

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GRAFEN KATKILI NANOLİF ÜRETİMİ VE  
UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇİĞDEM YENER**

**DENİZLİ, EYLÜL - 2023**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
BİYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**GRAFEN KATKILI NANOLİF ÜRETİMİ VE  
UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇİĞDEM YENER**

**DENİZLİ, EYLÜL - 2023**

**Bu tez çalışması “TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB)” tarafından 2210-C nolu proje ve Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 2022FEBE005 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

**IĞDEM YENER**



# ÖZET

**GRAFEN KATKILI NANOLİF ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇİĞDEM YENER**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**BIYOMEDİKAL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**  
**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. CUMHUR GÖKHAN ÜNLÜ)**  
**(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. LEVENT PARALI)**  
**DENİZLİ, EYLÜL - 2023**

Son yıllarda nanomalzemelere olan ilgi oldukça artmış ve bu tür malzemelerin kullanılmasıyla üstün özelliklere sahip yapıların elde edilmesi amaçlanmıştır. Grafen sağladığı avantajlı özellikleri sayesinde nanomalzemelerin başında gelmektedir. Nanolif uygulamaları ise hem üretim yöntemi hem de kullanım kolaylığı ile pek çok uygulama alanlarında tercih edilmektedir. Bu tür malzemelerin kullanılması günümüzde pek çok alanda olmakla birlikte özellikle biyomedikal uygulamalarda mevcut birçok problemin üstesinden gelmeye yardımcı olmuştur. Günümüzde kablosuz sensörler, implante edilebilir ya da giyilebilir elektronik cihazlardaki hızlı gelişmelerle birlikte uzun ömürlü güç kaynaklarına ihtiyaç artmaktadır. Bu tez çalışmasında, vücut hareketlerini kullanarak mekanik enerjiyi elektrik enerjisine çeviren kendiliğinden enerji eldesi sağlayan piezoelektrik nanogeneratör (PENG) tasarlanmıştır. PENG yapısında piezoelektrik polimer olarak PVDF (Poliviniliden Diflorür) polimeri kullanılmış ve bu polimere Baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) nanoparçacığı ve farklı oranlarda indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkılanarak katkısız ve katkılı nanokompozit nanolifler elde edilmiştir.  $BaTiO_3$  ve rGO katkısı PENG'in piezoelektrik ve dielektrik özelliklerini geliştirmektedir. Elde edilen nanokompozit liflerin yapısal karakterizasyon ve elektriksel karakterizasyon ölçümleri yapılarak katkı oranları karşılaştırılmıştır. Ayrıca iletken elektrot olarak PANI-rGO-PVA nanolif elektrodu üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece biyomedikal alanda giyilebilir elektronik cihazlara harici güç kaynağına ihtiyaç duymadan sürekli enerji sağlamayı amaçlayan bir çalışma olarak esnek PENG tasarımı için gerekli olan malzemelerin üretim parametreleri ve özellikleri araştırılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELER:** Piezoelektrik, Grafen, Nanolif, PENG, Dielektrik, Nanokompozit, Elektrospinning

## **ABSTRACT**

**GRAPHENE DOPED NANOFIBER PRODUCTION AND ITS  
APPLICATIONS  
MSC THESIS  
ÇİĞDEM YENER  
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
BIOMEDICAL ENGINEERING  
(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. CUMHUR GÖKHAN ÜNLÜ)  
(CO-SUPERVISOR: ASSOC. PROF. LEVENT PARALI)  
DENİZLİ, SEPTEMBER 2023**

In recent years, interest in nanomaterials has increased considerably and it is aimed to obtain structures with superior properties by using such materials. Graphene is one of the leading nanomaterials thanks to its advantageous properties. Nanofiber applications are preferred in many application areas due to both their production method and ease of use. The use of such materials has helped to overcome many existing problems in many fields today, especially in biomedical applications. Nowadays, with the rapid developments in wireless sensors, and implantable or wearable electronic devices, the need for long-lasting power supplies is increasing. In this thesis study, a piezoelectric nanogenerator (PENG) that provides spontaneous energy generation by converting mechanical energy into electrical energy using body movements was designed. PVDF (Polyvinylidene Difluoride) polymer was used as the piezoelectric polymer in the PENG structure, and pure and doped nanocomposite nanofibers were obtained by adding Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) nanoparticles and reduced graphene oxide (rGO) at different rates to this polymer.  $\text{BaTiO}_3$  and rGO additive improves the piezoelectric and dielectric properties of PENG. Structural characterization and electrical characterization measurements of the obtained nanocomposite fibers were made and their contribution rates were compared. Additionally, the PANI-rGO-PVA nanofiber electrode was produced as a conductive electrode. Thus, as a study aiming to provide continuous energy to wearable electronic devices in the biomedical field without the need for an external power source, the production parameters and properties of the materials required for flexible PENG design were investigated.

**KEYWORDS:** Piezoelectric, Graphene, Nanofiber, PENG, Dielectric, Nanocomposite, Electrospinning

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1    Nanolifler.....	1
1.1.1    Polimer Nanokompozitlerin Biyomedikal Uygulama Alanları .....	2
1.1.1.1    Grafen Katkılı Polimer Nanokompozitler .....	3
1.2    Piezoelektrik Enerji Üretici (PENG) Sistemleri.....	8
1.3    Dielektrik Özellik .....	19
1.4    Piezoelektrik Malzemeler .....	20
1.4.1    Piezoelektrik Polimerler .....	23
1.4.1.1    Poliviniliden Diflorür (PVDF) .....	25
1.4.2    Elektrospinning Yöntemi ve Piezoelektrik Polimerlerin Elektrospinlenmesi .....	27
1.4.2.1    Elektrospinning Yöntemi ile Nanolif Üretim Mekanizması ...	27
1.5    PANI-rGO-PVA Nanolif İletken Elektrot Yapısı .....	33
1.6    rGO ve BaTiO <sub>3</sub> Nanoparçacık Katkılı PVDF (Nanolif) Piezoelektrik Nanokompozit (PENG) Yapı .....	34
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>37</b>
<b>3. YÖNTEM</b> .....	<b>43</b>
3.1    Katkı Malzemelerinin Üretimi .....	43
3.1.1    Modifiye Hummer's Metodu ile Grafen Oksit (GO) Üretimi .....	43
3.1.2    İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi.....	44
3.1.3    Hidrotermal Yöntem ile Baryum Titanat (BaTiO <sub>3</sub> ) Nanoparçacık Üretimi .....	45
3.1.4    Polianilin (PANI) Sentezi .....	46
3.2    Elektrospinning Yöntemi ile Nanolif Üretimi .....	47
3.2.1    Katkısız Poliviniliden diflorür (PVDF) Nanoliflerin Üretimi .....	47
3.2.2    BaTiO <sub>3</sub> Katkılı PVDF Nanoliflerin Üretimi .....	48
3.2.3    rGO ve BaTiO <sub>3</sub> Katkılı PVDF Nanoliflerin Üretimi .....	48
3.2.4    PANI-rGO-PVA Nanoliflerin Üretimi .....	49
3.3    Esnek Piezoelektrik Nanojeneratör (PENG) Yapısının Tasarlanması	50
<b>4. BULGULAR</b> .....	<b>53</b>
4.1    Yapısal Analiz .....	53
4.1.1    X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD) Analizleri .....	53
4.1.2    Raman Spektroskopisi Analizleri .....	54
4.1.3    Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizleri ..	55
4.1.4    Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri (Birinci Üretim)	58

4.1.5	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri (İkinci Üretim)	65
4.2	Elektriksel Ölçüm Analizleri	73
4.2.1	Birinci Üretim Elektriksel Ölçüm Sonuçları	73
4.2.2	İkinci Üretim Elektriksel Ölçüm Sonuçları	76
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>86</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>88</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>106</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

<b>Şekil 1.1</b> : Nanoliflerin kullanım alanları. ....	1
<b>Şekil 1.2</b> : <b>a)</b> bal peteği kafesine sıkıca bağlı $sp^2$ hibritleştirilmiş sıkıca paketlenmiş karbon atomları, <b>b)</b> Grafenin atomik yapısı (Novoselov ve diğ., 2004; Berry, 2013). ....	3
<b>Şekil 1.3</b> : Grafenin yapısı ve türevleri (Raval, 2018). ....	5
<b>Şekil 1.4</b> : GO katkılı nanolif kompozitlerin biyomedikal uygulama alanları (Grant ve diğ., 2021). ....	7
<b>Şekil 1.5</b> : Yüksek performanslı esnek piezoelektrik nanojeneratör (Hu ve diğ., 2019). ....	8
<b>Şekil 1.6</b> : Piezoelektrik nanojeneratörün <b>a)</b> çalışma prensibinin şematik diyagramı, <b>b)</b> yapısı (Wang ve Song, 2006). ....	9
<b>Şekil 1.7</b> : ZnO nanotellerinden üretilen piezoelektrik nanojeneratör yapısının şematik gösterimi ve alt tabakanın mekanik olarak bükülmesiyle oluşturulan çıkış performansı grafikleri (Yang ve diğ., 2009). ....	11
<b>Şekil 1.8</b> : Esnek bir substrat üzerinde tek bir PZT nanotel piezoelektrik nanojeneratörün tasarımı ve simülasyonu (sol) ve PZT nanoteller ile üretilmiş piezoelektrik nanojeneratörlerin çıkış performansı (sağ). (Bai ve diğ., 2012). ....	12
<b>Şekil 1.9</b> : Grafen/PVDF kompozitlerinde grafenin neden olduğu $\alpha'$ 'dan $\beta'$ 'ya faz geçişinin şematik diyagramı (Zhang ve diğ., 2022). ....	16
<b>Şekil 1.10</b> : Piezoelektrik nanojeneratör çıkış performansını iyileştirme adımları. ....	17
<b>Şekil 1.11</b> : Piezoelektrik malzemenin sırasıyla nötr, basınç altındaki ve gerilim altındaki durumlarında; <b>a)</b> Piezoelektrik etkinin şematik gösterimi, <b>b)</b> Kristal yapılarda piezoelektrik etkinin çalışma mekanizmasını gösteren şematik gösterim. ....	21
<b>Şekil 1.12</b> : <b>a)</b> PVDF, <b>b)</b> PLLA polimerlerinin piezoelektrik mekanizmalarının şematik gösterimi (Zaszczyńska ve diğ., 2020). ....	23
<b>Şekil 1.13</b> : Yarı kristalin piezoelektrik polimerin şematik gösterimi. ....	24
<b>Şekil 1.14</b> : PVDF'nin $\alpha$ , $\beta$ ve $\gamma$ fazlarının zincir yapıları (Shepelin ve diğ., 2019). ....	25
<b>Şekil 1.15</b> : Elektrospinning yönteminin şematik gösterimi. ....	27
<b>Şekil 1.16</b> : Giyilebilir elektronikler olarak esnek piezoelektrik cihazların çeşitli biyomedikal uygulamaları ( Wang ve diğ., 2023). ....	35
<b>Şekil 1.17</b> : Oluşturulan nanokompozit yapının şematik gösterimi. ....	36
<b>Şekil 2.1</b> : 2006'dan bu yana yüksek çıkışlı piezoelektrik nanojeneratörlerin geliştirilmesi (Zhu ve diğ., 2012; Park ve diğ., 2012; Lim ve diğ., 2017; Alluri ve diğ., 2017). ....	37
<b>Şekil 2.2</b> : Kalp, akciğer ve diyafram hareketlerinden konformal piezoelektrik enerji toplama ve depolama. ....	39
<b>Şekil 2.3</b> : <b>a)</b> PZT kondansatör yığınları Si gofreti üzerinde üretimi ve PI ile kapsüllenmesi, <b>b)</b> Esnek alt tabaka üzerinde üretilen ara bağlantı ve kapsülleme, <b>c)</b> Esnek ACF kablusuyla bağlı cihaz, <b>d)</b> Cihazın elektrik bağlantı şeması. ....	40

<b>Şekil 2.4 :</b>	<b>a)</b> Esnek PMN-PT piezoelektrik enerji toplayıcının üretim sürecinin ve biyomedikal uygulamasının şematik gösterimi, <b>b)</b> PET substrat üzerindeki PMN-PT ince filmin kesitsel SEM görüntüsü, <b>c)</b> Bir PET substrat üzerinde esnek PMN-PT ince film enerji toplayıcının fotoğrafı (Hwang ve diğ., 2014).....	41
<b>Şekil 2.5 :</b>	<b>a)</b> Piezoelektrik üreticinin lateks tüpün etrafına sarılı şematik gösterimi, <b>b)</b> PG'nin kesitsel SEM görüntüleri, <b>c)</b> PG'nin fotoğrafı.....	42
<b>Şekil 3.1 :</b>	Hummers yöntemi ile grafen oksit üretim aşamaları. ....	44
<b>Şekil 3.2 :</b>	GO ve rGO üretim sürecinin ve kimyasal yapısının şematik gösterimi (Ghulam ve diğ., 2022). ....	44
<b>Şekil 3.3 :</b>	<b>a)</b> Hidrotermal reaktör içerisinde BaTiO <sub>3</sub> nanoparçacığının üretimi, <b>b)</b> Tüm işlemler sonucunda elde edilen toz BaTiO <sub>3</sub> nanoparçacığının görüntüsü.....	46
<b>Şekil 3.4 :</b>	PANI polimerinin iletkenliğinin ölçülmesi. ....	46
<b>Şekil 3.5 :</b>	<b>a)</b> FYTRONIX markalı Elektrospinning cihazı, <b>b)</b> Nanoliflerin toplayıcı üzerinde birikmesi, <b>c)</b> Alüminyum folyo üzerine kaplanan nanoliflerin resmi. ....	47
<b>Şekil 3.6 :</b>	PANI-rGO-PVA solüsyonu.....	50
<b>Şekil 3.7 :</b>	<b>a)</b> Oluşturulan PENG yapısının şematik gösterimi, <b>b)</b> Elektriksel ölçüm için hazırlanan PENG yapısı, <b>c)</b> Tasarlanan PENG'in resmi.....	52
<b>Şekil 4.1 :</b>	<b>a)</b> GO ve rGO'ya, <b>b)</b> BaTiO <sub>3</sub> nanoparçacığına ait XRD grafiği. ....	53
<b>Şekil 4.2 :</b>	GO ve rGO'ya ait Raman spektrum grafiği. ....	54
<b>Şekil 4.3 :</b>	<b>a)</b> İlk üretimde elde edilen katkılı ve katkısız PVDF nanoliflerine ait faz oluşumlarını gösteren FT-IR spektrumu, <b>b)</b> İkinci üretimde elde edilen katkılı ve katkısız PVDF nanoliflerine ait faz oluşumlarını gösteren FT-IR spektrumu <b>c)</b> PVDF tozuna ait FT-IR spektrumunun literatür örneği (Fuh ve diğ., 2017). ....	57
<b>Şekil 4.4 :</b>	S-1 kodlu nanoliflerine ait <b>a)</b> SEM görüntüsü, <b>b)</b> cross section görüntüsü, <b>c)</b> elementel analiz grafikleri ve değerleri.....	59
<b>Şekil 4.5 :</b>	S-2 kodlu nanoliflerine ait <b>a)</b> SEM görüntüsü, <b>b)</b> cross section görüntüsü, <b>c)</b> elementel analiz grafikleri ve değerleri.....	60
<b>Şekil 4.6 :</b>	S-3 kodlu nanoliflerine ait <b>a)</b> SEM görüntüsü, <b>b)</b> cross section görüntüsü, <b>c)</b> elementel analiz grafikleri ve değerleri.....	61
<b>Şekil 4.7 :</b>	S-4 kodlu nanoliflerine ait <b>a)</b> SEM görüntüsü, <b>b)</b> cross section görüntüsü.....	62
<b>Şekil 4.8 :</b>	S-5 kodlu nanoliflerine ait <b>a)</b> SEM görüntüsü, <b>b)</b> cross section görüntüsü.....	63
<b>Şekil 4.9 :</b>	S-6 kodlu nanoliflerine ait <b>a)</b> SEM görüntüsü, <b>b)</b> cross section görüntüsü.....	64
<b>Şekil 4.10 :</b>	S-7 kodlu nanoliflerine ait <b>a)</b> SEM görüntüsü, <b>b)</b> cross section görüntüsü.....	64
<b>Şekil 4.11 :</b>	S-1 kodlu nanoliflerine ait <b>a-b)</b> farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüsü, <b>c)</b> cross section görüntüsü. ....	66
<b>Şekil 4.12 :</b>	S-2 kodlu nanoliflerine ait <b>a-b)</b> farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüsü, <b>c)</b> cross section görüntüsü. ....	67
<b>Şekil 4.13 :</b>	S-3 kodlu nanoliflerine ait <b>a-b)</b> farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüsü, <b>c)</b> cross section görüntüsü. ....	68
<b>Şekil 4.14 :</b>	S-4 kodlu nanoliflerine ait <b>a-b)</b> farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüsü, <b>c)</b> cross section görüntüsü. ....	69

<b>Şekil 4.15</b> : S-5 kodlu nanoliflerine ait <b>a-b)</b> farklı büyütmelede SEM görüntüsü, c) cross section görüntüsü. ....	70
<b>Şekil 4.16</b> : S-6 kodlu nanoliflerine ait <b>a-b)</b> farklı büyütmelede SEM görüntüsü, c) cross section görüntüsü. ....	71
<b>Şekil 4.17</b> : S-7 kodlu nanoliflerine ait <b>a-b)</b> farklı büyütmelede SEM görüntüsü, c) cross section görüntüsü. ....	72
<b>Şekil 4.18</b> : PENG'lere ait; <b>a)</b> dielektrik sabiti, <b>b)</b> dielektrik kaybı ve <b>c)</b> kayıp tanjant grafikleri. ....	74
<b>Şekil 4.19</b> : Nanogeneratörlerin değişen titreşim frekanslarına göre voltaj grafiği. ....	75
<b>Şekil 4.20</b> : PENG'lere ait; <b>a)</b> dielektrik sabiti, <b>b)</b> dielektrik kaybı ve <b>c)</b> kayıp tanjant grafikleri. ....	78
<b>Şekil 4.21</b> : Piezoelektrik enerji harvesting sistemi.....	79
<b>Şekil 4.22</b> : Bilgisayar destekli olarak ölçülen <b>a)</b> S-1, <b>b)</b> S-2, <b>c)</b> S-3, <b>d)</b> S-4, <b>e)</b> S-5, <b>f)</b> S-6, <b>g)</b> S-7 sensörlerine ait voltaj grafikleri. ....	83
<b>Şekil 4.23</b> : Her bir sensöre ait tespit edilen en yüksek voltaj verdiği rezonans frekanslarının (mekanik titreşim frekansları) karşısında üretilen voltaj değerleri.....	84

