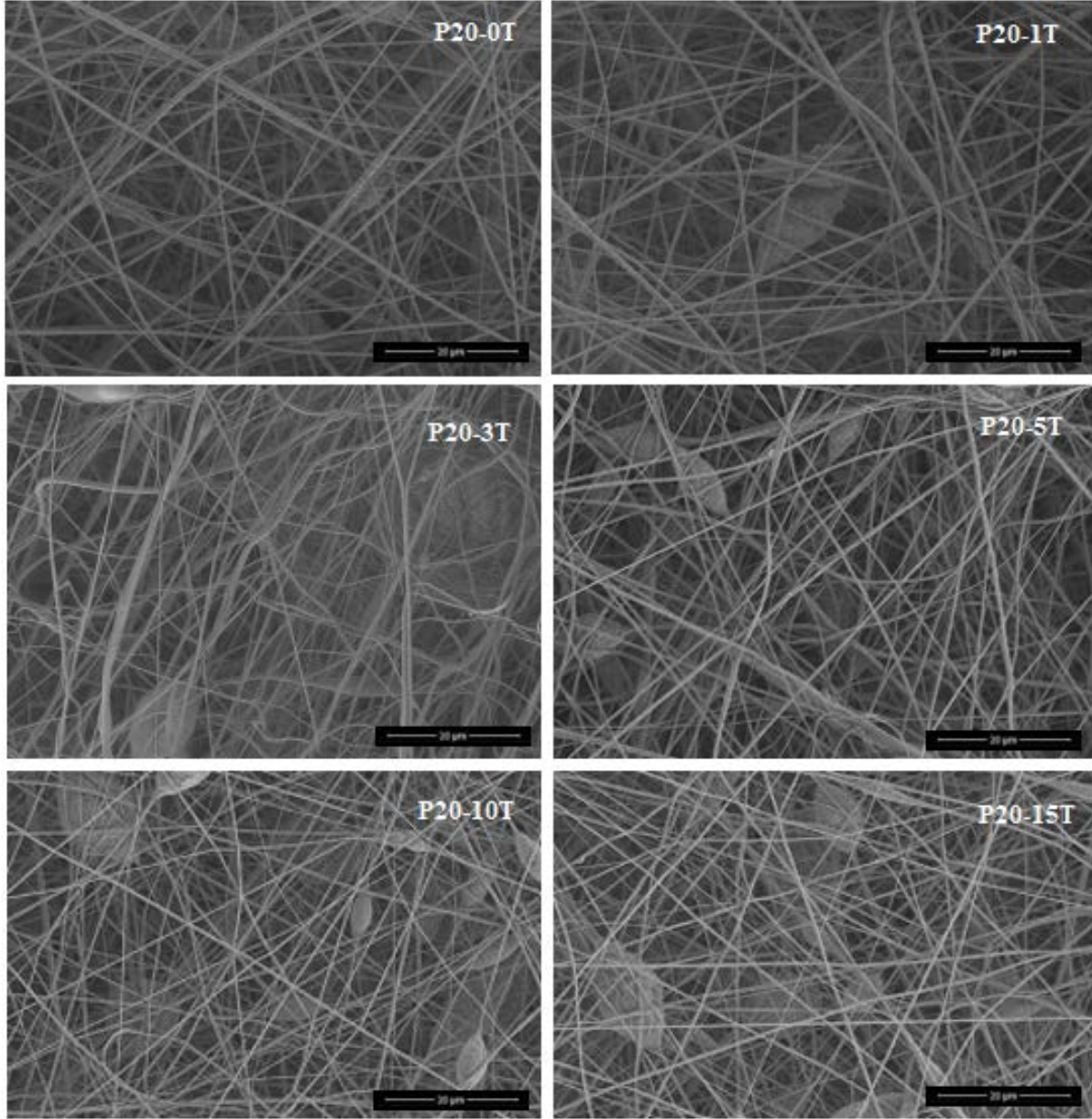
Proje kapsamında üretilen nano yüzeyler, lif oluşumunun gerçekleşip gerçekleşmediğinin tespiti ve yüzey morfolojilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu altında analiz edilmiştir. Elde edilen görüntüler Şekil 4, 5 ve 6'da verilmektedir.