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1 :</b> BaTiO <sub>3</sub> piezoelektrik malzemeye dayalı katkılı piezoelektrik jeneratörün çıkış performansı.....	15
<b>Tablo 3.1 :</b> 7 adet sensörün kodlandırılması. ....	49
<b>Tablo 4.1:</b> Nanogeneratörlerin değişen titreşim frekanslarına göre voltaj (mV) değerleri.....	76
<b>Tablo 4.2:</b> PVA-PANI-rGO ve Al elektrotlarına ait iletkenlik değerleri.....	85



## SEMBOL LİSTESİ

<b>GO</b>	:	Grafen Oksit
<b>rGO</b>	:	İndirgenmiş Grafen Oksit
<b>C</b>	:	Karbon
<b>O</b>	:	Oksijen
<b>PENG</b>	:	Piezoelektrik Nanogeneratör
<b>ZnO</b>	:	Çinko oksit
<b>V</b>	:	Volt
<b>mV</b>	:	Mili volt
<b>pA</b>	:	Piko amper
<b>µm</b>	:	Mikro metre
<b>PZT</b>	:	Kurşun Zirkonyum Titanat
<b>nA</b>	:	Nano amper
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	:	Baryum Titanat
<b>BT</b>	:	Baryum Titanat
<b>KNN</b>	:	Sodyum Potasyum Niyobat
<b>BTO</b>	:	Bizmut Titanat
<b>BNT</b>	:	Sodyum Potasyum Bizmut Titanat
<b>PVDF</b>	:	Poliviniliden Diflorür
<b>P(VDF-TrFE)</b>	:	Poliviniliden diflorür -trifluoroetilen
<b>GaN</b>	:	Galyum Nitrür
<b>InN</b>	:	İndiyum Nitrür
<b>ZnSnO<sub>3</sub></b>	:	Çinko Stanat
<b>Fe</b>	:	Demir
<b>Ag</b>	:	Gümüş
<b>Li</b>	:	Lityum
<b>µA</b>	:	Mikroamper
<b>CNT</b>	:	Karbon Nanotüp
<b>mW</b>	:	Miliwatt
<b>W</b>	:	Watt
<b>PET</b>	:	Polietilen Tereftalat
<b>PDMS</b>	:	Polidimetilsiloksan
<b>ε*</b>	:	Karmaşık Geçirgenlik
<b>ε'</b>	:	Dielektrik Sabiti
<b>ε''</b>	:	Dielektrik Kayıp
<b>ε<sub>0</sub></b>	:	Boşluğun Dielektrik Sabiti
<b>W</b>	:	Açısal Frekans
<b>K<sub>DC</sub></b>	:	DC İletkenliği
<b>D</b>	:	Dielektrik Kayıp Tanjant
<b>C</b>	:	Kapasitans
<b>d</b>	:	Kalınlık
<b>A</b>	:	Yüzey Alanı
<b>LiNbO<sub>3</sub></b>	:	Lityum Niyobat
<b>PMN-PT</b>	:	Kurşun Magnezyum Niyobat- Kurşun Titanat
<b>PZN-PT</b>	:	Kurşun Çinko Niyobat-Kurşun Titanat
<b>d<sub>33</sub></b>	:	Piezoelektrik Katsayısı

<b>g<sup>33</sup></b>	:	Voltaj Katsayısı
<b>PLLA</b>	:	Poly-L-Laktik Asit
<b>LIB</b>	:	Lityum İyon Piller
<b>α</b>	:	Alfa
<b>β</b>	:	Beta
<b>γ</b>	:	Gama
<b>nm</b>	:	Nanometre
<b>rpm</b>	:	Dakikadaki Devir Sayısı
<b>DMAc</b>	:	Dimetilasetamid
<b>DMSO</b>	:	Dimetil sülfoksit
<b>DMF</b>	:	Dimetilformamid
<b>NMP</b>	:	N-metil-2-Pirolidon
<b>PANI</b>	:	Polianilin
<b>PVA</b>	:	Polivinil Alkol
<b>F</b>	:	Farad
<b>rPANIGO</b>	:	PANI ile Fonksiyonelleştirilmiş İndirgenmiş Grafen Oksit
<b>Si</b>	:	Silisyum
<b>Ni</b>	:	Nikel
<b>NG</b>	:	Nanojeneratör
<b>Hz</b>	:	Hertz
<b>μJ</b>	:	Mikro joule
<b>cm<sup>3</sup></b>	:	Santimetre küp
<b>mmHg</b>	:	Milimetre civa
<b>μF</b>	:	Mikro Farad
<b>nW</b>	:	Nano watt
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	:	Sodyum Nitrat
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	:	Sülfürik Asit
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	:	Potasyum Permanganat
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	:	Hidrojen Peroksit
<b>PH</b>	:	Asit-Baz Ölçü Birimi
<b>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O</b>	:	Hidrazin Hidrat
<b>Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O</b>	:	Baryum Hidroksit Oktahidrat
<b>TiO<sub>2</sub></b>	:	Titanyum Dioksit
<b>KOH</b>	:	Potasyum Hidroksit
<b>M</b>	:	Molar
<b>HCl</b>	:	Hidroklorik Asit
<b>APS</b>	:	Amonyum Persülfat
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N</b>	:	Asetonitril
<b>kV</b>	:	Kilo volt
<b>XRD</b>	:	X Işını Difraksiyon Spektroskopisi
<b>FT-IR</b>	:	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
<b>SEM</b>	:	Taramalı Elektron Mikroskopu
<b>θ</b>	:	Bragg Kırınım Açısı
<b>λ</b>	:	X- Işını Dalga boyu
<b>FWHM</b>	:	Yarı Maksimumdaki Tam Genişlik Değeri
<b>F</b>	:	Flor
<b>tanδ</b>	:	Dielektrik Kayıp Tanjant

## ÖNSÖZ

Tüm akademik hayatım boyunca beni her anlamda yetiştiren, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, desteğini ve yardımlarını esirgemeyen ve her zaman kendisini örnek aldığım ve alacağım çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Cumhur Gökhan ÜNLÜ'ye sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Kendisiyle çalışmaktan ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyuyorum.

Tez sürecimde, göstermiş olduğu büyük ilgisi ve çalışma disipliniyle bana bilgi birikimini aktaran birlikte çalışma yaptığımız sayın hocam Doç. Dr. Levent PARALI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez sürecim boyunca tüm sorularımı sabırla cevaplayan ve laboratuvar imkanlarını sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Şükrü Gökhan ELÇİ hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Elektriksel ön ölçümlerim için laboratuvar cihazlarını kullanmam konusunda destek veren sayın hocam Prof. Dr. Sevilay ÇETİN ve yüksek lisans öğrencilerine teşekkür ederim.

Bana laboratuvarlarında çalışma imkânı sağlayan, malzeme temininde destek veren ve bilgi birikimlerini benimle paylaşan sayın hocalarım Arş. Gör. Dr. Atilla Eren MAMUK ve Arş. Gör. Dr. Çağdaş KOÇAK hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarımı yürüttüğüm Biyo-Nano Malzeme Laboratuvarı'nda uzun süredir beraber çalıştığım ekip arkadaşlarım Arş. Gör. Hatice Dilay Yazıcı, Arş. Gör. Fatma Betül KÖŞKER, Gizem BOZKURT, Aleyna AKÇAY TATAROĞLU, Elif GÖKOĞLAN ve Hatice Nur KOYUN'a bu süreçteki destek ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Ayrıca hem çalışma arkadaşım hem de yakın arkadaşım olan her zaman yanımda varlığını hissettiğim canım dostum Sinem ÇİÇEK'E teşekkür ederim.

Eğitim hayatım ve tez çalışmalarım boyunca maddi ve manevi her konuda bana destek veren, her koşulda yanımda olan, varlıklarına şükrettiğim anneme, babama, kardeşime ve beni kendi çocuklarından ayırmayan tüm eğitim hayatım boyunca desteğini esirgemeyen halama ve tüm aileme bana kendimi şanslı hissettirdikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

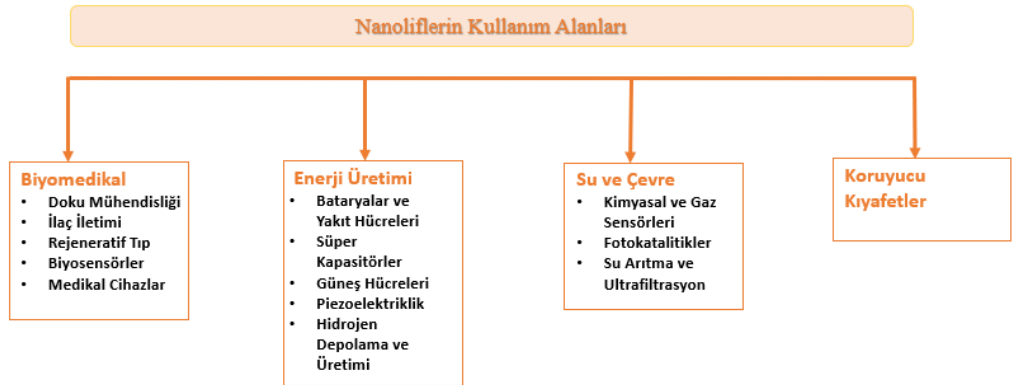
Bu tez çalışmam boyunca "TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB)" tarafından 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında tezimin desteklenmesi ile katkıda bulunan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (2022FEBE005) teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Nanolifler

Nanoteknolojinin gelişmesi ile, yeni nesil malzemelerden biri haline gelmiş olan nanolifler genellikle çapı 1 mikronun altındaki lifler olarak tanımlanmaktadır. Küçük boyutları sayesinde daha yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler ve çok iyi mekanik performans gösterirler. Nanoliflerin kontrol edilebilir gözenekli yapıları ve geniş yüzey alanına sahip yapılar oluşturmaları, fonksiyonel grupları, iyonları ve çok çeşitli nano seviyedeki partikülleri tutma veya yayma kapasitelerinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Bu malzemelerin üretimlerinde kolay işlenebilirlik ve entegrasyonu açısından polimerler kullanılmaktadır. Böylece polimer ile hazırlanan polimerik çözeltilerden lifli yapılar üretmek için en uygun yöntem Elektrospinning yöntemidir.



Şekil 1.1 : Nanoliflerin kullanım alanları.

Nanoliflerin benzersiz özellikleri, onu havacılık, kapasitörler, transistörler, ilaç iletimi, doku mühendisliği, enerji depolama, yakıt hücreleri, bilgi teknolojisi (Sayed, 2011) gibi çeşitli alanlarda kullanılmak üzere umut verici malzemeler haline getirmektedir (Şekil 1.1). Özellikle son yıllarda nanoliflerin biyomedikal alanındaki uygulamaları üzerine ilgi oldukça artmış ve araştırmalar yapılmıştır. Nanolifler, doku mühendisliği için gerekli olan doğal hücresel ortamı taklit edebilen malzemeler olduğundan pek çok biyopolimer kullanılarak elde edilen nanoliflerin doku iskelesi

olarak kullanılmasının uygun olduğu görülmüş ve avantajları kanıtlanmıştır (Zhao ve diğ., 2004). Bu sayede biyomedikal alanda biyoyumlu polimerlerden elde edilen nanolifler hem ilaç iletiminde hem de doku mühendisliğinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elde edilen bu nanoliflerin farklı nanomalzemelerle katkılanmasıyla özellikleri geliştirilmiş kompozit yapılar elde edilmiş ve böylece kullanım alanları da genişlemiştir.

### **1.1.1 Polimer Nanokompozitlerin Biyomedikal Uygulama Alanları**

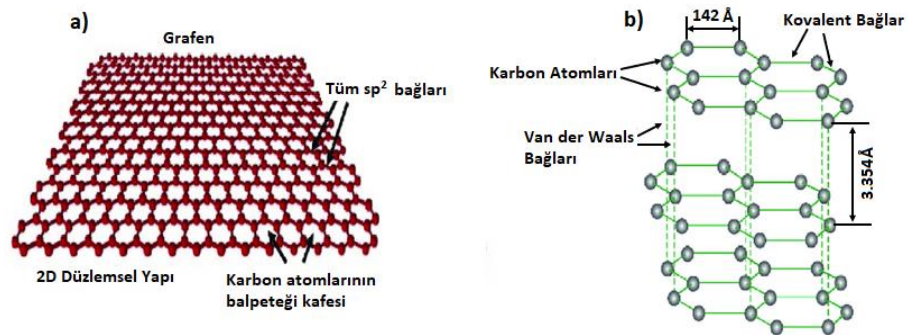
Polimerik biyomalzemeler (biyopolimerler), tıbbi cihazların yüzey modifikasyonu, biyoyumluluk ve doku-implant ilişkilerini geliştirmek için biyomedikal alanda oldukça önem arz etmektedir. Biyopolimerlerden elde edilen nanolifler, tıbbi cihazlar ya da implantların biyolojik ve mekanik özelliklerini kullanacak şekilde tasarlanabilmekte ve çeşitli biyoyumlu nano katkı malzemeleri ile nanokompozit oluşturarak geliştirilebilmektedirler.

Biyoyumlu polimer kompozitlerin biyomedikal alanda doku mühendisliği uygulamalarından ilaç iletim sistemlerine kadar yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra biyomedikal cihazların pratik şekilde kullanımında kilit rol oynayan polimer kompozit kaplamalarda da kullanımı oldukça fazladır. Kaplamaların elde edilmesiyle cihazların hem biyoyumluluğu önemli ölçüde iyileştirilebilmekte hem de biyofonksiyonları çoğaltılabilmektedir. Böylece mevcut biyomedikal cihazlar, kaplamaların yardımıyla klinik gereksinimleri daha iyi karşılayabilmektedir (Li ve diğ., 2021). Kalça, diz implantları veya stentler gibi uzun süreli kullanılan aletler ve katater gibi implante edilmeyenler de dahil olmak üzere biyomedikal cihazların daha kullanışlı hale getirilmesinde yüzey modifikasyonu önemli hale gelmektedir. Fakat sadece polimer içeren kaplamalar bazı dezavantajlara sahip olduğundan tek başlarına yeterli değildir. Örneğin polimerler esnek bir yapıya sahip olsa da mekanik dayanım ve kimyasal kararlılıklarının olmaması kullanımlarını sınırlamaktadır. Böylece bu tür sınırlamaların üstesinden gelmek için polimer matrislere metal ve metal oksit bazlı nanoparçacıklar, karbon nanomalzemeler (karbon nanotüp, fulleren, grafen, grafen oksit vb.) ve seramik malzemeler katkılanarak üstün özelliklere sahip nanokompozit yapılar oluşturulmaktadır.

### 1.1.1.1 Grafen Katkılı Polimer Nanokompozitler

Polimer nanoliflerin iletkenlik, termal, mekanik gibi özelliklerinin iyileştirilmesi (Wahab ve diğ., 2016) ve gelişmiş performans sergilemeleri için son on yılda çeşitli karbonlu nanopartiküller arasında olağanüstü özelliklerinden dolayı en çok çalışılan nanomalzemelerden biri olan grafen ve türevleri nano katkı malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Grafen, gelişmiş mekanik ve elektronik özellikleri nedeniyle polimer matrisindeki mekanik ve geçiş özelliklerini taşımak için kullanılmaktadır.

Grafen,  $sp^2$  hibridize karbon atomlarının bir bal peteği şeklinde düzenlendiği altıgen kafes yapısına sahip iki boyutlu tek atom kalınlığında (Şekil 1.2) bir nanomalzemedir (Çelik, 2015) ve diğer tüm boyutlara sahip grafitik malzemelerin temel bir yapı taşıdır (Geim ve Novoselov, 2007). 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından keşfedilmesi üzerine, grafen üzerindeki çığır açan çalışmaları sayesinde 2010 yılında bu iki bilim insanına Nobel Fizik Ödülü'nü kazandırmıştır. Tek bir atomik grafit tabakası olan grafen, çok ince ve hafif olmasının yanında şimdiye kadar keşfedilen en güçlü malzeme olup çelikten 200 kat daha güçlüdür. Young modülü yaklaşık 1 TPa (Lee ve diğ., 2008) olduğundan elastik ve esnek bir yapıya sahiptir. Ayrıca  $\sim(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$  ile  $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3$  W/mK aralığında üstün termal iletkenlik özelliğine sahip olduğu da bildirilmiştir (Balandin ve diğ., 2008). Grafen geniş bir yüzey alanına ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sahip olması sebebiyle daha fazla yükün emilimini veya bağlanmasını sağlamaktadır. Grafenin bir diğer en önemli özelliği ise  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'lik elektron hareketliliğe nedeniyle yüksek elektriksel özelliğe sahip olmasıdır (Chen ve diğ., 2008; Dürkop ve diğ., 2004).

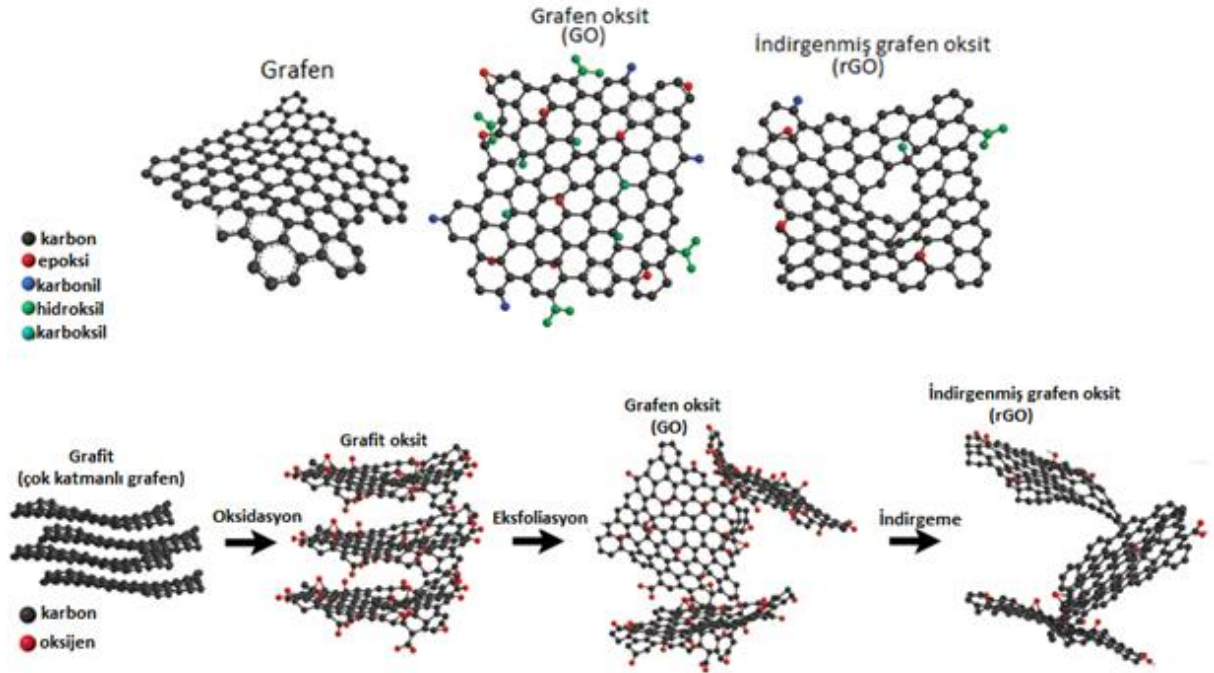


Şekil 1.2 : a) bal peteği kafesine sıkıca bağlı  $sp^2$  hibritleştirilmiş sıkıca paketlenmiş karbon atomları, b) Grafenin atomik yapısı (Novoselov ve diğ., 2004; Berry, 2013).

Grafen, güçlü  $\pi$  ve  $\sigma$  bağları nedeniyle benzersiz özelliklere sahip olsa da bu bağlar aynı zamanda yaygın organik çözücülerde zayıf reaktiviteye ve düşük çözünürlüğe yol açmaktadır. Bu nedenle grafenin çeşitli polimer matrislere dahil edilmesi oldukça zordur. Grafen-polimer kompozitler veya grafen bazlı hibrit malzemeler hazırlamak için grafenin polimer matrislerde kararlı bir şekilde dağılımı gerekmektedir. Böylece grafitin oksidasyonu ile elde edilen ve grafenin türevi olan grafen oksit (GO), yapısındaki epoksi, karboksil veya hidroksil gibi oksijen fonksiyonel grupları sayesinde birçok polimer ve organik çözücülerde dağılımını kolaylaştırarak bu tür sorunların çözümünde etkili olmuştur. Bunun sonucunda grafen yüzeyinin fonksiyonel gruplar ile işlevselleştirilmesi, polimer ve diğer matrislerin işlevsel grupları ile etkileşimini belirlemede en önemli faktördür (Wahab ve diğ., 2016). Ayrıca GO'nun  $sp^3$  hibridizasyonunun daha fazla miktarda serbest bağa katkıda bulunması sonucu reaktivite artmaktadır (Peschel, 2011). Grafitin oksitlenmesiyle elde edilen GO'nun üretiminde ise Brodie, Staudenmaier ve Hummers yöntemleri (Şekil 1.3) en eski yöntemler olup Modifiye Hummers yönteminin literatürdeki birçok çalışmada yaygın olarak kullanıldığı görülmüştür (Li ve diğ., 2010; Fazal ve Fancey, 2008).

GO'daki karbon ve oksijen bağlarının (C-O) kovalent yapısı, grafenin  $sp^2$  konjugasyonunu bozduğundan GO yalıtkan bir hale gelir (Wahab ve diğ., 2016). Fakat grafen oksitin yapısındaki oksijen içeren grupların çıkarılmasıyla iletkenlik geri kazandırılabilir. Elektriksel iletkenlik,  $\pi$ -bağının yeniden oluşmasıyla kazandırılabilir.  $\pi$ -bağının oluşumu ve konjuge yapının yeniden düzenlenmesi, GO'daki 2/1 oranındaki C/O oranının 6/1 oranına düşürülmesiyle elde edilmektedir. GO, yapısında bol oksijen içerdiğinden kolayca değiştirilebilir ve böylece oksidasyon kontrolü ile bağlar yoluyla sıfır bant boşluklu grafen elde edilebilme olasılığı da dahil olmak üzere ayarlanabilir elektriksel özellikler sağlayabilmektedir. Tüm bunlar sonucunda GO yapısından oksijen içeren grupların çıkarılmasıyla iletken grafen benzeri tabakalara indirgenmesi sonucu rGO elde edilmektedir. GO'nun indirgenmesi,  $sp^3$ 'ün  $sp^2$  karbona dönüştürülmesini içeren ve sonucunda önemli elektriksel özellikleri kazandıran bir işlemdir (Wahab ve diğ., 2016). Böylece grafene kıyasla polimer matrisler ile kolay etkileşimi/entegrasyonu sonucu GO öncü bir malzeme

olup, indirgenmesi sonucu elde edilen rGO ise iletkenlik özellik kazandırmak adına polimer çözeltilerde yaygın olarak kullanılmış ve grafen türevi her iki nanomalzeme de polimerik elektrospun nanoliflere katkılanmasının ardından gelişmiş özellik sergilemeleri nedeniyle araştırmalarda ilgi odağı haline gelmiştir.



Şekil 1.3 : Grafenin yapısı ve türevleri (Raval, 2018).

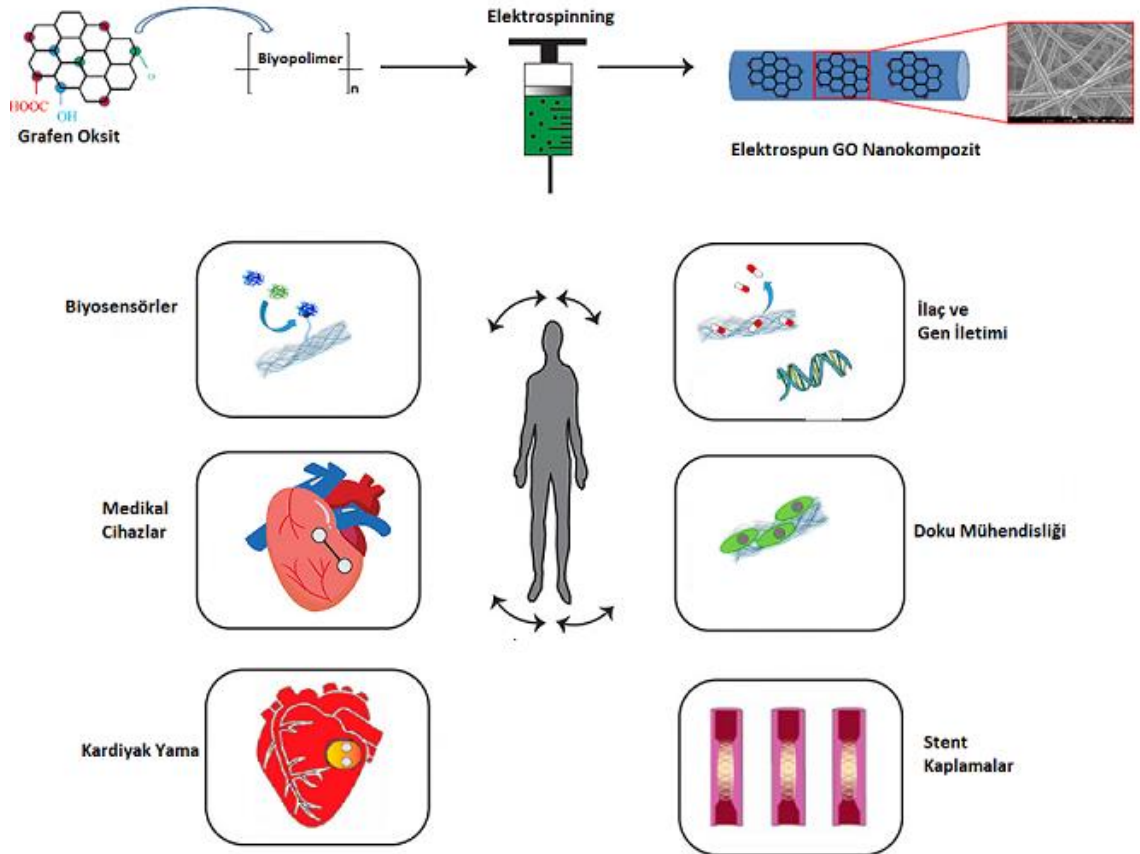
Biyoalgılama ve biyomedikal uygulamalar için antibakteriyel grafen tabanlı polimer nanokompozit yapılarda grafen oksit kullanımı büyük bir potansiyele sahiptir. Biyomedikal uygulamalarda tıbbi ekipman ve biyolojik malzemelerde kullanılmak üzere biyopolimer matrislere genellikle GO'nun katkılanması, yapısındaki fonksiyonel grupların varlığından dolayı hidrofiliği artırarak kolay şekilde arayüz etkileşimini sağlamasından kaynaklanmaktadır (Gedler ve diğ., 2012; Zhang ve diğ., 2012). GO'nun hidrofilik yapısı, onu doku mühendisliği uygulamaları için uygun nanomalzeme olduğunu göstermektedir. Buna örnek olarak doku mühendisliğiyle üretilmiş bir iskele oluşturmak için nanoliflere GO'nun eklenmesiyle iskelenin hücre yapışması, büyümesi ve genel biyouyumluluğunun artırıldığı gözlemlenmiştir (Grant ve diğ., 2021; Su ve diğ., 2019). Böylece GO'nun belirli optimum konsantrasyonlarda



elektrospun polimerik malzemeye dahil edilmesi hem biyolojik hem de mekanik herhangi bir olumsuz etki meydana getirmemektedir (Grant, 2021; Aboamera, 2017). Bu nedenle tıbbi ekipmanlarda kullanımı için GO'nun optimum konsantrasyonu önemli bir faktördür.

Grafenin elektriksel iletkenlikleri, doğal kalp elektriksel aktivitesine uygun bir ölçüde düzenlendiğinden GO içeren elektrospun nanolifli matrislerin elektroaktif kardiyak yama olarak kullanımının uygun olduğu, böylece vasküler doku mühendisliğinde ümit verici sonuçlar sergilediği bildirilmiştir (Kanjwal ve Ghaferi, 2022; Wang ve diğ.,2018). Grafen katkılı nanoliflerin uygulama alanlarından bir diğeri ise biyosensör platformlarıdır. Geniş spesifik yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapısı nedeniyle elektrospun nanolifler immobilizasyon bölgeleri sağlayarak biyoreseptörlere bağlanabilir böylece biyoreseptör-analit etkileşimlerine izin vermesiyle biyolojik molekülleri algılamak için mevcut yanıtı artırmaktadır. Grafen nanomalzemelerinin nanoliflere katkılanması sonucu nanoliflerin yüzeylerini işlevselleştirerek spesifik yüzey alanı yaratmasıyla yüksek kalitede elektrokimyasal biyosensör platformlarının üretilmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte grafen nanomalzemelerinin polimerik çözeltilere katkılanarak nanolif üretme tekniği olan elektrospinning teknolojisi, büyük fiziko-kimyasal özelliklere, tekrarlanabilirliğe ve genişletilmiş kararlılığa sahip biyosensör uygulamaları için grafen nanomalzemeleri içeren nanolifler üretmenin etkili bir yoludur (Kanjwal ve Ghaferi, 2022). Ayrıca literatürde, GO içeren elektrospun nanolifli matrislerin vasküler stent kaplaması olarak

kullanımı ve gelecek vaat eden kardiyak implante edilebilir elektronik cihazların kaplanması (Kanjawal ve Ghaferi, 2022) ile ilgili çalışmalar mevcuttur.



Şekil 1.4 : GO katkılı nanolif kompozitlerin biyomedikal uygulama alanları (Grant ve diğ., 2021).

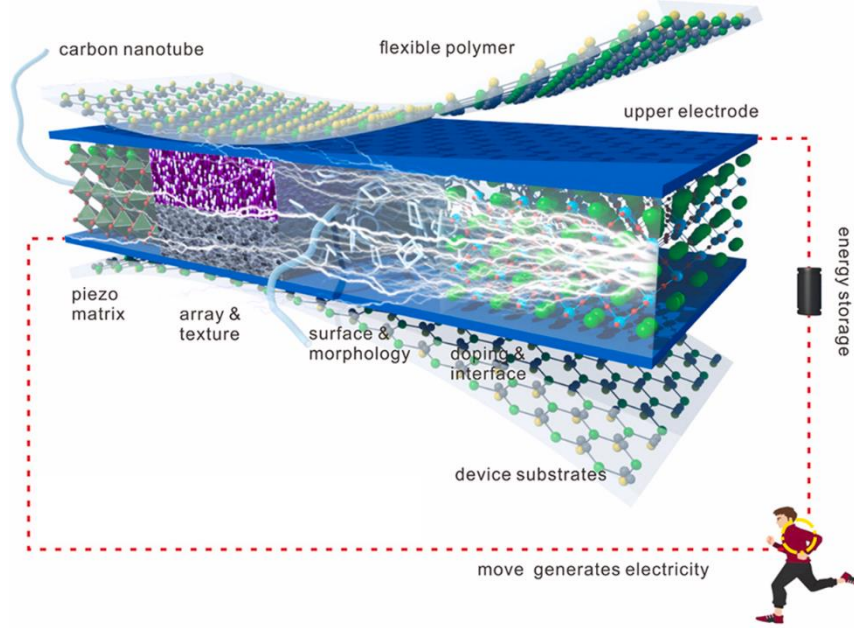
GO ve rGO, enerji toplama, sensörler, enerji depolama gibi elektrik enerjisi ve algılama platformları alanlarında da kullanılmak üzere gelişmiş mekanik ve elektriksel özellikler oluşturmak için polimer matrislerle güçlendirilerek kompozit yapılar oluşturmaktadır (Şekil 1.4).

Son yıllarda titreşimler gibi mekanik enerjiden, insan hareketlerinden ve vücut içinden enerji toplayarak sürdürülebilir elektrik enerjisi üretebilen sistemler, pilsiz çözüm sağladıklarından dolayı bu alanda yapılan çalışmalar ilerleme kaydetmiştir. Özellikle biyomedikal alanda implante edilebilir veya giyilebilir cihazların kendi kendine güç sağlayabilmesi için vücut içi hareketlerinden enerji toplama mekanizmaları (Haerberlin ve diğ., 2015) ilgi odağı haline gelmiştir. İnsan vücudu, kendi kendine güç sağlayan implante edilebilir mikro/nano sistemler için kullanılabilen kalp atışı ve kan akışı gibi çeşitli kaynaklar aracılığıyla mekanik enerji

den elektrik enerjisi üretebilmektedir. Bu tür kendiliğinden elektrik enerjisi üretebilen sistemlerin temelini piezoelektrik malzemeler oluşturmaktadır. Böylece temelini piezoelektrik malzemelerin oluşturduğu kendiliğinden elektrik enerjisi üretebilen piezoelektrik nanojeneratör (PENG) yapıları geliştirilmiştir (Kim ve diğ., 2011; Dakua ve Afzulpurkar, 2013).

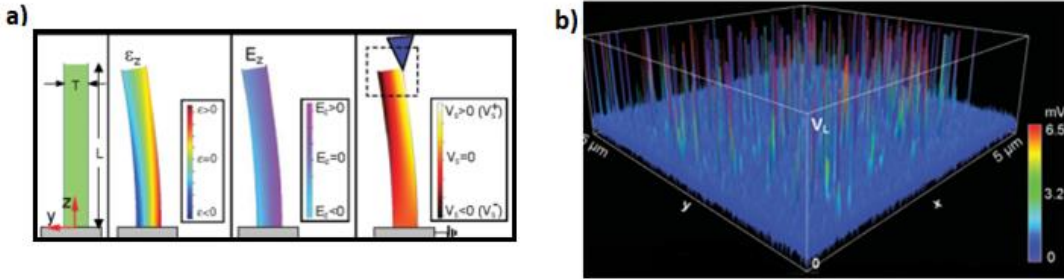
## 1.2 Piezoelektrik Enerji Üretici (PENG) Sistemleri

PENG yapısı piezoelektrik bir malzeme, esnek alt tabaka ve bağlantı elektrotlarından oluşmaktadır (Şekil 1.5) (Hu ve diğ., 2019). Çalışma prensibi, yapısında bulunan piezoelektrik malzemeye mekanik bir etkinin uygulanmasıyla malzemenin farklı bölgelerinde bulunan zıt yüklerin kutuplanması sonucu mekanik enerjiden elektrik enerjisi üretme mekanizmasına dayanmaktadır. Bu mekanizma sonucu oluşan potansiyel farkın kaynağı ise kullanılan piezoelektrik malzemenin moleküler zincir yapısının bir simetri merkezine sahip olmamasıdır. Bu amaçla kullanılan ilk piezoelektrik malzemeler, moleküler simetri merkezi olmayan metal oksit kristalleridir (Ünsal, 2018).



Şekil 1.5 : Yüksek performanslı esnek piezoelektrik nanojeneratör (Hu ve diğ., 2019).

İlk piezoelektrik nanojeneratör, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmede çinko oksit (ZnO) nanotellerinin kullanıldığı basit bir cihazdır ve 2006 yılında Z. Wang tarafından geliştirilmiştir (Wang ve Song, 2006). Nanotellerin zayıf kuvvetler tarafından deformasyona uğramasıyla piezoelektrik nanotellerin alt ve üst uçlarında potansiyel farkın oluşması şeklinde çalışır ve darbe akımları, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için harici devreler tarafından üretilir (Şekil 1.6). Dışarıdan uygulanan kuvvet ile elektrik enerjisi üretmek için nanotellerin kullanıldığı bu yöntem, nanometre boyutunda kendi kendine enerji üreten nano cihazların tasarımı için hem deneysel hem de teorik olarak temel oluşturmaktadır (Wang, 2013).



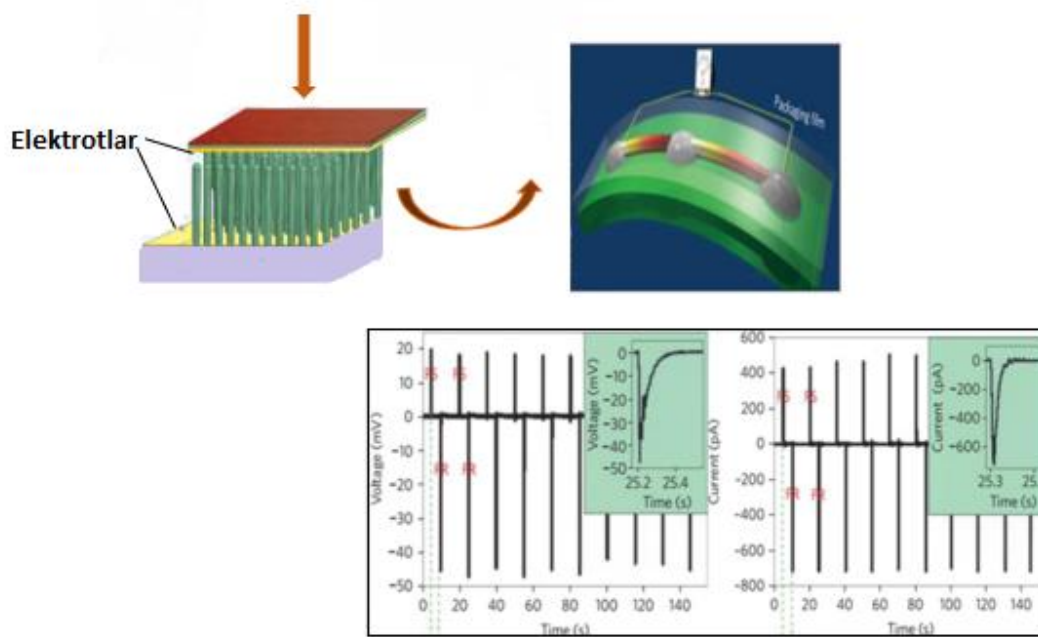
Şekil 1.6 : Piezoelektrik nanojeneratörün a) çalışma prensibinin şematik diyagramı, b) yapısı (Wang ve Song, 2006).