Şekil 4. Ağırlıkça %15 oranında polimer içeren polimer çözeltisinden üretilen nanoliflerin taramalı electron mikroskobundaki görüntüleri

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, çözeltide kullanılan polimer miktarının genellikle %15 oranında polimer içeren numunelerde lif oluşumu neredeyse

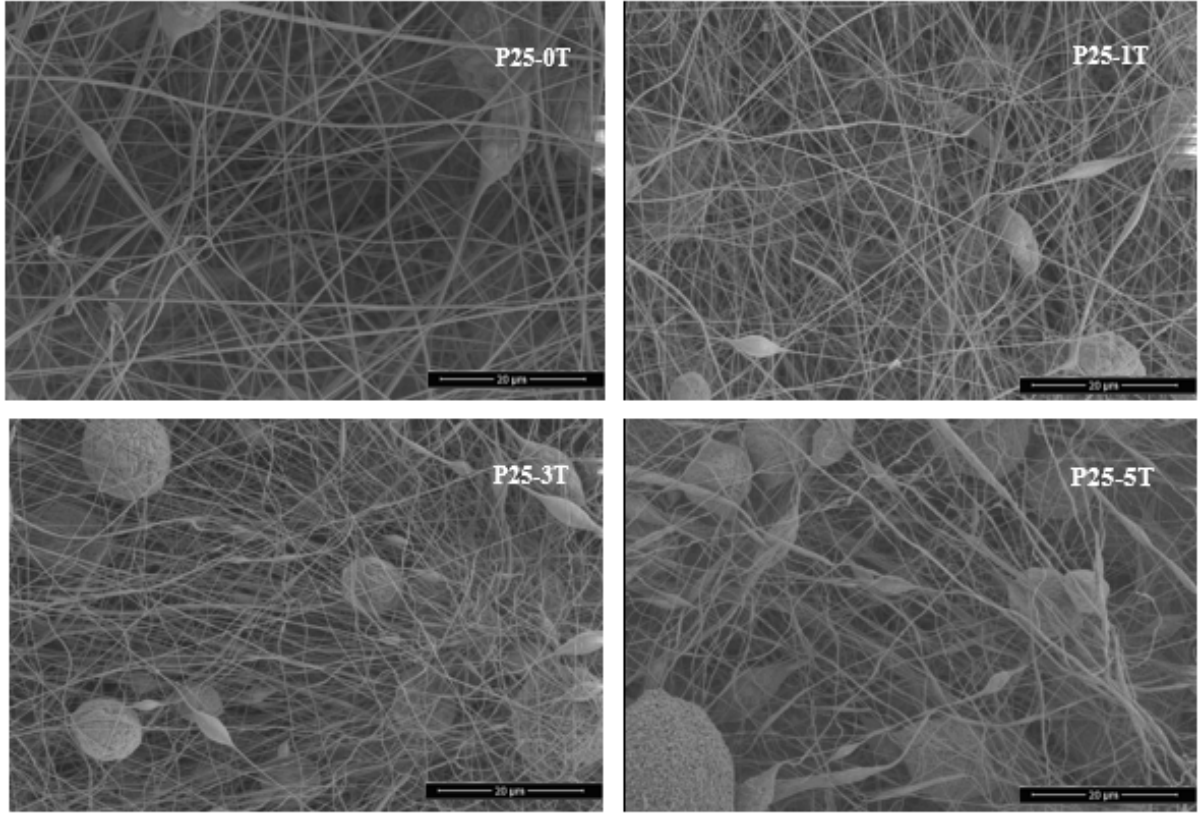
gözlemlenmemiştir. Tekrarlı yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar değişmediğinden çalışmaya, kullanılan polimer yüzdesi artırılarak devam edilmiştir.



Şekil 5. Ağırlıkça %20 oranında polimer içeren polimer çözeltisinden üretilen nanoliflerin taramalı electron mikroskobundaki görüntüleri

Proje kapsamında öngörülenden çok daha fazla üretim gerçekleştirilmiştir. Nano lif üretimi sırasında ve sonrasında en iyi sonucu %20'lik polimer çözeltilerinden elde edilen yapılarda gördüğümüzden, polimer içerisine katılan turmalin miktarını artırarak nano lifli yüzey üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda Tablo 3'te de verilen değerler çerçevesinde polimer çözeltileri hazırlanarak elektro lif çekim

ünitesinde üretimler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. Ağırlıkça %25 oranında polimer içeren polimer çözeltisinden üretilen nanoliflerin taramalı electron mikroskobundaki görüntüleri

Bu aşamada polimerin çözücü içerisinde çözünmüş olarak görüldüğü ancak gözle görülemeyecek ve iğne ucundan geçebilecek kadar küçük çözünmemiş polimer parçacıklarının kaldığı düşünülmektedir. Bu nedenle polimerin çözücü içerisinde daha hızlı ve iyi çözünmesini sağlayabilmek için sıcaklığın artırılması gerektiği düşünülmüştür. Daha yüksek sıcaklıklara çıkabilmek için de DMF ve Asetonu karıştırıp polimeri ilave etmek yerine polimeri önce DMF içerisinde 80°C'de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda çözdükten sonra çözeltinin sıcaklığını 50°C'nin altına düşmesini bekleyip Asetonu ilave ettik ve oda sıcaklığında aseton çözeltiye homojen bir şekilde karışana kadar karıştırmaya devam edilmiştir. Bu fikir, yukarıda bahsedilen ön çalışma sırasında PVDF'in %100'lük DMF içinde tamamen çözündüğünü ancak %100'lük Aseton içinde tamamen çözünmediğini fark edildiğinde ortaya çıkmıştır. Asetonun kaynama sıcaklığı 55-56°C civarında olduğundan onu çözeltiye sonra eklemek ve polimeri kaynama sıcaklığı 153°C olan DMF içerisinde yüksek sıcaklıkta çözmek, hazırladığımız polimer