Piezoelektrik nanojeneratörlerin ilk çalışmalarında çıkış voltajının, milivolt (mV) seviyelerinden volt (V) seviyelerine kadar (100 V) yükseldiği ve çıkış akımının da önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür. Bu da taşınabilir mikroelektronik cihazları doğrudan çalıştırabilme hedefine ulaşıldığını göstermektedir (Hu ve diğ., 2019).

Böylece mevcut PENG'lerin hem yapısını hem de çıkış performansını üst düzeye çıkararak yüksek performanslı esnek PENG yapıları elde etmek mümkündür. PENG'lerin geliştirilmesinde piezoelektrik performansını doğrudan etkileyen, matris olarak farklı piezoelektrik malzemelerin kullanımı, piezoelektrik malzemelerin kimyasal olarak katkılanması, mikroskobik morfolojilerinin değiştirilmesi, uygun alt tabakaların seçilmesi ve kompozit malzemelerinin geliştirilmesi gibi faktörler mevcuttur ve bu faktörler aşağıda belirtilmektedir (Lu ve diğ., 2009).

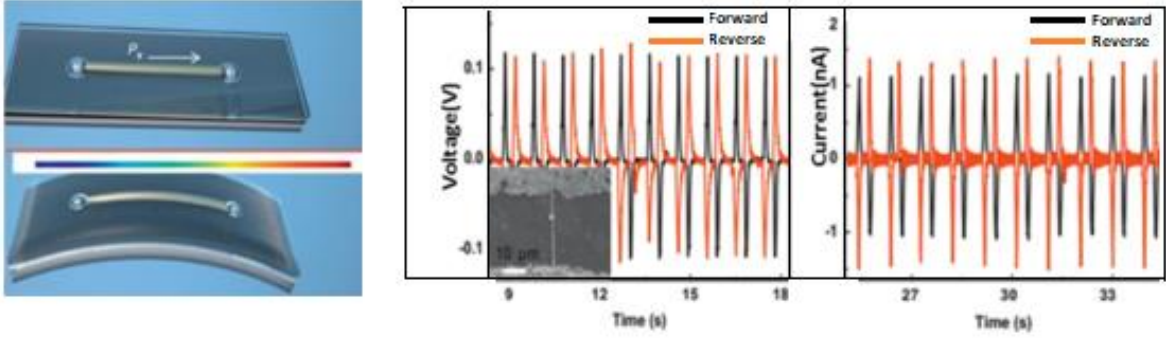
*a) Piezoelektrik Malzeme Matrislerinin PENG'lerin Performansı Üzerindeki Etkisi*

Piezoelektrik nanojeneratörlerin performansında piezoelektrik malzeme temelli matrisler önemli bir rol oynamaktadır. Farklı piezoelektrik malzemeler kullanılarak tasarlanan PENG'ler, kullanılan malzemeye göre farklı karakteristik özellikler sergilemektedir. Piezoelektrik matrisler, ilk olarak ZnO nanotellerinin kullanılmaya başlamasıyla günümüze kadar farklı malzemeler ile geliştirilmeye devam edilmiştir. ZnO, hem istenilen optik, yarı iletken ve piezoelektrik özelliklerinden hem de yapısal olarak basit bir kimyasal bileşime ve kristal yapıya sahip olmasıyla saflığı, boyutu ve morfolojisinin kolay kontrol edilebilmesinden dolayı PENG'lerin üretiminde önemli bir fonksiyonel malzemedir. Bu özellikleri sayesinde ZnO nanotellerine küçük bir kuvvetin uygulanmasıyla üretilen piezoelektrik etki, yüklerin kendiliğinden kutuplanarak mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini ve enerjinin nanotellerde geçici olarak depolanmasını sağlamıştır. Böylece ZnO nanotellerden oluşturulan bu yapı PENG'lerin ilk prototipi olmuş ve geliştirme çalışmalarına devam edilmiştir (Hu ve diğ., 2019). Örneğin, her iki ucunda elektrotlar kullanılarak esnek bir alt tabaka üzerine ZnO nanotelinden oluşan bir piezoelektrik nanojeneratör hazırlanmıştır (Yang ve diğ., 2009). Alt tabakanın bükülmesi ZnO nanotelinde tek eksenli bir gerilmeye neden olur bu da telde harici devre boyunca akım üreten bir piezoelektrik potansiyel oluşumu ile sonuçlanır (Fan ve diğ., 2016). Bu tekrarlanan germe ve serbest bırakma hareketleriyle elektrik sinyali oluşumu meydana gelmektedir. Yaklaşık 4 µm çapında ve 200 µm uzunluğundaki bu tek bir ZnO nanotelinden, 20–50 mV açık devre voltajları ve 400–750 pA kısa devre akımlarının (Yang ve diğ., 2009) üretildiği görülmektedir (Şekil 1.7). Böylece bu tasarım kullanılarak parmak hareketleri, kalp atışları ve düzensiz mekanik hareketler tarafından üretilen enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi mümkün hale gelmiştir.



**Şekil 1.7 :** ZnO nanotellerinden üretilen piezoelektrik nanojeneratör yapısının şematik gösterimi ve alt tabakanın mekanik olarak bükülmesiyle oluşturulan çıkış performansı grafikleri (Yang ve diğ., 2009).

Buna göre, çinko oksit nanotel dizileri ile çok katmanlı üstün esneklik sergileyen nanojeneratörlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen voltaj çıkışlarının mevcut pillerin voltajına ulaştığı görülmüştür. Fakat ZnO bazlı piezoelektrik malzemeler, belirli voltaj ve akımlar üretebilse de zayıf piezoelektrik özelliğe sahip olduğundan nispeten ürettikleri enerjiler düşüktür ve mikroelektronik cihazların ihtiyacı olan enerjiyi karşılayamamaktadırlar. Bu nedenle alternatif malzeme arayışlarına gerek duyulmuştur. Kurşun Zirkonyum Titanat (PZT) bazlı seramik malzemeler, iyi kristal özelliğe, yüksek dielektrik sabitine ve yüksek piezoelektrikliğe sahip olduğundan piezoelektrik nanojeneratörler için tercih edilen malzeme haline gelmiş ve geniş çapta çalışmalar yapılmıştır (Kwon ve diğ., 2012; Wu ve diğ., 2012). Örneğin yapılan bir çalışmada hidrotermal sentez ile üretilen PZT tek kristal nanotelleri kullanılarak bir elektrik alanının etkisi altında üretilen piezoelektrik nanojeneratörün 0,12 V'a kadar açık devre voltajları ve 1,1 nA'ya kadar kısa devre akımları ürettiği Şekil 1.8'de gösterilmektedir (Bai ve diğ., 2012). Buna bağlı olarak PZT malzemelerinin geliştirilmesiyle benzer çalışmalar sürdürülmüş ve PZT malzemesinin yüksek piezoelektrikliği nedeniyle bu piezoelektrik nanojeneratörlerin performanslarının ZnO ile yapılanlardan daha yüksek olduğu kanıtlanmıştır.



**Şekil 1.8** : Esnek bir substrat üzerinde tek bir PZT nanotel piezoelektrik nanojeneratörün tasarımı ve simülasyonu (sol) ve PZT nanoteller ile üretilmiş piezoelektrik nanojeneratörlerin çıkış performansı (sağ). (Bai ve diğ., 2012).

Bununla birlikte PZT, yapısında bulunan kurşun bileşeninin insan sağlığına ve çevre sorunlarına yönelik toksik etki yaratması sebebiyle mikroelektronik sistemlerde ve cihazlarda kullanım için uygun değildir (Ni ve diğ., 2013). Toksik etkiyi önlemek için PZT malzemeleri ile karşılaştırılabilecek yüksek piezoelektriklik sergileyen baryum titanat ( $BaTiO_3$ ), sodyum potasyum niobat (KNN), bizmut titanat (BTO) ve sodyum potasyum bizmut titanat (BNT) gibi kurşunsuz perovskite piezoelektrik malzemeler enerji eldesini iyileştirmek için alternatif malzemeler olarak kullanılmaktadır.  $BaTiO_3$  malzemesi ise diğer perovskite piezoelektrik malzemelere kıyasla daha yüksek piezoelektrik performansı nedeniyle nanojeneratörler için en yaygın kullanılan malzeme olmuştur.

$BaTiO_3$  mükemmel ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklere sahip, kurşun içermeyen, sentezi kolay biyouyumlu bir piezoelektrik malzemedir ve ZnO'dan çok daha yüksek bir piezoelektrik katsayısına sahiptir (Chen ve diğ., 2004). Ayrıca çok küçük mekanik enerjiyi bile elektrik enerjisine çevirebilme yeteneği sayesinde (Liu ve diğ., 2015)  $BaTiO_3$  ile hazırlanan piezoelektrik nanojeneratörlerin çıkış performansı büyük ölçüde iyileştirilmiştir. Böylece  $BaTiO_3$  de piezoelektrik matris olarak esnek bir alt tabakaya biriktirilmesi ve yapısında kullanılan elektrotlar aracılığı ile elektrik alan altında polarize edilmesiyle esnek nanojeneratör yapılarının oluşturulmasında kullanılan temel bir malzemedir.  $BaTiO_3$ 'ün sahip olduğu bu avantajların yanında zayıf esnek yapısı daha esnek PENG'lerin tasarımında kullanılmasını zorlaştırmaktadır.

Tüm bu bilgiler ışığında esneklik, mekanik dayanıklılık, işleme kolaylığı, yüksek kimyasal direnç ve biyouyumluluk gibi avantajlı özelliklerinden dolayı PVDF (Poliviniliden Diflorür) veya kopolimerleri gibi polimerik bazlı piezoelektrik malzemeler piezoelektrik uygulamalarda PENG'ler için çok daha verimli malzemelerdir ve PENG'lerin temelini oluşturmaktadır. Polimerlerin kimyasal kararlılık ve biyouyumlulukları, implante edilebilir biyomedikal cihazlar gibi biyolojik sistem uygulamalarında polimerlerin kullanılmasını uygun hale getirmiştir.

En iyi piezoelektrik polimer olan PVDF ve kopolimeri (PVDF-TrFE), piezoelektrik inorganik yarı iletkenler (ZnO, GaN ve InN vb.), ve piezoelektrik seramiklere (BaTiO<sub>3</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, (K, Na)NbO<sub>3</sub> vb.), kıyasla kolay işlenebilirlik ve hafiflik avantajlarına sahip olduğundan esnek ve giyilebilir uygulamalara yönelik umut vaat eden bir potansiyel göstermektedir. Ayrıca PVDF'nin yapısında bulunan elektroaktif β-fazı, onu nano jeneratör uygulamalarına uygun hale getirmekte ve bu nedenle PENG sistemlerinin temelini oluşturmaktadır (Shi ve diğ., 2018). PVDF tabanlı piezoelektrik nanojeneratörler, yapının esnekliğini artırmakta fakat inorganik piezoelektrik nanoparçacıklara kıyasla düşük piezoelektrik katsayısı (d<sub>33</sub>) nedeniyle piezoelektrik cihazın çıkış performansını belli bir dereceye kadar sınırlamaktadır.

Tüm bunlar sonucunda çeşitli piezoelektrik malzemelerin kendi kusurları da dahil olmak üzere farklı piezoelektrik özellik sergilemesi piezoelektrik nanojeneratörlerin performansını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Böylece yüksek performanslı piezoelektrik malzemeler geliştirmeye ek olarak piezoelektrik malzemelerin mikro morfolojilerinin kontrol edilmesi gibi yöntemlerle de PENG'lerin performansı geliştirilmektedir.

### ***b) Malzeme Mikro Morfolojisinin Piezoelektrik Nanojeneratörlerin Performansı Üzerindeki Etkisi***

Farklı morfolojik yapıya sahip aynı piezoelektrik malzemelerin piezoelektrik özellikleri önemli ölçüde değişmekte ve üretim yöntemi nanojeneratörün performansını etkilemektedir. Malzeme hazırlama aşamalarında uygun parametrelerin



kontrol altına alınarak aynı malzemenin nanotel, nanoparçacık, nanolif, nanotüp, nanoçubuklar şeklinde farklı mikro morfolojileri hazırlanabilmektedir. Genellikle ZnO nanotellerden oluşturulan nanojeneratörün performansı ZnO nanoçubuklarından daha iyidir. Nano tabaka şeklinde hidrotermal yöntemle üretilen 2 boyutlu ZnO ise diğerlerinden daha iyi bir çıkış performansı göstermektedir (Wang ve diğ., 2018). Benzer şekilde BaTiO<sub>3</sub>'ün nanotel yapılarının piezoelektrik karakteristiği nanotüp yapılarından daha iyidir ve nanojeneratörlerin çıkış performansı da iyileştirilmiştir. Ayrıca tüm piezoelektrik matrislerin, mükemmel elektriksel ve mekanik özellikler elde edilmesi için yüksek kristalliteye sahip olması önemli etkenlerden biridir. Bu sayede, piezoelektrik malzemelerin mikro morfolojisi değiştirilerek yüksek çıkış performansına sahip piezoelektrik nanojeneratörler geliştirilebilir ve bu malzemeler matris olarak kullanılabilir.

### *c) Kimyasal Katkılamanın Piezoelektrik Performansı Üzerine Etkisi*

ZnO, PZT, BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF piezoelektrik malzemeleri belirli özellikler sergilemelerine rağmen mükemmel değildirler. Mikro morfolojilerinin değiştirilmesi ile performansları artırılabilir ancak tam anlamıyla iyileştirme sağlanamamaktadır. Böylece piezoelektrik nanojeneratör çıkış performansını daha da artırmak için bir diğer yöntem ise piezoelektrik matrislere çeşitli katkı malzemeleri ile katkılama yapılmasıdır. Farklı katkılama malzemeleri ile piezoelektrik malzemelerin piezoelektrik katsayıları ve dielektrik sabitleri değiştirilebilmekte ve verimli şekilde enerji toplama kapasiteleri artırılmaktadır.

ZnO, yarı iletken bir malzemedir ve ZnO için n-tipi ve p-tipi olmak üzere iki farklı katkılama türü vardır. N-tipi katkılama, ZnO kristalinin kutup c eksenine boyunca kristal kafes gerginliğini indükleyerek ve piezoelektrik katsayısını artırarak çıkış performansını iyileştirmektedir. P tipi katkılama ise ZnO nanotellerinde katkı maddesi tarafından üretilen serbest elektronların etkisini azaltmaktadır. Ek olarak katkı maddesinin iyonik yarıçapının büyük olması ya da katkı konsantrasyonunun fazla olması yükün dış ortamda akmasını engelleyen kafes kusurlarının oluşmasına neden olur böylece performansı düşürmektedir (Hu ve diğ., 2019). ZnO nanotelleri Fe, Ag, Li gibi farklı elementlerle katıldığında kendiliğinden polarizasyon oluşur ve dış elektrik alanın uygulanmasıyla dipoller elektrot boyunca hizalanır böylece piezoelektrik nanojeneratör çıkışı artırılır.

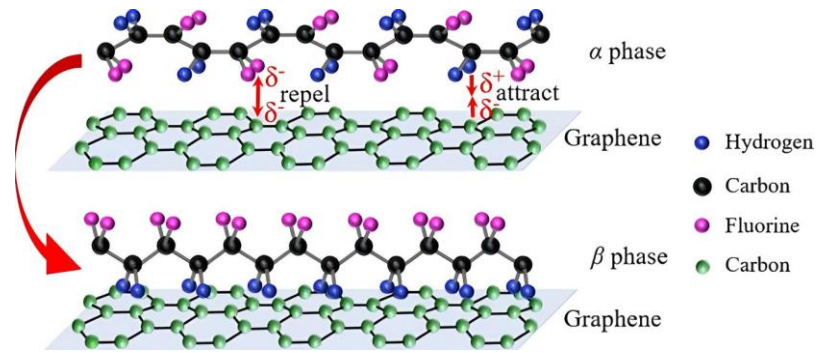
BaTiO<sub>3</sub> tabanlı piezoelektrik malzemelerde ise piezoelektrik özellik karbon nanotüpler ve grafen gibi karbon içeren maddelerin katkılanmasıyla iyileştirilmektedir. BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacıklarının PDMS ve PVDF gibi polimerlere katkılanması sonucu nanoparçacık miktarının artmasıyla nanoparçacıklar aglomerasyon oluşturmaktadır. Bu nedenle karbon içeren bileşikler aglomerasyon oluşumunu engelleyerek nanoparçacıkların kompozit yapı içinde homojen olarak dağılmasını sağlamak ve böylece çıktı performansını iyileştirmektedir. Farklı malzemelerle katkılanmış BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacıklarıyla oluşturulan piezoelektrik nanojeneratörlerin performanslarının karşılaştırması Tablo 1.1’de gösterilmektedir (Hu ve diğ., 2019). Tabloda verilen sonuçlardan da anlaşıldığı gibi piezoelektrik nanojeneratörlerin katkılama sonrası çıkış performansının katkılama öncesine göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Katkılama işlemi yalnızca ZnO ve BaTiO<sub>3</sub> tabanlı piezoelektrik nanojeneratörlerin performansını iyileştirmekle kalmaz aynı zamanda PVDF ve PZT piezoelektrik nanojeneratörlerde de mekanik enerjinin verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlar. Literatürde yapılan bir çalışmada çok duvarlı karbon nanotüplerin piezoelektrik nanokompozit malzemeler oluşturmak için PDMS organik polimer matrisine dahil edilmesiyle hem mekanik hem de eğilme deformasyonu sonucu sırasıyla 10 V ve 1.3 µA’ya kadar voltaj ve akım ürettiği görülmüştür (Park ve diğ., 2013). Ayrıca CNT’ler, bir dağıtıcı ajan, stres takviyesi ve iletim yolu olarak nanokompozit bazlı piezoelektrik yapıların çıkış performansını artırabilmektedir.