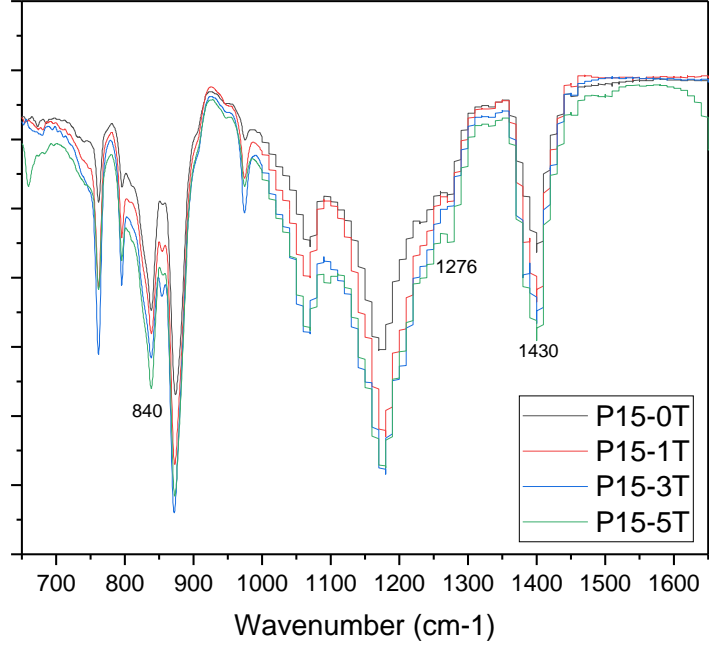
çözeltilerini elektro lif çekim ünitesinde çekerken daha sorunsuz üretimler gerçekleştirilebilmesine yardımcı olmuştur.

Elde edilen nanoliflere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, lif oluşumu ve yüzey morfolojisi bakımından en iyi sonucun %20'lik polimer içeren çözeltilerden elde edildiğini söylemek mümkündür.

4.2. FTIR Analizleri

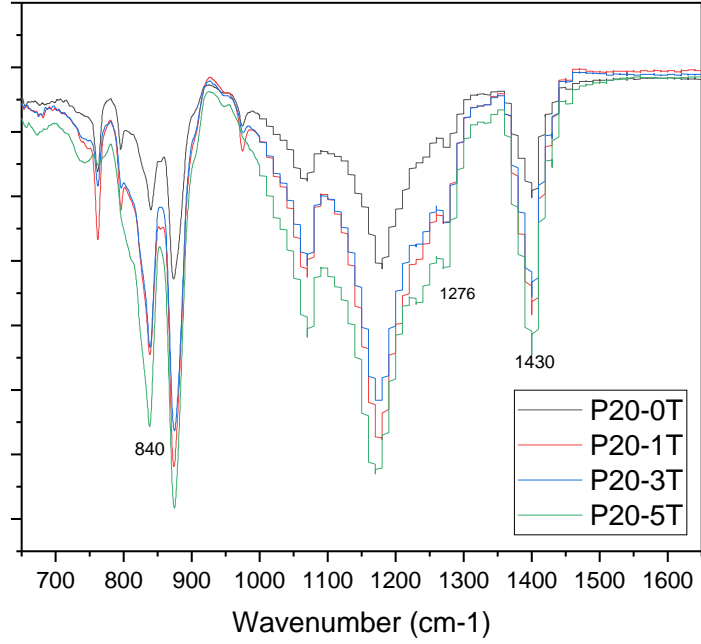
Çalışmada, TM nano partiküllerinin β -kristal yapının oluşumuna etkisini araştırmak için farklı miktarlarda TM içeren ve TM içermeyen numunelere ait FTIR spektrumları incelenmiştir. Üretilen numunelere ait karakteristik titreşim bantları $600-4,000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında analiz edilmiştir. Ancak pik oluşumunun yoğun olduğu ve bize malzeme ile ilgili yeterli bilgi sağlayabilecek olan titreşim band aralığı grafiğe aktarılmıştır. Farklı miktarlarda TM nano partikülü içeren ve nano partikül içermeyen nano yüzeylere ait parmak baskı bölgesi spektrumları Şekil 7-10'da verilmektedir.

Burada β -kristal yapıdaki artış bize malzemenin daha fazla piezoelektrik özellik gösterdiğini ifade edecektir. Spektrumlarda gördüğümüz 760 cm^{-1} , 796 cm^{-1} ve 974 cm^{-1} pikleri malzemenin α -kristal yapısını ifade etmekte olup malzemede α -kristal yapısının fazlalığı malzemenin kutupsuz yani apolar olduğunu ifade etmektedir. Bu nedenle malzemede α -kristal yapının artışı piezoelektrik özelliğin azalması şeklinde yorumlanmaktadır. Polar özellik gösteren ve malzemenin piezoelektrik özelliğini ifade eden β -, γ - ve δ - kristal fazlardan en önemlisi β -kristal faz olup malzemenin yüksek oranda β -kristal fazda bulunması, o PVDF malzemenin piezoelektrik özelliğinin iyi olduğunu ifade eder. Spektrumlardaki 840 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} ve 1430 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler β -kristal fazı, bunların dışındaki pikler ise büyük oranda γ -kristal fazı ifade etmektedir.



Şekil 7. Ağırlıkça %15 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözülden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları

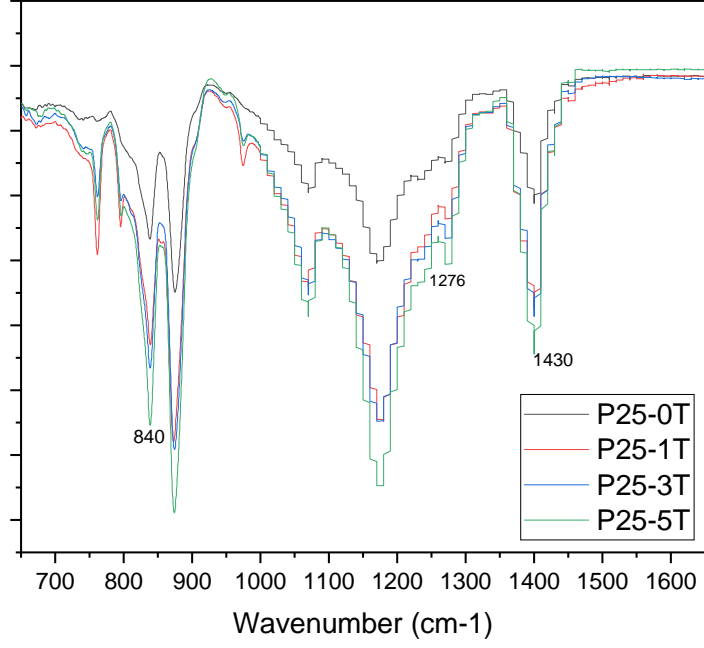
Şekil 7’de ağırlıkça %15 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözülden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları görülmekte olup (1) numaralı denklemden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda TM içermeyen polimer çözültisinden üretilen nano yapılarıdaki (P15-0T) $F(\beta)$ yani β -kristal yapı miktarı %38’den , P15-1T’de %39’a, P15-3T’de %41’ ve P15-5T’de ise % 43’e çıkmıştır. Yani ilave edilen TM miktarı arttıkça malzemenin β -kristal fazda bulunma oranında da artış meydana gelmiştir.



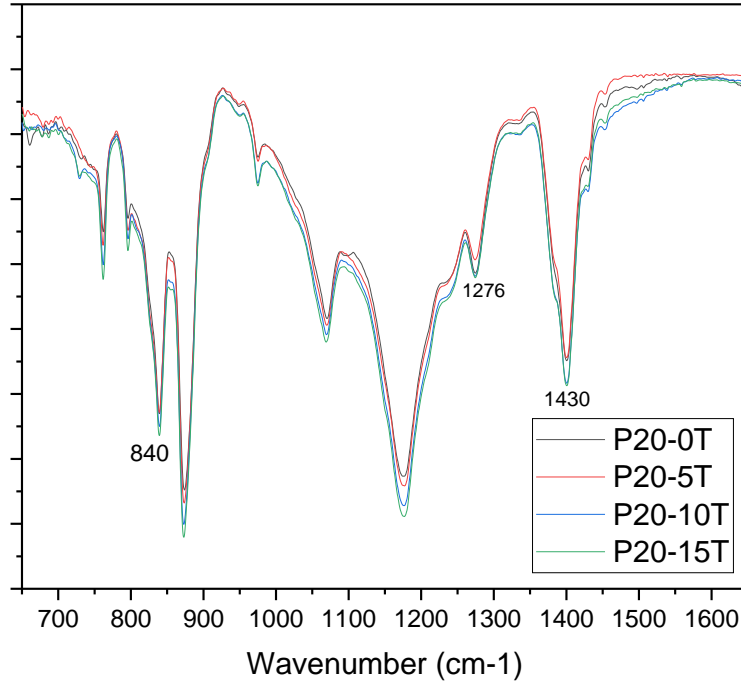
Şekil 8. Ağırlıkça %20 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözeltilerden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları

Ağırlıkça %20 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözeltilerden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçlarının verildiği Şekil 8'e ait rakamsal veriler ve (1) numaralı denklemden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda TM içermeyen polimer çözeltisinden üretilen nano yapılarıdaki (P20-0T) $F(\beta)$ yani β -kristal yapı miktarı %30'dan , P20-1T'de %35'e, P20-3T'de %37'ye ve P20-5T'de ise % 51'e çıkmıştır. Yani burada da ilave edilen TM miktarının artmasıyla birlikte malzemenin β -kristal fazda bulunma oranında da artış meydana geldiği tespit edilmiştir.