**Tablo 1.1 :** BaTiO<sub>3</sub> piezoelektrik malzemeye dayalı katkılı piezoelektrik jeneratörün çıkış performansı.

Örnek (Katkı Malzemesi)	Morfoloji	Çıkış voltajı (V)		Çıkış akımı (nA/cm <sup>2</sup> )	
		Katkısız	Katkılı	Katkısız	Katkılı
MWCNT	Nanolif	0.58	3.73	58	1370
	Nanoparçacık	-	3.2	-	350
rGO	Nanoparçacık	-	2.0	-	-
Zr	Nanoküp	7.99	11.9	1010	1350
	Nanoparçacık	-	20	-	400

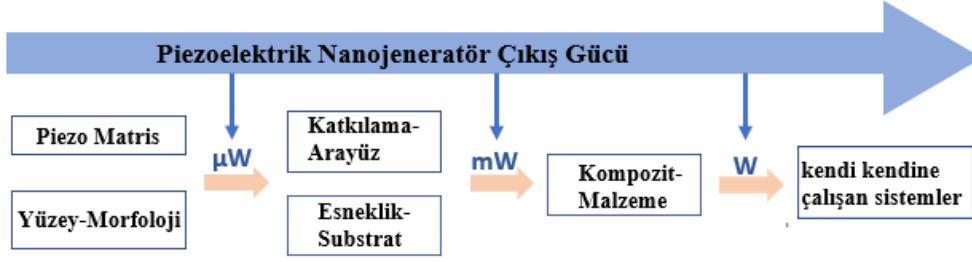
Organik polimer PVDF bazlı piezoelektrik malzemeler Ag, Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> gibi kimyasal elementler ve grafen oksit ile katkılanarak geliştirilebilmektedir. Grafen ve türevleri, iyi iletken nano katkı malzemeleri olarak PVDF ile katkıldıklarında akım kaybı azalır ve piezoelektrik nanojeneratörlerin çıkış performansı iyileştirilir (Hu ve diğ., 2019). PVDF bazlı piezoelektrik malzemelerle hazırlanan piezoelektrik

nanojeneratörler katkı maddesi ne olursa olsun, çıkış performansında bir artış görülmektedir. Grafen katkılı P(VDF-TrFE) kompozit yapısında, grafendeki elektrostatik etki nedeniyle polimerdeki dahili stresin indüklenmesi sonucu grafen filmi ile polimer film arasındaki ara yüzeyde Young modülünde artış meydana gelir ve piezoelektrik kompozit yapının çıkış performansı iyileşmektedir (Bhavanasi ve diğ., 2015; Bae ve diğ., 2013). Bu durum şu şekilde açıklanabilir; grafen,  $sp^2$  hibridizasyonu ile bağlanan karbon atomlarından oluşan, yüzeyi negatif yüklü katman olduğundan PVDF'deki pozitif yüklü H atomları grafen yüzeyine yakın olma eğilimindeyken, negatif F atomları grafen yüzeyinden daha uzaktadır (Yang ve diğ., 2021). Böylece grafen katkısı arayüzey etkileşimi ile PVDF'te  $\alpha$  fazının elektroaktif  $\beta$  fazına dönüşmesine neden olur (Şekil 1.9) (Zhang ve diğ., 2022) ve piezoelektrik performans geliştirilir.



Şekil 1.9 : Grafen/PVDF kompozitlerinde grafenin neden olduğu  $\alpha$ 'dan  $\beta$ 'ya faz geçişinin şematik diyagramı (Zhang ve diğ., 2022).

Tüm bunlar sonucunda farklı maddelerle katkılama işlemi, kompozit yapının mekanik özelliğini, piezoelektrikliğini, ferroelektrikliğini, dielektrik sabitini ve yüzey iletkenliğini iyileştirerek piezoelektrik nanojeneratörlerin güç çıkışlarında iyileşmeye katkı sağlamaktadır. Şekil 1.10'da, piezoelektrik nanojeneratör çıkış performansını iyileştirme adımları şematik olarak gösterilmektedir (Hu ve diğ., 2019).



Şekil 1.10 : Piezoelektrik nanojeneratör çıkış performansını iyileştirme adımları.

#### d) Kullanılan Alttaşın PENG Performansı Üzerindeki Etkisi

Piezoelektrik nanojeneratör performansını etkileyen önemli bir diğer faktör ise piezoelektrik tabakanın üzerine büyütüldüğü alttaş olarak kullanılan malzemenin türüdür. Genellikle PET ve PDMS esnek ve yüksek performanslı piezoelektrik nanojeneratörlerde en iyi alttaş malzemesi olarak kullanılmaktadır (Liu ve diğ., 2016; Yan ve Jeong, 2016). PET esnek özelliği sayesinde oluşturulan piezoelektrik yapının zayıf dış kuvvet altında deformasyonunu kolaylaştırarak mekanik enerjinin verimli şekilde elektrik enerjisine dönüştürülmesinde esnek bir platform olarak kullanılabilir. Ek olarak yalıtım özelliği PDMS’de olduğu gibi yük akışı esnasında elektrik enerjisi kaybını azaltarak çıkış performansını artırmaktadır.

Piezoelektrik kompozit yapıların performansını artırmak için bahsedilen bu faktörler hem esneklik hem de piezoelektriklik özelliklerin bir arada sergilenmesinde tek başlarına yeterli değildirler. Bu nedenle iyi esneklik ve piezoelektrik özelliklerine sahip piezoelektrik nanojeneratörler oluşturmak için organik polimer ve inorganik parçacıkların kullanıldığı nanokompozit yapılar elde edilmiştir. Kompozit yapı, matris olarak kullanılan polimerin içinde dağıtılan inorganik nanoparçacıkların herhangi bir kimyasal reaksiyon oluşturmadan kullanılan malzemelerin özelliklerini sergiler (Guo ve diğ., 2018). Kompozit malzemelerin kullanımı, maliyet, işleme kolaylığı, esneklik, daha düşük kaçak akım ve mevcut yapılara kıyasla daha yüksek çıkış gücü sağlama olasılığı gibi birçok avantaj sağlamaktadır.

BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacık ve organik polimerlerden oluşan kompozit ince film piezoelektrik nanojeneratörlerin performansı, piezoelektrik malzemeler olarak tek başına organik polimerlerle hazırlananlardan daha yüksek, inorganik nanopartiküller

ile yapılanlardan daha esnektir bu da kompozit ince film malzemelerinin piezoelektrik nanojeneratörler için yalnızca yüksek performans gereksinimini değil aynı zamanda iyi esneklik ihtiyacını da karşıladığını gösterir. Spesifik olarak, BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacık ve PVDF kompozit ince filmin performansı, BaTiO<sub>3</sub> nanopartiküller ve PDMS tarafından oluşturulan kompozit ince filminden daha yüksektir. Kompozit ince film yapısındaki piezoelektrik olmayan organik malzeme PDMS, BaTiO<sub>3</sub>'ün polimer içinde düzgün bir şekilde dağılmasını sağlayarak yönsüz bir polimer yapısı oluşturur ve yapının performansını belirli bir düzeye kadar iyileştirmeye yardımcı olur. Piezoelektrik özelliklere sahip organik polimer olan PVDF ve türevleri ise hem inorganik parçacıkları stabilize eder ve bir destek tabakası görevi görür hem de mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir piezoelektrik aktif katman olarak işlev görür.

Bu tez çalışmasında, gelişmiş mekanik özellikleri, katkı malzemeleri ile kolay entegrasyonu gibi sahip olduğu bahsedilen birçok üstün özelliği nedeniyle PVDF polimeri kullanılmıştır. PVDF enerji üretimi için verimli bir şekilde kullanılan önemli bir piezoelektrik polimerdir. Fakat sadece piezoelektrik polimer içeren kompozit yapılar piezoelektrik yarı iletken ve seramiklere göre daha düşük piezoelektrik ve dielektrik özellik sergilediğinden polimer matrise yapının esnekliğini etkilemeyecek şekilde piezoelektrik performansını artırmak için yüksek dielektrik sabitine sahip hem ferroelektrik hem de piezoelektrik özellik sergileyen BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığı katılanmıştır. Ek olarak seramik malzemeler ile polimerik matris ara yüzey etkileşimlerinin zayıf olması nedeniyle PVDF'nin dielektrik sabiti oldukça düşüktür (Ongun ve diğ., 2020; Chan ve diğ., 2011; Ngoma ve diğ., 2011). Bu nedenle PVDF'nin iletkenlik, dielektrik ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde yüksek yüzey alanları sayesinde grafen gibi karbon bazlı malzemeler ideal katkı malzemeleri olduğundan rGO yapıda kullanılan bir diğer katkı malzemesidir. Böylece PVDF, polimer matris olarak kullanılmış, polimerin yapısında bulunan elektro aktif fazları indüklemek için ise rGO ve BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacıkları polimere katılanarak nanokompozit bir malzeme elde edilmiştir.

### 1.3 Dielektrik Özellik

Tez çalışmasında kullanılan PVDF polimeri ve BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığı hem ferroelektrik hem de piezoelektrik özellik gösterdiğinden bu malzemeler aynı zamanda dielektrik özelliğe sahip malzemelerdir.

Dielektrik malzemeler, elektrik akımı oluşturacak yeterli serbest elektronlara sahip olmadığından elektriksel olarak yalıtkandır. Fakat bu malzemeler yalıtkan olmalarına rağmen elektrik alandan etkilenirler. Dielektrik malzemelere dış bir elektrik alan uygulandığında malzemede elektriksel polarizasyon oluşur ve yüzeyde yükler birikir. Dielektrik malzemeler uygulanan elektrik alan sıcaklık ve basınca verdikleri tepkiye göre piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik olarak sınıflandırılır (Pourghaffari, 2020).

Bir dielektrik malzemenin dielektrik cevabı karmaşık geçirgenlik ( $\epsilon^*$ ) ile karakterize edilir (Chen ve diğ., 2010) ve aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon - j \frac{K - K_{DC}}{\omega \epsilon_0} \quad (1.1)$$

$$\boxed{\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''} \quad (\text{dielektrik katsayısı})$$

Denklemden,  $\epsilon'$ : *dielektrik sabitidir* ve malzemede depolanan elektriksel yükü gösterirken  $\epsilon''$ : *dielektrik kayıptır* ve malzemede harcanan elektriksel enerjidir,  $\kappa_{DC}$ : *DC iletkenliği*,  $\omega$ : *açısal frekans ( $2\pi f$ )*,  $\epsilon_0$ : *vakumun geçirgenliği* ve  $j^2$ :  $-1$ 'i göstermektedir. Dielektrik kayıp, dış alana bağlı olarak yönelme gösteren moleküllerin sürtünmesi sonucu oluşan ısı enerjisidir (Aral, 2010).

Dielektrik kaybın bağıl dielektrik sabitine oranı *dielektrik kayıp faktörü* (Bekin, 2013) ya da *kayıp tanjantı (D)* olarak ifade edilir ve kayıp tanjantla da dielektrikteki enerji kaybı oranı ifade edilir (Şahin, 2002).

$$D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.2)$$

Bir yalıtkanın önemli bir özelliği, *dielektrik sabitidir* ( $\epsilon'$ ). Bu değer, malzemenin uygulanan bir elektrik alanına tepki olarak polarize olma eğilimini tanımlar. Bir başka deyişle dielektrik sabiti dış elektrik alan altında malzemede ne kadar enerji depolandığını gösterir (Bekin, 2013).

$$\epsilon' = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (1.3)$$

Yukarıda verilen 1.3 nolu denklemden piezoelektrik nanoliflerin bağlı dielektrik sabitleri hesaplanabilir. Verilen denklemde,  $C$ ; *ölçülen kapasitans*,  $d$ ; *arayüzeydeki nanolif kalınlığı* ( $\mu\text{m}$ ),  $\epsilon_0$ ; *boşluğun dielektrik sabiti* ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ) ve  $A$  ise elektrotların yüzey alanıdır ( $\text{cm}^2$ ).

1.3 nolu denklemden hesaplanan dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) ve ölçülen *kayıp tanjant değeri* ( $D$ ) ile dielektrik kayıp hesaplanabilmektedir:

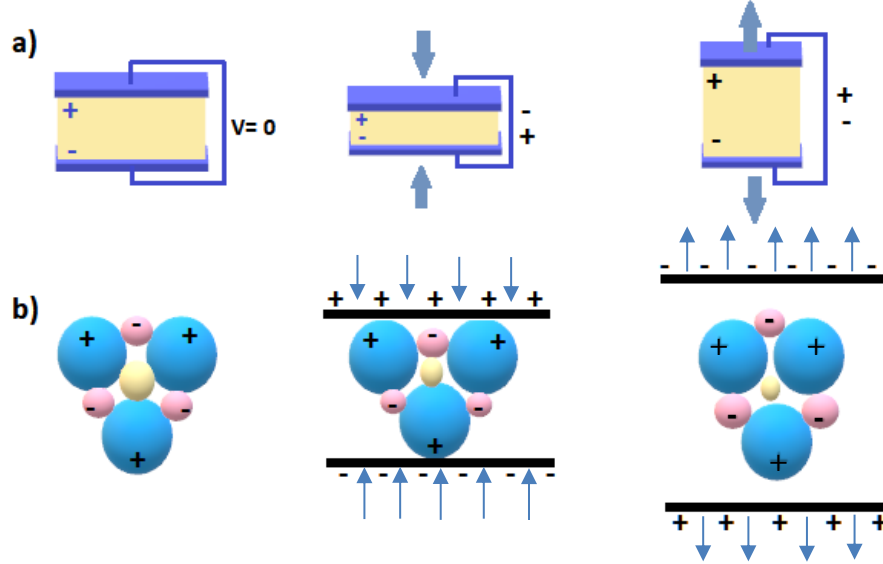
$$\epsilon'' = D \cdot \epsilon' \quad (1.4)$$

Yukarıda verilen denklemlerden yola çıkarak iletken elektrotlar arasındaki nanoliflerin (PENG'lerin) dielektrik ölçüm sonuçları hesaplanmıştır.

#### 1.4 Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrik kavramı, Yunanca'da basınç anlamına gelen *piezein* kelimesinden gelmektedir. Piezoelektrik etki ise kristal yapısında merkezi simetriye sahip olmayan piezoelektrik özellikli bir malzemeye dış mekanik bir kuvvet uygulandığında, kristaldeki negatif ve pozitif yüklerin (iyonların) karşılıklı yer değiştirerek yeniden düzenlenmesi sonucu malzemenin elektrik potansiyeli oluşturması olayıdır (Zheng ve diğ. 2021) (Şekil 1.11). Piezoelektrik etki, piezoelektrik özellikli malzemelerde uygulama yöntemine göre doğrudan ve ters etki olarak kutuplanma meydana getirmektedir. Piezoelektrik bir malzemeye dış kuvvet uygulandığında kristal içerisindeki iyonların yer değiştirmesiyle malzeme üzerinde

kutuplanma yani elektrik potansiyeli oluşturulmasına *doğrudan piezoelektrik etki*, elektrik alan uygulandığında iyonların yer değiştirmesi sonucu malzemede mekanik şekil değişikliği oluşturulmasına ise *ters piezoelektrik etki* denir (Meng ve diğ., 2022).



**Şekil 1.11 :** Piezoelektrik malzemenin sırasıyla nötr, basınç altındaki ve gerilim altındaki durumlarında; **a)** Piezoelektrik etkinin şematik gösterimi, **b)** Kristal yapılarında piezoelektrik etkinin çalışma mekanizmasını gösteren şematik gösterim.

Piezoelektrik malzemeler sahip oldukları yapısal farklılıklara göre doğal piezoelektrik malzemeler, tek kristaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Türker, 2009). Malzeme biliminin gelişmesiyle birlikte bu malzeme sınıfları, sergiledikleri hızlı elektromekanik yanıtları, yüksek üretici kuvvetleri ve sahip oldukları geniş bant aralıkları, düşük güç gereksinimleri gibi gelişmiş performans ve piezoelektrik özellikleri sayesinde üstün özelliklere sahip yeni ve çok işlevli kompozit malzemelerin üretimini ve kullanımını artırarak uygulama alanlarını genişletmektedir (Akgün, 2018).

Piezoelektrik tek kristallerde, kristal yapı boyunca negatif ve pozitif iyonlar düzenli olarak sıralanır ve bu durum piezoelektrik davranıştan sorumlu dipollerin düzgün hizalanmasına yol açar. Bu malzemeler olağanüstü piezoelektrik özelliklere sahiptir ve çoğunlukla çeşitli aktüatör ve sensör uygulamalarında bulunur (Zhou ve diğ., 2014). Lityum niyobat ( $\text{LiNbO}_3$ ), kurşun magnezyum niyobat-kurşun titanat katı çözümü (PMN-PT), kurşun çinko niyobat-kurşun titanat (PZN-PT), vb.(Li ve diğ., 2014; Zhou ve diğ., 2014) malzemeleri en yaygın kullanılan piezoelektrik tek kristaller örnekleridir. Bu malzemeler, daha yüksek piezoelektrik katsayıları nedeniyle



hidrofonlar, sonar dönüştürücüler, ivmeölçerler, aktüatörler ve tıbbi ultrasonik cihazlar gibi farklı elektromekanik alanlarda uygulama bulmuştur (Chen ve Panda, 2005).

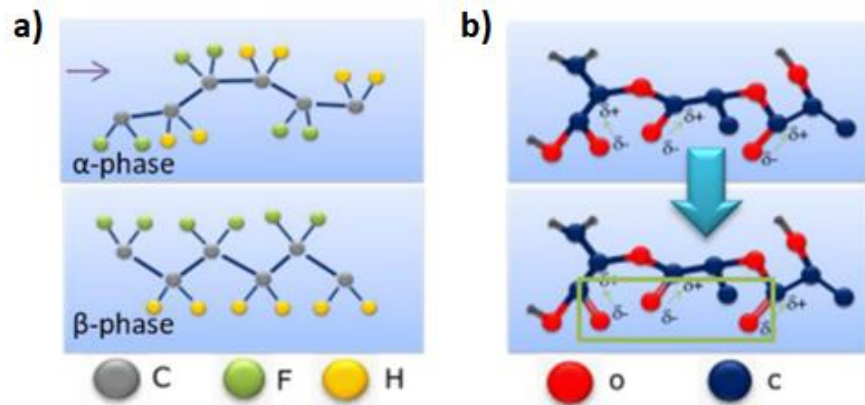
Piezo seramikler, aynı kimyasal bileşime sahip çok sayıda tek kristalden oluşan perovskite kristal yapısının polikristalin malzemeleridir. Kurşun-zirkonat-titanat (PZT) ve baryum titanat (BT) en çok kullanılan ferroelektrik ve piezoelektrik seramik malzemelerdir (Akgün, 2018). PZT, enerji toplama ve depolama uygulamaları için yaygın olarak kullanılan önemli piezoseramik olarak kabul edilir (Mishra ve diğ., 2018). Piezo kristal malzemeler ve piezo seramikler kırılğan yapıya sahip olduklarından yüksek gerinim durumlarında kullanımları sınırlıdır. Piezoelektrik polimer malzemeler ise süneklilikleri yüksek olduğundan yüksek gerinim ve titreşim durumlarında iyi bir performans göstermektedirler (Güçlü, 2022).

Piezoelektrik kompozit malzemeler ise piezo seramik ve polimer malzemelerin bir araya getirilmesiyle elde edilen özellikleri geliştirilmiş malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı kompozitler diğer piezoelektrik malzemelere göre üstün performans sergilemektedirler. Son yıllarda sürdürülebilir enerji kaynaklarının üretiminde kompozit malzemeler büyük ilgi görmüştür.

Bu malzeme gruplarından üstün piezoelektrik performans sergilemeleri nedeniyle seramik piezoelektrik malzeme türlerinden Baryum titanat ( $BaTiO_3$ ), kurşun zirkonat (PZT), çinko oksit ( $ZnO$ ); piezoelektrik polimer türlerinden ise PVDF ve kopolimeri olan PVDF-TrFE yenilikçi çalışmalar için son yıllarda özellikle piezoelektriklik özelliklerinin geliştirilmesi açısından kompozit yapı oluşturabilmeleri sayesinde en çok araştırılan ve kullanılan malzemelerdir. Bu malzemeler sensörler, nanojeneratörler, aktüatörler, enerji toplama ve depolama gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve böylece kendiliğinden elektrik enerjisi üretebilen yapıların oluşturulmasında öncü olmuştur. Polimer malzemeler ise kolay işlenebilirlik, mükemmel mekanik esneklik ve kolay elde edilebilirlik özellikleri nedeniyle seramik ve kristallere kıyasla daha çok tercih edildiklerinden geniş kullanım alanlarına sahiptir.

### 1.4.1 Piezoelektrik Polimerler

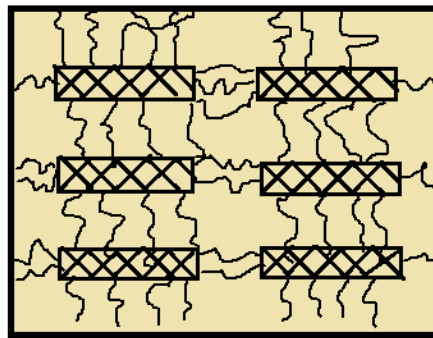
Piezoelektrik polimerler, esneklik, hafiflik, düşük yoğunluk, düşük maliyet ve düşük kırılma indeksi gibi sahip olduğu özellikleriyle mevcut seramik malzemelerin sınırlayıcı bazı özelliklerine alternatif olarak geliştirilmiş malzemelerdir. Seramiklere kıyasla daha düşük gerinim katsayısı ( $d_{33}$ ) gösterebilirler de düşük geçirgenlik değeri, onları yüksek voltaj katsayılarına ( $g_{33}$ ) sahip mükemmel sensör malzemeleri olarak gösterir (Mishra ve diğ., 2019). Polimerler, elektrotları film yüzeyinde şekillendirme ve yalnızca seçilen bölgeleri kutuplama yeteneği sunmaktadır (Harrison ve Ounaies, 2001). Bu özellikler piezoelektrik polimerleri çeşitli enerji elde etme uygulamalarında önemli hale getirmektedir. PVDF (ve kopolimeri), naylonlar (tek sayılı) ve Poly-L-Laktik Asit (PLLA) pratikte yaygın olarak kullanılan piezoelektrik polimerlerdir (Smith ve Narayan, 2021). Şekil 1.12’de PVDF ve PLLA polimerlerinin piezoelektrik mekanizmalarının şematik gösterimi verilmektedir. PVDF, polimer malzemeler arasında son yıllarda enerji elde etme uygulamaları için en çok araştırılan, yarı kristalin fluoropolimer grubuna ait piezoelektrik polimerdir ve aynı zamanda piroelektrik ve ferroelektrik özellikler de sergilemektedir. PVDF’in sahip olduğu yüksek piezoelektrik katsayısı, mükemmel stabilite ve istenen esneklik özellikleri gibi avantajları sayesinde uygulamalarda umut verici sonuçlar gösterdiği görülmüştür. Bu sayede sensörler, nano jeneratörler, kendi kendini şarj eden süper kapasitörler ve lityum iyon piller (LIB) için kendi kendini şarj eden tetikleyiciler olarak kullanımını mümkün kılmıştır (Mao ve diğ., 2014; Xue ve diğ., 2014). Böylece bu tez çalışmasında PVDF polimerinin kullanımı tercih edilmiş, yapısı ve karakteristik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 1.12 : a) PVDF, b) PLLA polimerlerinin piezoelektrik mekanizmalarının şematik gösterimi (Zaszczyńska ve diğ., 2020).

Tüm piezoelektrik polimerler için piezoelektriklik mekanizmalarının açıklanmasında, kalıcı moleküler dipollerin varlığı, moleküler dipolleri yönlendirme veya hizalama yeteneği, dipol hizalamasını sürdürme yeteneği ve malzemenin büyük gerilmelere maruz kalma kabiliyeti olmak üzere önemli dört temel unsurun (Harrison ve Ounaies, 2001) bilinmesi fayda sağlamaktadır. PVDF, yarı kristalin yapıya sahip bir piezoelektrik polimer olduğundan yarı kristalin polimerlerin piezoelektriklik mekanizmasından kısaca bahsedilmiştir. Ayrıca ileri ki bölümlerde PVDF'in piezoelektriklik mekanizmaları ve özelliklerinden detaylı olarak bahsedilmiştir.

Yarı kristalin polimerler prensip olarak piezoelektrik inorganik malzemelere benzer şekilde çalışır. Yarı kristalin yapıdaki polimerlerin piezoelektrik özellik gösterebilmesi için polar kristal faza sahip olmaları gerekir. Böylece polimerlerdeki polar grup, uygulanan stresle polarizasyonda değişikliğe neden olacak şekilde kristal bir formda düzenlenir. Bu tür polimerlerin yapısı amorf bölgeler içinde dağılmış rastgele yönlendirilmiş mikroskobik kristallerden oluşur (Şekil 1.13). Amorf bölge, polimerin mekanik özelliklerini belirleyen bir cam geçiş sıcaklığına sahipken, kristalitler ise kullanılması gereken sıcaklığın üst sınırını belirleyen bir erime sıcaklığına sahiptir. Bu tür malzemelerden etkili bir piezoelektrik tepki elde etmek için, yapıdaki kristalitleri yeniden yönlendirme ve kutuplama işlemiyle gerçekleştirilen istenilen gerekli yönlendirmede tutma yeteneği olmalıdır (Ramadan ve diğ., 2014).

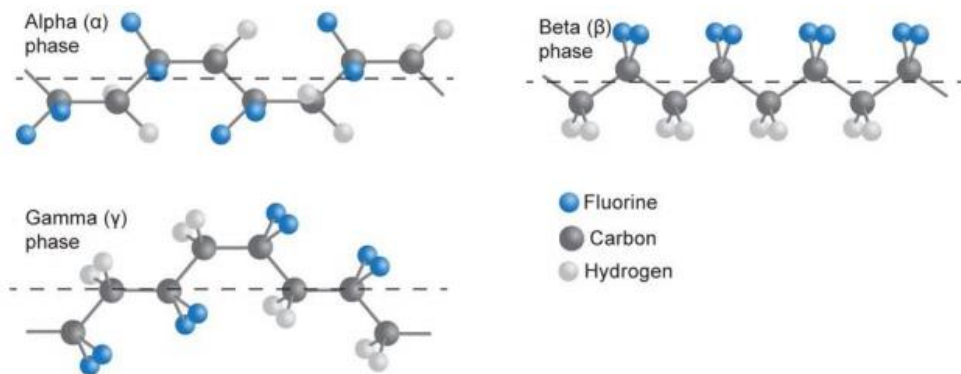


Şekil 1.13 : Yarı kristalin piezoelektrik polimerin şematik gösterimi.

### 1.4.1.1 Poliviniliden Diflorür (PVDF)

Poli (1,1-difloroetilen) olarak da adlandırılan PVDF polimerinin piezoelektrik özellikleri, Kawai tarafından polimere mekanik germe ve elektrik alanın uygulanmasıyla 1969 yılında keşfedilmiştir (Ueberschlag, 2001; Kabir ve diğ., 2017). Sergilediği piezoelektriklik performansı başta olmak üzere toksik olmaması, anti-oksidasyon, çok iyi mekanik özellik, yüksek kimyasal direnç, yüksek termal ve hidrolitik kararlılık gibi faydalı özelliklere sahiptir (Haddadi ve diğ., 2018). Ayrıca PVDF, bilinen sentetik organik malzemeler arasında geniş bir sıcaklık aralığında en yüksek elektromekanik tepkilere sahiptir.

PVDF,  $[-CH_2-CF_2-]_n$  tekrar birimlerinden oluşur ve viniliden diflorürün polimerleştirilmesiyle elde edilmektedir. PVDF'nin monomerleri arasındaki güçlü dipol momentleri ( $5-8 \times 10^{-30}$ ), bu polimerin birçok araştırma konularında ilgi çekmesinde ve yaygın olarak kullanılmasında etkili olmuştur (Kalimuldina ve diğ., 2020). PVDF'nin  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ve  $\epsilon$  olmak üzere beş farklı fazı bulunmaktadır. Gelişmiş piezoelektrik özellikler sergilemek ve uygulamalarda umut vadeden sonuçlar elde etmek için PVDF'nin elektroaktif fazda olması gerekmektedir. PVDF'nin polar kristal yapısı ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) tüm dipollerin paralel olduğu ve sıfır olmayan bir dipol momentini sağlayan elektroaktif özellikleri tanımlar (Mohammadi ve diğ., 2007) (Şekil 1.14).  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının elektriksel olarak en aktif fazlar olmasıyla birlikte  $\beta$  fazı, gösterdiği mükemmel derecede piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik özelliklerinden dolayı temel bir kristal form olarak kabul edilir (Kabir ve diğ., 2017).



Şekil 1.14 : PVDF'nin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının zincir yapıları (Shepelin ve diğ., 2019).

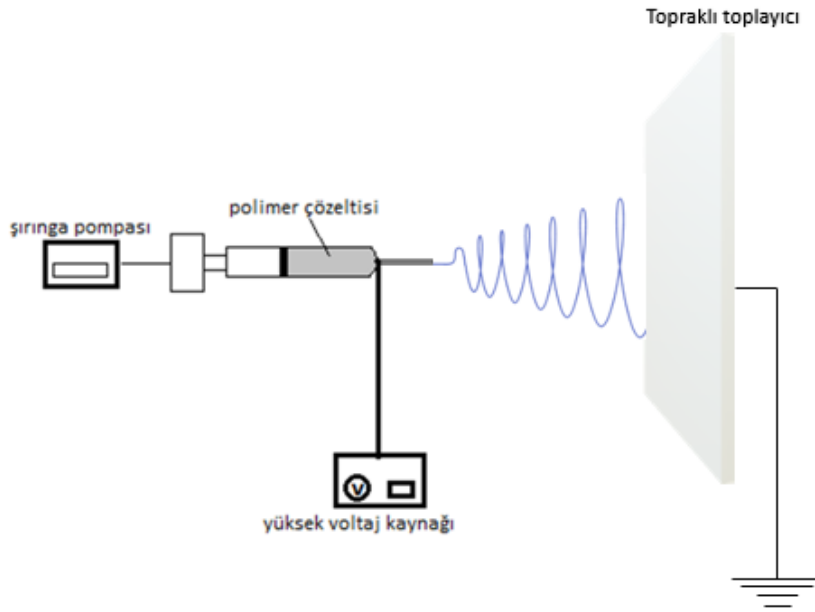
Her bir fazın sahip olduğu zincir yapılarının konformasyonu, fazın dipol momentleri hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır.  $\alpha$ -fazının zincir yapısında, karbon omurgası boyunca florür atomları antiparalel olarak düzenlenmiştir ve piezoelektrik olmayan formun bir sonucu olarak net dipol momentinin sıfır olduğu trans-gauche-trans-gauche' (TGTG') konformasyonuna sahiptir. Böylece, bir anti-polar kristal elde edilir (Low ve diğ., 2011; Lund ve diğ., 2010).  $\gamma$  fazı, trans-trans-trans-gauche (TTTG) konformasyonuna sahiptir. Bu fazda moleküler zincirler paraleldir ve merkezi simetrik olmayan, kutupsal bir kristal içinde paketlenmiştir (Sessler, 1981).  $\delta$ -fazı,  $\alpha$  fazı ile aynı konformasyona sahiptir ve bu formu, tüm zincirler hizalanacak şekilde her ikinci zincirin dönüşüyle takip eder (Mokhtari, 2015).  $\beta$ -fazı all-trans (TTT) konformasyonuna sahiptir ve tüm zincirler paralel olarak yönlendirilir. PVDF,  $\beta$  fazı durumuna geçtiğinde tüm dipol momentleri aynı yönü gösterir bu da merkezi simetrik olmayan bir kristalle sonuçlanır. Sonuç olarak,  $\beta$  fazı birim hücre başına en yüksek dipol momenti ( $8 \times 10^{-30}$ ) gösterir (Correia ve Ramos, 2005; Kim ve diğ., 2014). Böylece PVDF en yüksek piezoelektrik tepkileri bu faz durumunda sergiler.

PVDF polimer yapısında elektroaktif  $\beta$  fazının elde edilmesi ya da faz içeriğinin artırılması için, çeşitli üretim yöntemleri ve katkı maddeleri kullanılmaktadır. Dönel Kaplama ve Elektrospinning gibi yöntemler  $\beta$  fazının oluşturulması için yaygın olarak kullanılan üretim yöntemleridir. Elektrospinning işlemi sırasında yüklü çözelti jetine uygulanan güçlü elektrostatik kuvvet, PVDF nanoliflerinde  $\beta$  fazını destekler ve böylece piezoelektrik özelliğini artırır. Bu tez çalışmasında, basit işlem gerektirmesi, maliyetinin uygun olması ve üretim esnasında uygulanan voltaj ile istenen fazın elde edilmesi gibi sahip olduğu özellikleri sayesinde en verimli yöntem olan Elektrospinning yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem polimere harici bir kutuplama işlemi gerektirmeden yüksek elektrik alan altında mekanik gerdirme ve polarizasyon işlemlerinin aynı anda gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Böylece elde edilen yüksek performanslı piezoelektrik nanoliflere voltaj üretim karakteristiği kazandırılmaktadır.

## 1.4.2 Elektrosinning Yöntemi ve Piezoelektrik Polimerlerin Elektrosinlenmesi

### 1.4.2.1 Elektrosinning Yöntemi ile Nanolif Üretim Mekanizması

Elektrosinning cihazı, yüksek voltajlı bir güç kaynağı, şırınga pompası, şırınga, iğne ve topraklanmış iletken bir toplama kısımlarından oluşur. Nanolif elde etmek için kullanılacak olan polimer çözelti şırıngaya yüklenir ve istenilen akış hızı ayarlanarak çözeltiliye yüksek bir voltaj uygulanır. Uygulanan yüksek voltaj sayesinde elektrostatik bir kuvvet iğne ucundaki polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yok eder/aşar ve bir Taylor konisi oluşur, bu da sıvı jeti halinde uzar. Böylece iğnenin uç kısmına bağlanan pozitif yüksek akım bağlantısı ile topraklanmış toplayıcı arasındaki elektriksel potansiyel farkından dolayı elektrik akımı ile yüklenmiş olan sıvı jeti, toplayıcı üzerinde birikerek lif halini alır (Şekil 1.15).



Şekil 1.15 : Elektrosinning yönteminin şematik gösterimi.

Bu yöntemle elde edilen liflerin çapı, malzemeye ve kullanılan parametrelere göre değişebilmektedir. Ayrıca istenilen sonuçları elde etmek için, nanolif özelliklerini doğrudan etkilediğinden elektrosinning işlem parametrelerinin uygun şekilde ayarlanması oldukça önemlidir. Aşağıda tanımlanan bu parametreler polimere ve/veya

çözeltiye bağlı özellikler, işlemin kontrollü değişkenleri ve ortam parametreleri olmak üzere üç kategori altında sınıflandırılır (He ve diğ., 2021). Bu bölümde, yapılan tez çalışmasında PVDF piezo polimeri kullanıldığından PVDF nanolif üretimi için uygun olan parametrelerin  $\beta$  fazı ve kristalliliği üzerine etkileri incelenecektir.

### *a. İşlem Parametreleri*

**Gerilim (Voltaj):** Elektrosinning işlemi sırasında uygulanan voltajın etkisiyle oluşturulan elektrik alanın nanolif yapısı ve morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Ortalama lif çapı, polimer çözeltisinin artan elektrostatik kuvvetleri ve çekme gerilimi nedeniyle uygulanan voltajı kritik bir değere yükselttikçe azalır. Böylece uygulanan yüksek bir voltaj ile jet yüzeyinde daha yüksek bir yük yoğunluğu üretildiğinden jet hızı artar ve jete daha yüksek bir uzama kuvveti uygulaması sonucu lif çapında azalma meydana gelir. Bununla birlikte, daha yüksek voltaj değerleri çekme gerilimindeki artıştan dolayı lif kopana kadar başlangıçta boncuklu liflerin oluşumunu indükler. Bu nedenle, Taylor koni üretimi için en uygun değerlerin belirlenmesi ve lif oluşumunun kontrol edilmesi oldukça zor bir iştir. Elektrosinning işlemi sırasında uygulanan yüksek voltaj altında bir polimer jetinin gerilmesi, PVDF moleküler zincir dipollerini yönlendirerek  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına geçişi sağlar (Gao ve diğ., 2006) ve böylece  $\beta$  fazı için gerekli trans konformasyonu oluşur. Fakat, uygulanan voltajın belirli bir değer üzerinde olması  $\beta$  faz içeriğinin ve PVDF'nin kristalliliğinin azalmasına neden olur. Bunun sonucunda  $\beta$  faz içeriğinin artması ve uygun liflerin elde edilmesi için voltajın optimum değerinin belirlenmesi önemlidir.