Şekil 9'da ağırlıkça %25 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözeltilerden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları görülmekte olup (1) numaralı denklemden yararlanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda TM içermeyen polimer çözeltisinden üretilen nano yapılarıdaki (P25-0T) $F(\beta)$ yani β -kristal yapı miktarı %31'den , P25-1T'de %34'e, P25-3T'de %38'e ve P25-5T'de ise % 39'a çıkmıştır. İlave edilen TM miktarındaki artışın malzemenin β -kristal fazda bulunma oranında da artışa neden olduğu burada da görülmüştür.



Şekil 9. Ağırlıkça %25 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında) içeren çözeltiden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları

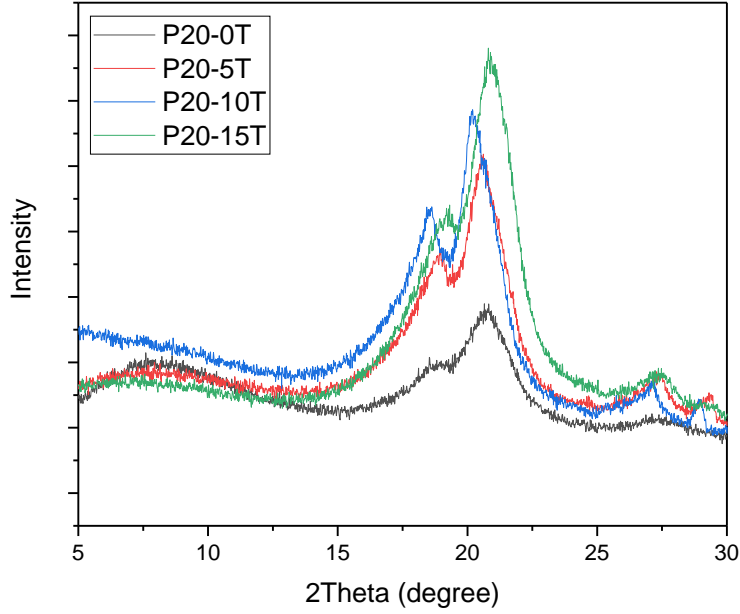


Şekil 10. Ağırlıkça %20 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 oranlarında) içeren çözeltiden çekilmiş nanolifli yüzeylere ait FTIR analiz sonuçları

Şekil 7, 8 ve 9 incelediğinde, β -kristal fazda meydana gelen en fazla artışın ağırlıkça %20 oranında polimer ve TM içeren çözeltilerden üretilen nano malzemelerde meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca SEM görüntülerine de bakıldığında %20 oranında polimer ve TM içeren nano yüzeylerdeki lifler %15 ve %25'lik numunelere kıyasla daha düzgün görüntü sergilemiştir. Bu nedenle %20'lik numune üretimine polimer çözeltilisine %10 ve %15 oranında TM eklenerek β -kristal yapıdaki artışın devam edip etmeyeceğine bakılmış ve ilgili çalışmaya ait FTIR spektrumları Şekil 10'da verilmiştir. Malzeme içerisindeki TM miktarının artışıyla β -kristal yapıdaki artış devam etmiştir. Ancak buradaki değişimin daha önceki üretimlere kıyasla daha düşük seviyede gerçekleştiğini söylemek mümkün olup yapılan hesaplamalar da bunu kanıyı desteklemiştir. FTIR sonuçlarını desteklemesi ve malzemenin kristal yapısı hakkında daha ayrıntı bilgi vermesi amacıyla FTIR sonuçları Şekil 10'da verilen numunelere XRD analizi yapılmıştır.

4.3. XRD Analizi

Üretilen nano kompozit yapılarıdaki nano partiküllerin varlığını ve beta faz kristal yapısının oluşumu doğrulamak için numunelere XRD analizi yapılmış ve sonuçlar Orijin yazılımı ile işlenmiştir. Ağırlıkça %20 polimer ve polimer içerisinde ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 oranlarında TM içeren çözeltilerden çekilmiş nano lifli yüzeylere ait XRD analiz sonuçları grafik olarak Şekil 11'de verilmiştir.