**İğne Ucu - Toplayıcı Mesafesi:** Uç ve toplayıcı arasındaki mesafe, bir çözücünün bir çözelti içinde buharlaşmasını ve bir PVDF moleküler zincirinin gerilmesini etkiler fakat aynı zamanda bir elektrik alan yoğunluğunun azalmasına da neden olmaktadır. Literatürde yapılan mevcut çalışmaların çoğunda mesafe (d) 15 cm olarak belirlenmiştir. Çoğu çalışma, mesafenin PVDF nanoliflerinin  $\beta$  fazı üzerindeki etkisinin basit bir doğrusal ilişki olmadığını göstermiştir. Yapılan bazı araştırmaların sonuçları, mesafenin değişmesiyle PVDF nano liflerinin  $F(\beta)$  ve lif çapının önemli ölçüde fark yaratmadığını göstermiştir (Nasir ve diğ., 2006; Motamedi ve diğ., 2017). Bunun nedeni ise, mesafenin  $\beta$  fazının oluşumu üzerindeki iki

etkisidir. Bunlardan biri, mesafenin artmasıyla nanoliflerin gerilmesi için yeterli zamana sahip olması ve çözücülerin buharlaşması için yeterli zamana sahip olmasıdır ve  $\beta$  fazının oluşumu için elverişlidir. Diğeri ise, mesafenin artması sonucu aynı voltajda elektrik alan şiddeti azalır ve jet kararsızlığı artar, bu da  $\beta$  fazının oluşumu için zararlıdır (Bae ve diğ., 2017). Yapılan bir çalışmada, mesafenin 9'dan 15 cm'ye artırılmasıyla PVDF nanoliflerinin  $F(\beta)$ 'sinin yaklaşık %77'den %85,9'a yükseldiği, voltaj ve akım çıkışlarının maksimum 1,5 V ve 1,6 mA seviyelerine ulaştığı ve nanoliflerin ortalama çapının da 284 nm'ye düştüğü gözlemlenmiştir (Zhao ve diğ., 2005). Mesafenin daha da artması, elektrik alan yoğunluğunun azalmasına ve jet kararsızlığının artmasına neden olduğundan  $F(\beta)$  azalmaktadır.

**Akış Hızı:** Polimer çözeltilisinin akış hızı, yalnızca bir Taylor konisinin oluşumunu değil, aynı zamanda liflerin morfolojisini de etkiler. Düşük bir akış hızı, bir iğne içinde vakumun varlığına yol açarken daha yüksek akış hızları, Taylor koni oluşumunu bozan ucun kenarında birikme eğilimi gösterir. Uygulanan her voltajda kararlı bir Taylor konisi elde etmek ve sürdürmek için optimum bir besleme hızı değeri gereklidir. Ayrıca, özellikle boncuk oluşumu olmak üzere lifte herhangi bir kusur oluşmasını önlemek için sabit bir akış gereklidir. Akış hızının kristallik derecesi ve  $F(\beta)$  üzerinde etkisi oldukça önemlidir. Akış hızının artırılması, bir elektrospinning jetinin uzamasındaki azalmaya bağlı olarak ortalama lif çapında bir artışa neden olmaktadır. Bununla birlikte, düşük ya da yüksek akış hızlarında boncuk oluşumu gözlenir ve bu da lif homojenliğinde bir kayba yol açmaktadır. İlk durum, uçma işlemi sırasında çözeltilinin yüzey geriliminin artmasıyla ilgiliyken ikinci durum, çözücünün buharlaşmasını tamamlamak için yeterli zamanın olmamasından kaynaklanmaktadır. Ek olarak, akış hızındaki bir artış topraklanmış bir toplayıcı üzerinde hızlı bir lif toplanmasına ve kristalleşme sürecini sınırlayan bir çözücünün varlığına neden olmaktadır. Böylece düşük akış hızında kristalliğin arttığı ve daha yüksek akış hızında azaldığı gözlemlenmiştir (He ve diğ., 2021). PVDF nanoliflerinin polimorf davranışı uygulanan akış hızı ile yakından ilişkilidir. Düşük bir akış hızında jetin daha fazla gerilmesi sonucu daha yüksek bir beta fazına geçişi sağlayarak  $\beta$  fazı çekirdeklerinin oluşumuna izin verir. Böylece besleme hızı ile  $\beta$  faz oluşumunun ters orantıya sahip olduğu sonucuna varılmaktadır.

**Toplayıcı Türü:** Elektrospinning yönteminde iletken toplayıcılar, yüklü lifleri toplamak için bir substrat görevi görmektedir. Toplayıcının türü elde edilen



nanoliflerin yapısını ve performansını değiştirmektedir. Elektrospinning yönteminde kullanılan toplayıcılar, statik toplayıcılar ve dönen toplayıcılar olarak ikiye ayrılır. Dönen toplayıcı, statik toplayıcı ile karşılaştırıldığında elde edilen PVDF nanoliflerini germek ve  $\beta$  fazının içeriğini daha da artırmak için elektrospinning işlemi sırasında ekstra bir germe kuvveti sağlar. Statik toplayıcıda, uygulanan bir voltaj tarafından sağlanan Coulomb kuvvetleri elektrospinning işlemine etki etmektedir (Benz ve Euler, 2003). Dönen bir toplayıcı da ise Coulomb kuvvetlerine ek olarak moleküler zincirleri hizalamak için mekanik bir germe kuvveti sağlanmaktadır. Böylece yüksek hızlı dönen toplayıcı, elektrospinning işlemi sırasında uzama kuvvetleri sağlar ve lif eksenine boyunca hizalanmış lifler oluşturmak için lamelleri düzenler (Lins ve diğ., 2017). Bunlar,  $\alpha$  fazının  $\beta$  fazına dönüşümünü kolaylaştırır. Dönen toplayıcılarla elde edilen nanolifler düzenli bir dizilişe sahiptir ve  $F(\beta)$  yüksektir, bu nedenle bu tür toplayıcılar daha avantajlıdır. Dönüş hızı nanoliflerin çapını etkilemektedir. Düşük hızda işlenen lifler dönme yönünde hizalı değildir, dönme hızı arttıkça, lifler düşük hizalı (1000 rpm), orta hizalı (2000 rpm) ve yüksek hizalı (3000 rpm) hale gelmektedir. Liflerin ortalama çapı, toplayıcı dönüşünün yüksek hızlarında (2000 ve 3000 rpm) artar. FTIR ve X ışını kırınımı (XRD) sonuçları, dönme hızı arttıkça  $\beta$  fazının oluşumunun arttığını göstermektedir. Fakat dönüş hızı ne kadar yüksek ise,  $\beta$  fazı oluşumunun o kadar iyi olduğu söylenemez. Bu durum, toplayıcı hızının 2000 rpm'e çıkarılmasıyla, daha fazla gerilme sonucunda lif kırılmasının meydana gelmesi ve  $\beta$  faz fraksiyonunun düşmesi sonucu ile açıklanabilir (Wu ve diğ., 2018).

### ***b) Çözelti Parametreleri***

**PVDF Molekül Ağırlığı:** Polimerin moleküler ağırlığı, polimer çözeltisinin viskozitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Örneğin, düşük moleküler ağırlığa sahip bir PVDF çözeltisinin konsantrasyonu artırılabilir viskozitesi, daha yüksek moleküler ağırlığa sahip PVDF çözeltisinden daha küçüktür. Viskozite, elektrospinning işlemi sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Düşük moleküler ağırlıklı PVDF çok düşük viskoziteli bir polimer çözeltisi oluşturur ve  $\beta$  fazı oluşumu düşüktür. Yüksek moleküler ağırlıklı PVDF'te ise  $\beta$  faz değeri oldukça yüksektir (Magniez ve diğ., 2010). Moleküler ağırlık arttıkça, çözeltinin viskozitesi artar ve polimer çözeltisinin

iğne ucu ve toplayıcı arasındaki akış süresi artar. Bu nedenle çözücünün buharlaşması için yeterli zaman sağlanır ve jetlerdeki moleküler zincirlerin katılaşmadan önce daha fazla gerilmesiyle  $F(\beta)$  artar. Fakat moleküler ağırlıktaki artışın iğne ucunu tıkayabileceği göz önünde bulundurularak optimum olan ağırlık tercih edilmelidir.

**PVDF Çözeltisinin Konsantrasyonu:** PVDF çözelti konsantrasyonunun çok düşük veya çok yüksek olması, elektrospinning işlemi için uygun değildir bu nedenle, genellikle kullanılan PVDF konsantrasyonu ağırlıkça %10-25 aralığındadır (Shao ve diğ., 2015; Gee ve diğ., 2018). PVDF konsantrasyonunun artmasıyla birlikte,  $F(\beta)$  önce artar sonra azalır. Düşük PVDF çözeltisi konsantrasyonlarında, polimer moleküler zincirler arasında daha az dolaşıklık vardır, bu da PVDF çözeltisinin düşük viskozitesine yol açar ve boncuklu nanoliflerin oluşmasına neden olur bu durum elektrospinning işlemi için elverişli değildir (Zhu ve diğ., 2017). Çözeltideki PVDF konsantrasyonu artırıldığında, makromoleküler zincirler arasındaki dolaşıklık artar, bu da çözelti viskozitesinde bir artışa yol açar ve sonucunda daha düzgün nanolifler elde edilir (Servais ve diğ., 1996). Elektrik alanın polimer çözeltisi üzerindeki germe etkisi artar ve artan PVDF konsantrasyonu ile  $F(\beta)$  artar. Fakat PVDF konsantrasyonunun daha fazla artması, çözeltinin viskozitesini artıracak ve aynı voltajda daha sağlam makromoleküler zincir dolaşıklığı nedeniyle çözeltinin gerilmesi daha zor olacaktır ve bu nedenle  $F(\beta)$  azalır. Bir elektrospinning çözeltisindeki polimer konsantrasyonu azaltıldığında, çözeltinin akış yönüne daha yüksek bir uzama kuvveti uygulanır, böylece daha küçük bir ortalama çapa sahip lifler üretilir ve daha yüksek bir  $F(\beta)$  değeri elde etmek mümkün hale gelir (Baji ve diğ., 2011).

**Çözücü:** Dimetilasetamid (DMAc), dimetil sülfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF) ve N-metil-2-pirolidon (NMP) gibi tek kutuplu çözücüler veya bu çözücülerin asetonla ikili karışımı esas olarak PVDF'yi çözmek için kullanılır (Lei ve diğ., 2015; Abbasipour ve diğ., 2019). Az miktarda aseton eklenmesi, çözücünün buharlaşmasına ve  $F(\beta)$ 'nin artmasına yardımcı olur fakat çok fazla aseton  $\beta$  fazının oluşumu için uygun değildir. Çözücünün uçuculuğu buhar basıncı ile ilgilidir. Asetonun buhar basıncı, DMF, DMAc ve NMP'den çok daha fazla uçuculuğuna neden olan DMF, DMAc ve NMP'den daha önemlidir. PVDF liflerinin hazırlanması sürecinde sadece polar bir çözücü seçilirse, şırınga ucu arasındaki mesafe toplayıcıya geçerken çözücü tamamen buharlaşamaz, bu da boncuk oluşumuna yol açar. Boncukların oluşumu, PVDF nanoliflerinin oluşumuna engeldir. Uçucu çözücülerin eklenmesi,

elektrospinning işlemi sırasında çözücüyü tamamen buharlaştırır ve boncukların yapısını azaltır, bu da  $F(\beta)$  artışı için faydalıdır. Aseton ilavesi PVDF çözeltisinin viskozitesini azaltır (Choi ve diğ., 2007) ve PVDF çözeltisinin gerilmesinde ve  $\beta$  fazının oluşumunda avantajlıdır. Ek olarak aseton ilavesi çözeltinin yüzey gerilimini de etkiler. Çözeltinin yüzey gerilimi yüksek ise uygulanan voltajın sağladığı elektrostatik kuvvetler çözeltinin yüzey gerilimini aşamaz ve sadece boncuklu bir yapı meydana gelir. Asetonun yüzey gerilimi, diğer birçok çözücününkinden önemli ölçüde daha düşüktür. Bu nedenle aseton, çözücünün yüzey gerilimini önemli ölçüde azaltabilir ve bu da boncuk oluşumunu azaltmak için yarar sağlamaktadır. Bu nedenle,  $F(\beta)$  uçucu çözücünün eklenmesiyle artar. Literatürde yapılan çalışma örneklerinde, asetonun farklı çözücüler ile belirli oranda karışımıyla PVDF nano lifleri hazırlanmıştır. Sonuçlar, önemli bir çözücü olarak DMF ile üretilen nanoliflerin en yüksek  $F(\beta)$  değerine sahip olduğunu göstermiştir. DMF ile üretilen nanolifler, daha düzgün, daha organize lifler içerir. Ayrıca araştırmacılar, çözücü oranının akış hızı, toplayıcı-uç mesafesi ve uygulanan voltaj ile karşılaştırıldığında  $\beta$  faz oluşumuna istatistiksel olarak daha önemli katkı sağladığını bulmuşlardır (Mohammadi ve Safavi, 2009). Ek olarak yüksek uçuculuğa sahip bir karışım çözücünün  $\beta$  fazının oluşumunu artırmasının yanında aseton fraksiyonu %50 v'den yüksek olduğunda  $\beta$  fazının oluşumunda olumsuz bir etki yaratır (Bae ve diğ., 2017). Nanolifler, DMF içeriği arttığında uygulanan sabit bir voltaj ve sabit bir akış hızı için daha düşük bir çap dağılımına sahiptir. Boncuk miktarları, DMF/aseton hacim oranının azalmasıyla azalır. Bu nedenle, çözücünün tamamen buharlaşması boncukların ortadan kaldırılmasında bir avantajdır (Li ve Wang, 2013). Çözücü buharlaşması düşük, orta ve yüksek buharlaşma hızları olarak üç seviyeye ayrılabilir. Düşük buharlaşma oranları esas olarak  $\beta$  fazı oluşumuyla sonuçlanır; ara oran  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının oluşumu için faydalı iken, yüksek buharlaşma hızı  $\alpha$  fazının oluşumu için daha uygundur (Yang ve diğ., 2010).

### *c) Ortam Parametreleri:*

**Bağıl Nem:** Bu parametre PVDF'nin  $\beta$  fazının oluşumunu ve lifin yüzey morfolojisini etkileyen bir çözücünün buharlaşmasını etkiler. Nemli ortamdaki gelen su, PVDF nanoliflerin jet yüzeyine emilerek nanoliflerin yüzeyinde ince bir tabaka oluşturur. Bu ince tabaka, çözücünün buharlaşma hızını yavaşlatır ve nanoliflerin

katılaşmasını geciktirir ve ayrıca  $\beta$  fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi için yeterli zamana sahiptir. Bu nedenle kuru ortama göre daha nemli ortamda hazırlanan PVDF nanolifleri daha yüksek  $F(\beta)$  değerine sahiptir. Yüksek bir  $F(\beta)$  içeriği elde etmek için, elektrospinning işlemi genellikle yüksek bağıl nem altında gerçekleştirilir (Slack ve diğ., 2020). Ancak, bağıl nem, kritik bir değere ulaştığında ortamdaki su çözücünün buharlaşmasını tamamen engeller ve bu durum da elektrospinning işlemi zor hale getirir (Cozza ve diğ., 2013).

**Çalışma Sıcaklığı:** Çalışma sıcaklığındaki artış, çözücünün buharlaşma hızını artırırken çözeltilinin yüzey gerilimini ve viskozitesini azaltır. Zheng ve ark. 20 ila 60 °C çalışma sıcaklığında PVDF nanoliflerinin  $F(\beta)$ 'sini karşılaştırmış ve 20 °C'de elde edilen  $F(\beta)$ 'nin en büyük olduğunu ve sıcaklık arttıkça  $F(\beta)$ 'nin azaldığını bulmuşlardır (Zheng ve diğ., 2007). Böylece, aşırı yüksek bir sıcaklık  $\beta$  fazını oluşturmaya elverişli değildir, bu nedenle elektrospinning için ortam sıcaklığı olarak oda sıcaklığı (25 °C) kullanılmaktadır (Ahn ve diğ., 2013).

## 1.5 PANI-rGO-PVA Nanolif İletken Elektrot Yapısı

PANI, iyi elektriksel iletkenliği ve iyi çevresel kararlılığı ile karakterize edilen optik, elektronik ve elektrokimyasal uygulamalarda kullanılan iletken bir polimerdir (Zhang ve Rutledge, 2012; Liu ve diğ., 2020). Elektrot uygulamaları için umut verici bir malzeme olan PANI, ayarlanabilir elektriksel özellikleri, polimerlerle karışım oluşturma potansiyeli gibi avantajlara sahiptir (Bhadra ve diğ., 2017; Ghosh ve diğ., 2016). Fakat tüm bu özelliklerinin yanı sıra düşük çözünürlük, işlenebilirlik ve rijit yapısı (Ruiz ve diğ., 2013; Sinha ve diğ., 2020) nedeniyle elektrospinning için uygun değildir. PANI'nin bu sınırlamalarını ortadan kaldırmak için PVA, elektrospinning çözeltisi için matris olarak kullanılmaktadır.

PVA gibi iletken olmayan polimerler, ortak organik çözücülerde gelişmiş termal kararlılık, geliştirilmiş iletkenlik, iyi kristallik ve yüksek çözünürlük gösteren kompozit lifler hazırlamak için PANI'ye dahil edilmiştir (Bai ve Shi, 2007; Fratoddia ve diğ., 2015). PANI'nin PVA ile birleştirilmesi elektrospinning için gerekli olan viskoz bir çözeltilinin oluşmasına yardımcı olmaktadır. PANI'nin bu tam dağılımı, PVA'nın hidroksil yan grupları tarafından sağlanan hidrojen bağı oluşumu için aktif

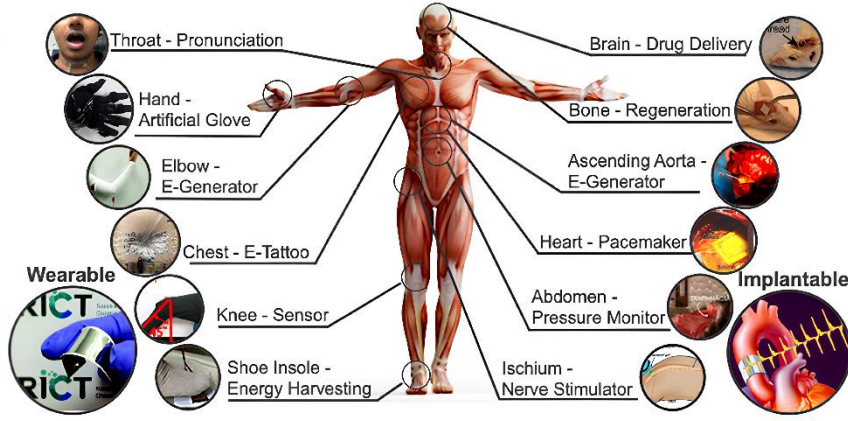
bölgelerin varlığından kaynaklanmaktadır (Ghobadi ve diğ., 2015). Bhadra ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, PANI'nin PVA matrisine düzgün bir şekilde gömüldüğü ve mekanik mukavemetinin artırıldığı bildirilmiştir (Agresti ve diğ., 2016). PVA/PANI nanokompozitinin zayıf mekanik özellikler gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Böylece, PVA/PANI nanokompozitine nano katkı malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksidin (rGO) dahil edilmesi , biyomedikal, enerji ve çevresel uygulamalar için polimer bazlı nanokompozitlerin mekanik ve elektriksel özelliklerini verimli bir şekilde geliştirmiştir (Geim ve Novoselov, 2007; Du ve Cheng 2012). Literatürde süper kapasitörler için rGO/PANI/PVA kompozit nano liflerinin elektrot olarak kullanılması üzerine pek çok çalışma mevcuttur. Rose ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, rGO/PANI/PVA kompozit nano liflerinin PANI/PVA'ya kıyasla daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu değer, PANI/PVA'da 143.3 F/g iken rGO/PANI/PVA'da 438.8 F/g'dir (Rose ve diğ., 2018). Bu tez çalışmasında, rGO/PANI/PVA üçlü kompozit nanoliflerin elektrot malzemesi olarak kullanılması için iletkenlik değerlerinin yüksek olması gerekmektedir. Böylece iletken malzemeler olarak PANI ve rGO'nun farklı katkı oranlarında PVA'ya katkılanmasıyla nanoliflerin iletkenliklerinin artırılması hedeflenmiş ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

### **1.6 rGO ve BaTiO<sub>3</sub> Nanoparçacık Katkılı PVDF (Nanolif) Piezoelektrik Nanokompozit (PENG) Yapı**

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, akıllı sağlık sistemlerinin daha iyi çalışması için sürekli ve kesintisiz güç kaynaklarına ihtiyaç vardır (Panda ve diğ., 2022). Biyo-implant sektörü gibi sektörler, ağırlıklı olarak basınç sensörleri, kalp pilleri ve sinir uyarıcıları gibi minyatür cihazlara dayanmaktadır (Weber ve diğ., 2018; Hulsmans ve diğ., 2018; Khan ve diğ., 2018). Bu biyo-implant cihazlarının, düzgün ve verimli bir şekilde çalışması onları elektriksel olarak besleyen harici güç kaynaklarına bağlıdır.