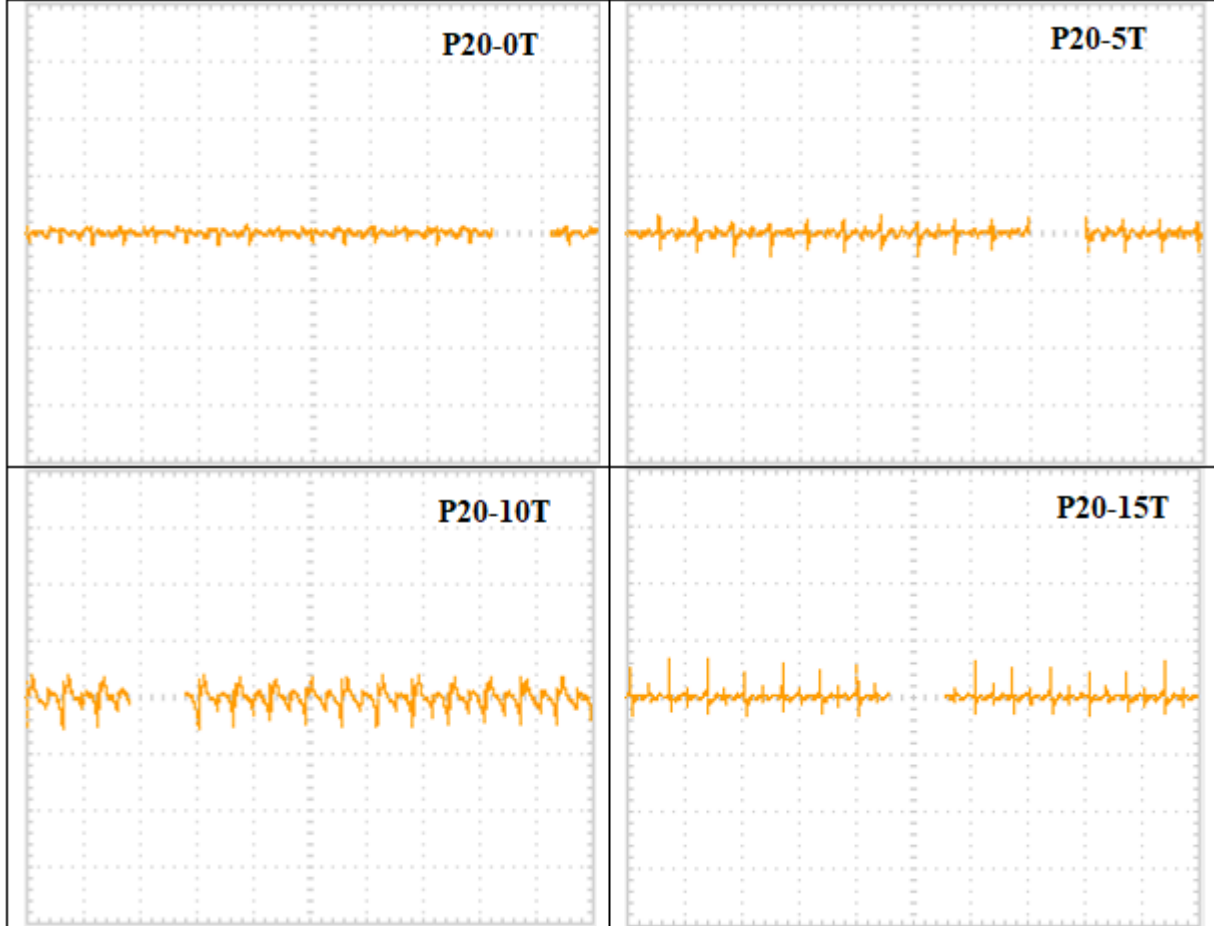
Şekil 11. Ağırlıkça %20 polimer ve TM (ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 oranlarında) içeren çözeltiden çekilmiş

Şekil 11'de verilen grafik incelendiğinde $\sim 20.5^\circ$ açısında gördüğümüz XRD tepe noktası, ürettiğimiz nano kompozit yapılarıdaki β -kristal faz oluşumunu göstermektedir. $\sim 18^\circ$ - 19° açılarında karşımıza çıkan XRD tepe noktaları ise α - ve γ -kristal faz oluşumlarını ifade etmektedir (Abdullah vd., 2014; Bafqi vd. 2015). Görüldüğü üzere malzemeye TM ilave edilmesiyle malzemenin hem apolar α -kristal yapısında hem de polar β - ve γ -kristal yapılarında artış meydana gelmiştir. Ancak malzeme içerisine ilave edilen nano kristal partiküllerin artmasıyla malzemede piezoelektrik özelliği ile 1. derece ilgili olan β -kristal faz artışı net bir şekilde görülmektedir. Böylece XRD analizi sonuçları FTIR spektrumlarını ve yapılan hesaplamaları destekler niteliktedir.

4.4. Voltaj Üretim Değerleri

Üretilen numunelere ait SEM görüntüleri ile kristal yapılarına ait FTIR spektrumları ve XRD analizleri incelendikten sonra hazırlanan numuneler yurtdışına gönderilmiş voltaj üretim kapasiteleri Bolton Üniversitesi'ndeki meslektaşlarımız tarafından incelenmiştir. Bu nedenle, voltaj üretim kapasitelerine ait gerçekleştirilen testler, SEM sonuçları diğerlerine kıyasla daha iyi olan ve nano lif oluşumunun daha düzgün gerçekleştiği tespit edilen numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 12'de, ağırlıkça %20'lik

polimer içeren çözeltilerden üretilmiş nano yüzeylere ait voltaj çıktıları verilmektedir. Üretilen nano lifli yüzeylerin voltaj üretim kapasiteleri incelendiğinde daha önce eriyikten çekim yöntemi ile mikro ve makro boyutlarda üretilmiş piezoelektrik filamentlere kıyasla voltaj üretim değerlerinin limitli olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 12. Seçilmiş numunelere ait voltaj üretim kapasiteleri

Tablo 4. Uygulanan mekanik kuvvet karşısında numunelerden alınan yanıt

Numune ID	TM/polimer oranı	Pik Voltaj Değeri (mV)	Artış oranı (%)
P20-0T	%0	40	-
P20-5T	%5	72	%90
P20-10T	%10	102	%155
P20-15T	%15	136	%240

Şekil 12 ve Tablo 4'de görüldüğü gibi malzeme içerisindeki TM miktarı arttıkça, uygulanan kuvvet karşısında malzemede tespit edilen voltaj üretimi de artmıştır. Sabit bir toplayıcı kullanıldığından üretilen malzemelerin voltaj üretimlerinde birinci derecede

etkili olan etkenlerin PVDF polimerin yapısında hali hazırda var olan β - ve γ -kristalin yapılar ile ilave edilen TM nano kristalleridir. Artan TM miktarıyla, voltaj üretiminde %240'a varan bir artış tespit edilmiştir.

Döner toplayıcı kullanımının voltaj üretim kapasitesini daha da artıracığı düşünülmektedir. Bu nedenle ileriki bir çalışma olarak hızı ayarlanabilen bir döner toplayıcının cihaza ilave edilmesiyle farklı dönme hızlarında üretilen numunelerin karakteristiklerinin incelenmesi planlanmaktadır.

5. SONUÇ

Piezoelektrik malzemeler günlük hayatımızda ateşleyicilerden mikrofonlara, ultrasonik banyolardan sonar sistemlere kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Akıllı malzeme sınıfında yer alan piezoelektrik malzemeler kristal, seramik veya polimer yapıda olabilmektedir. Son zamanlarda özellikle polimer malzemeler hafif, ucuz ve kolay şekil verilebilir olduklarından birçok alanda tercih sebebi olmaktadır. Polimerler içerisinde ise PVDF çok bilinen ve tercih edilen polimerdir. Nedeni ise günümüze kadar yapılan çalışmalarda diğer polimerlere kıyasla daha yüksek piezoelektrik özellik göstermiş olmasıdır. İşlenmemiş PVDF çok az piezoelektrik özellik gösterirken, ısı, mekanik etki ve yüksek gerilim altında piezoelektrik özelliğinin arttığı bir birini destekleyen literatür çalışmalarından bilinmektedir. TM ise kristal bir malzeme olup doğal olarak piezoelektrik özellik gösterdiği tespit edilen ancak bu amaç için çok yaygın olarak kullanılmayan bir malzemedir.

Proje kapsamında, nano boyuttaki TM partikülleri PVDF polimeri içerisine katkılındırılarak elektro lif çekim yöntemiyle başarılı bir şekilde PVDF/TM nanolifli yapılar üretilmiştir. SEM değerlendirmeleri sonucunda nano lif oluşumunun ağırlıkça %20 oranında polimer ve nano partikül içeren yapılarda daha düzgün olarak gerçekleştiği görülmüştür. β -kristalin yapıların varlığına dair yapılan FTIR analizi sonuçlarında elde edilen spektrumlar ve yapılan hesaplamalar sonucunda polimer çözeltisi içerisindeki TM miktarı arttıkça malzemenin β -kristal yapıda bulunma oranı da artmıştır. Seçilmiş numunelere uygulanan XRD analizi ile numunelerin kristal yapıları hakkında daha fazla bilgi edinilmiştir. XRD analizinden elde edilen veriler FTIR sonuçlarını destekler niteliktedir. Sabit aralıklarla malzemeye kuvvet uygulaması sağlanan döner bir cihaz sayesinde numunelerin voltaj üretim kapasiteleri osiloskop yardımıyla kayıt altına alınmıştır. Buradan elde edilen veriler de numunelerin yapılarına ilişkin yapılan analiz sonuçlarını desteklemiştir. Malzeme içerisinde kullanılan TM miktarı arttıkça üretilen numunelerden elde edilen tepe noktası voltajı da artmıştır. Bu artış %5 oranında TM içeren malzemeler için %90, %10 oranında TM içeren malzemeler için %155, %15 oranında TM içeren malzemeler için %240 olarak tespit edilmiştir.

Çalışmadan elde edilen veriler ve sonuçların bu alanda çalışan ulusal ve uluslararası araştırmacılar ile paylaşılmasının yapılacak ileriki çalışmalara yardımcı olacağı düşünölmektedir. Bunun yanında, proje çalışmaları sırasında proje grubunda yer alan herkesin konu hakkındaki deneyim ve bilgi birikimi artmış, gelecekte yapmayı planladığımız araştırmalar için yeni fikirler ortaya çıkmıştır.

6. KAYNAKLAR

Abdullah I.Y., Yahaya M., Jumali M.H.H., Shanshool H.M. (2014) Effect of annealing process on the phase formation in Poly(vinylidene fluoride) Thin Films, AIP Conference Proceedings **1614**: 147-151.

Alavijeh C.S. (2014) Energy Harvesting Using PVDF Piezoelectric Nanofabric, Toronto Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi.

Bafqi M.S.S., Bagherzadeh R., Latifi M. (2015) Fabrication of composite PVDF-ZnO nanofiber mats by electrospinning for energy scavenging application with enhanced efficiency, Journal of Polymer Research **22(130)**: 130-139.

Choi S., Jiang Z. (2006) A novel wearable sensor device with conductive fabric and PVDF film for monitoring cardiorespiratory signals, Sensors and Actuators A: Physical, **128**: 317–326.

Cozza E.S., Monticelli O., Marsano E., Cebe P. (2013) On the electrospinning of PVDF: influence of the experimental conditions on the nanofiber properties, Polym Int **62**: 41–48.

Ding Y., Zhang P., Long Z., Jiang Y., Xu F., Di W. (2008) Preparation of PVdF-based electrospun membranes and their application as separators, Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, 015005.

Hadimani R.L., Bayramol D.V., Soin N., Shah T., Qian L., Shi S., Siores E. (2013) Continuous production of piezoelectric PVDF fibre for e-textile applications, Smart Mater. Struct. **22**: 075017.

Kawai H., (1969) The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride), Japanese Journal of Applied Physics, **8(7)**: 975.

Lee C.S., Joo J., Ha S., Koh S.K. (2005) An approach to durable PVDF cantilevers with highly conducting PEDOT/PSS (DMSO) electrodes, Sensors and Actuators A: Physical, **121**: 373–381.

Mahale B., Bodas D., Gangal S.A. (2017) Study of β -phase development in spin-coated PVDF thick films, Bull. Mater. Sci **40(3)**: 1390-1394.

Morgret L.D., Pawlowski K.J., Hinkley J.A. (2005) Electrospinning of Polyvinylidene Fluoride and Polyetherimide From Mixed Solvents, NASA/TM-2005-213786.

Shahinpoor M. (2004) Artificial muscles, Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, **1**: 43–52.

Sheikh F.A., Cantu T., Macossay J., Kim H. (2011) Fabrication of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Nanofibers Containing Nickel Nanoparticles as Future Energy Server Materials, Sci Adv Mater. **3(2)**: 1-14.

Shenck N.S., Paradiso J.A. (2001) Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics, *IEEE Micro*, **21**, 30–42.

Soin N., Shah T.H., Anand S.C., Geng J., Pornwannachai W., Mandal P., Reid D., Sharma S., Hadimani R.L., Bayramol D.V., Siores E. (2014) Novel “3-D spacer” all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications, *Energy Environ. Sci.* **7**:1670-1679.

Song H. (2016) Fabrication and characterisation of electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF) nanocomposites for energy harvesting applications, *Brunel Üniversitesi Doktora Tezi*.

Toda M., Dahl J. (2007) PVDF corrugated transducer for ultrasonic ranging sensor, *Sensors and Actuators A: Physical*, **134**: 427–435.

Wang S.-H., Wan Y., Sun B., Liu L.-Z., Xu W. (2014) Mechanical and electrical properties of electrospun PVDF/MWCNT ultrafine fibers using rotating collector, *Nanoscale Research Letters*, **9**: 522.

Wang Y.R., Zhang J.M., Ren G.Y., Zhang P.H., Xu C. (2011) A flexible piezoelectric force sensor based on PVDF fabrics, *Smart Materials Structures*, **20**: 1–7.

Wiederkehr R.S., Salvadori M.C., Brugger J., Degaspero F.T., Cattani M. (2008) The gas flow rate increase obtained by an oscillating piezoelectric actuator on a micronozzle, *Sensors and Actuators A: Physical*, **144**: 154–160.

Yun J.S., Park C.K., Jeong Y.H., Cho J.H., Paik J.-H., Yoon S.H., Hwang K.-R. (2016) The Fabrication and Characterization of Piezoelectric PZT/PVDF Electrospun Nanofiber Composites, *Nanomaterials and Nanotechnology* **6(20)**: 1-5.