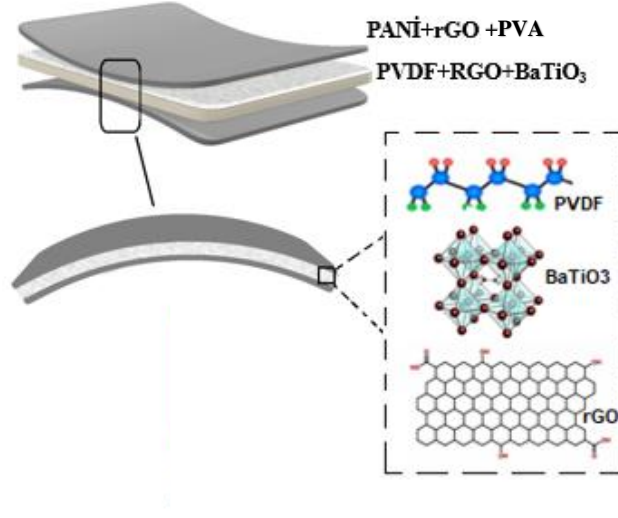
Günümüzde, implante edilebilir veya giyilebilir tıbbi cihazların çoğunda lityum iyon piller kullanılmaktadır. Bu pilleri değiştirmek için hastalara maliyetli ve hayati tehlike oluşturan cerrahi operasyonların yapılması gerekmektedir. İnsan vücudu, hareketini elektrik enerjisine dönüştürmek, potansiyel tıbbi uygulamaları

belirlemek için kritik öneme sahiptir (Şekil 1.16). Kendi kendine çalışan biyomedikal implantlar, hasta ömrünü uzatır ve bir pilin değiştirilmesiyle ilgili riskleri en aza indirir. Biyomekanik enerji hasadı, tıbbi implantlardaki güç kaynağı sorunlarını çözmek için uygun bir tekniktir (Panda ve diğ., 2022).



Şekil 1.16 : Giyilebilir elektronikler olarak esnek piezoelektrik cihazların çeşitli biyomedikal uygulamaları ( Wang ve diğ., 2023).

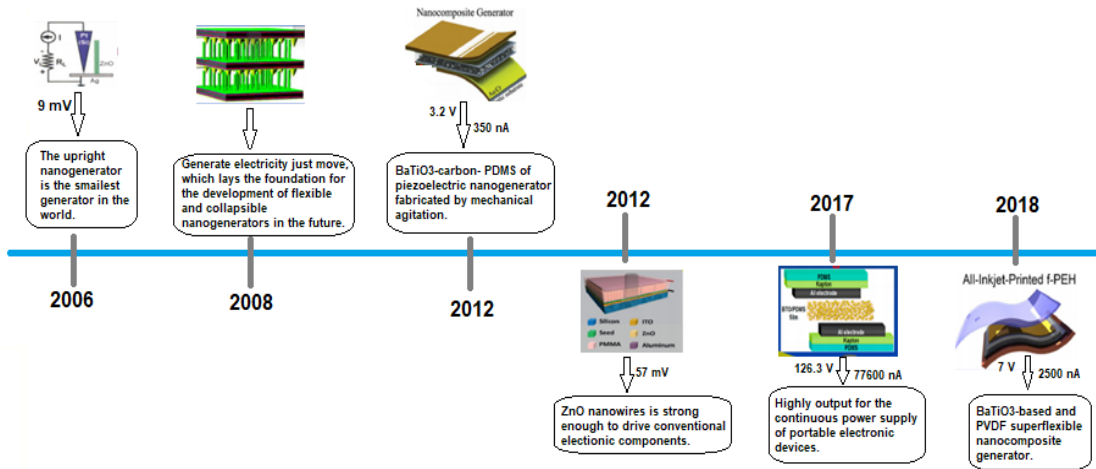
Bu tez çalışmasında, biyomedikal alanda kullanılan implante edilebilir elektronik cihazlara harici bir güç kaynağı olmadan vücut hareketlerini kullanarak enerji elde eden, sürdürülebilir bir güç kaynağı görevi gören PENG tasarımı geliştirilmesi hedeflenmiştir. PENG yapısının temelini oluşturan piezoelektrik tabaka, Elektrospinning yönteminin aynı anda mekanik gerdirme ve elektriksel kutuplama işlemlerini bir arada sağlamasıyla nanolif şeklinde elde edilmiştir. Katkı malzemelerinin de polimere dahil edilmesiyle nanoliflerin piezoelektrik performansının geliştirilmesi hedeflenmiştir. rGO katkı malzemesinin farklı oranlarda polimere katkılanması ile elektriksel karakterizasyonları yapılarak en iyi elektriksel özellik gösteren katkı oranı belirlenmiştir. Böylece en verimli piezoelektrik ve dielektrik sonuç elde edilen BaTiO<sub>3</sub> ve rGO katkılı PVDF nanolifleri (piezoelektrik tabaka) alt ve üst kısmına iletken elektrot görevi gören PANI-rGO-PVA nanolifleri ile yine elektrospinning yöntemi ile kaplanarak esnek PENG tasarımı geliştirilmiştir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17 : Oluşturulan nanokompozit yapının şematik gösterimi.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2006 yılından bu yana, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için piezoelektrik malzemelerin kullanıldığı çeşitli piezoelektrik nanojeneratörler tasarlanmıştır (Hu ve diğ., 2019). Piezoelektrik nanojeneratörlerin 2006-2019 yılları arasındaki gelişim tarihi, Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Son yıllarda mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bu tür enerji üreten yapıların performansının daha verimli hale getirilmesi için farklı nanomalzemelerin katkı malzemeleri olarak kullanılmasıyla nanokompozit yapılar geliştirilmiştir. Ayrıca literatürde, elde edilen yapıların kullanılan yöntemlere göre performans özelliklerini karşılaştırmak üzere farklı üretim yöntemleri üzerine de çalışmalar mevcuttur. Böylece piezoelektrik nanokompozit yapılar, mekanik hareketleri kullanarak kendiliğinden enerji üreten sistemlerin temelini oluşturmuştur ve gelecek teknolojiler için sürdürülebilir enerji kaynağı olarak kullanımları üzerine çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 2.1 : 2006'dan bu yana yüksek çıkışlı piezoelektrik nanojeneratörlerin geliştirilmesi (Zhu ve diğ., 2012; Park ve diğ., 2012; Lim ve diğ., 2017; Alluri ve diğ., 2017).

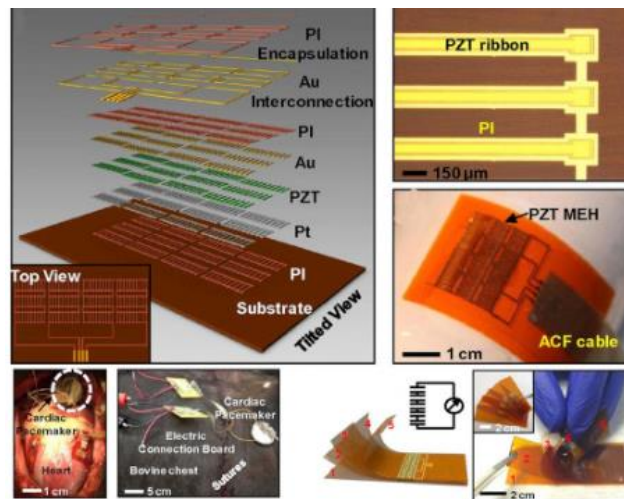
Dünyanın ilk piezoelektrik nanojeneratörü 2006 yılında Z. Wang tarafından geliştirilen mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için ZnO nanotellerinin kullanıldığı basit bir cihazdır (Wang ve Song, 2006). Bu piezoelektrik nanojeneratör, çıkış voltajı sadece 9 mV olmasına rağmen, piezoelektrik nanojeneratörlerin geliştirilmesi için deneysel bir temel sağlamıştır. 2008 yılında, esnek substratlara dayalı esnek bir piezoelektrik nanojeneratörden oluşan yeni bir piezoelektrik nanojeneratör türü rapor edilmiştir. Esnek bir substrat üzerinde yatay olarak büyütülen



tek bir ZnO nanotelin periyodik bükme işlemi sırasında 65 mV'luk bir alternatif voltaj ürettiği görülmüştür. Bu çalışmada hareket olduğu sürece gücün üretilebileceği fikrine ulaşılmıştır (Hu ve diğ., 2019). 2012 yılında, inorganik parçacıkların mükemmel piezoelektrik özelliklerinden ve organik polimerlerin esnekliğinden yararlanan hidrotermal olarak sentezlenmiş BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacıklarının polidimetilsiloksan (PDMS) ile birleştirilmesiyle bir kompozit film piezoelektrik nanojeneratör oluşturulmuştur. Çıkış voltajı ve akımı sırasıyla 3.2 V ve 350 nA olarak bulunmuştur. Aynı yıl, piezoelektrik matris olarak ZnO kullanan bir piezoelektrik nanojeneratör rapor edilmiş ve çıkış akımının taşınabilir mikroelektronik cihazları çalıştırmak için yeterli olduğu görülmüştür (Hu ve diğ., 2019). 2017 yılında, düşük sıcaklıkta erimiş tuz yöntemiyle hazırlanan BaTiO<sub>3</sub> nano sütunlarının oluşturduğu kompozit bir nano-piezoelektrik ince film malzemesi ve PDMS'nin piezoelektrik nanojeneratörlerin performansını 126.3 V ve 77.6 µA'ya yükselttiği gözlemlenmiş ve bu malzeme, sürekli güç kaynağı olan taşınabilir elektronik cihazların yolunu açmıştır. 2017 yılında Abu Bakar ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, piezoelektrik malzeme olarak bir piezopolimeri (PVDF) ve bir perovskite bileşiği (BaTiO<sub>3</sub>) birlikte kullanılmıştır. Piezoelektrik ölçümler sonucunda tepeden tepeye maksimum çıkış voltajı 1.29 V olarak ölçülmüştür (Abu Bakar ve diğ., 2017). 2018 yılında yapılan bir tez çalışmasında kendi enerjisini üreten sistemlerde kullanılacak, rGO, polianilin (PANI) ve PANI ile fonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (rPANIGO) içeren polivinildenflorür (PVDF) piezoelektrik nanojeneratör geliştirilmiştir. Yapılan çalışmada katkılama ve kaplama olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmış ve elde edilen voltaj değerlerine göre karşılaştırmalar yapılmıştır. Çalışmada, iletken malzemeler piezoelektrik nanolifli malzeme içerisine katkılanmıştır. Piezoelektrik ölçüm sonuçlarına göre herhangi bir işlem uygulanmamış saf PVDF nanolif için maksimum voltaj 1.92 V olarak ölçülürken, katkılı nanoliflerde maksimum voltaj %1.0 rGO katkılı numunede 7.84 V, %0.5 rGO katkılı numunede 1.84 V ve %0.1 rGO katkılı numunede 3.44 V ölçülürken %1.0 rPANIGO dolgulu nanoliflerde 5.0 V olarak elde edilmiştir (Ünsal, 2018). 2018 yılında yapılan bir başka çalışmada ise, BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacıkları ve PVDF'nin bir bileşiminden hazırlanan ultra esnek bir piezoelektrik nanojeneratörün çıkış performansı, 7 V ve 2500 nA üreterek piezoelektrik nanojeneratörleri pratik uygulamalar için daha umut verici hale getirmiştir. Tüm bu çalışmalardan yola çıkarak çok sayıda çeşitli piezoelektrik nanojeneratörlerin geliştirilmesiyle, son yıllarda piezoelektrik enerji üreten sistemler üzerine yapılan

araştırmalar, mekanik enerjinin verimli ve hızlı bir şekilde elektriğe nasıl dönüştürülebileceğine odaklanılmıştır (Fan ve diğ., 2016). Özellikle biyomedikal alanda, implante cihazların pil ömrünü arttırmak için vücut içi biyomekanik hareketlerinden enerji elde etme uygulamaları üzerine çalışmalara olan ilgi artmıştır. Kalp pilleri bu uygulamaların başında gelmektedir. Bu nedenle aşağıda, literatürde kendiliğinden enerji elde eden esnek piezoelektrik kardiyovasküler implante cihaz çalışmalarından bahsedilmiştir.

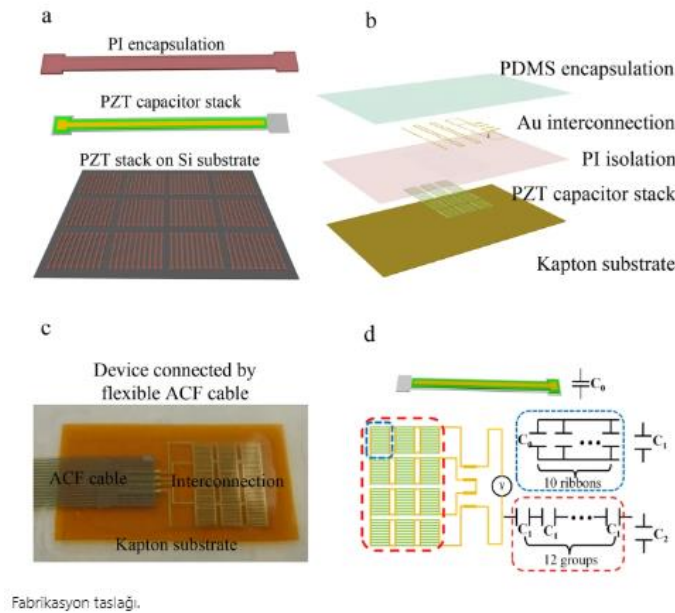
2011 yılının başlarında Inman ve grubu, kalp pillerine güç sağlamak için göğüs içindeki kalp atışı kaynaklı titreşim enerjisini kullanarak kalp pillerini yeniden şarj etme olasılığını keşfetmeye başlamışlardır (Karami ve Inman, 2011-2012). 2017'de Ansari ve Karami, st üste katlanan bimorf kirişlerden oluşan (PZT-5A katmanı:  $20 \times 5 \times 0.19 \text{ mm}^3$ ) ve 18.4 g uç kütlesi ile  $1 \text{ cm}^3$ lük yelpaze şeklinde katlanmış bir prototip önermişlerdir. Prototip, geri besleme kontrollü bir çalkalayıcıdan gelen normal bir kalp atışı dalga biçimiyle uyarılmış ve ortalama  $16 \mu\text{W}$  güç üretmiştir (Ansari ve Karami, 2017). Araştırmacılar, katı kalp pili kutusu içinde kapsüllenmiş sert mekanik cihazlara ek olarak, kalbe doğrudan bağlanabilen ve miyokardın deformasyonundan enerji üretebilen esnek enerji toplayıcı geliştirme çalışmaları yapmışlardır. 2014 yılında Dağdeviren ve arkadaşları, kalbin kasılma ve gevşeme hareketlerinden yararlanarak konformal enerji hasadı için gerilime dayalı bir toplayıcı önermiştir (Dağdeviren ve diğ., 2014). şekil 2.2'de ince film şeklindeki toplayıcı şematik olarak gösterilmektedir.



şekil 2.2 : Kalp, akciğer ve diyafram hareketlerinden konformal piezoelektrik enerji toplama ve depolama.

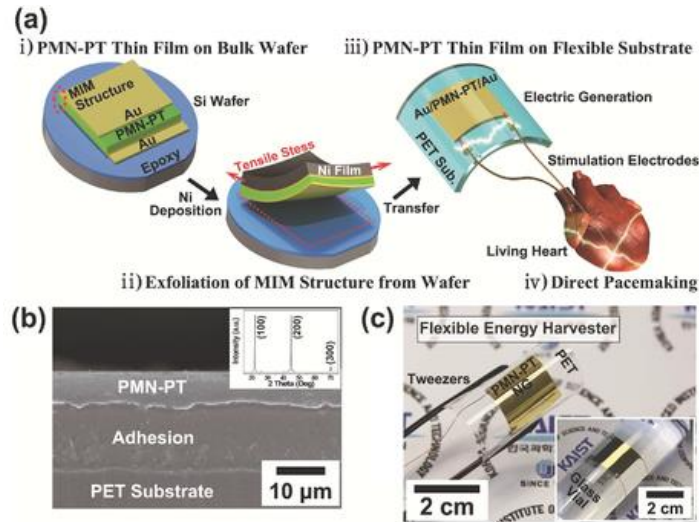
500 nm kalınlığında ince PZT Őeritleri metal elektrotlar arasına sıkıştırılmış, ince bir spin-cast PI substrat tabakası ¼zerine sabitlenerek biyoyumlu malzemelerle kaps¼llenmiřtir. Yapı, eş zamanlı g¼ç ¼retimi ve depolaması i¼in k¼pr¼ doğrultucu ve milimetre ¼l¼ekli bir pil ile entegre edilmiştir. İnce PZT Őerit kompozit, ¼st¼n bir stabilite g¼stermiřtir ve 20 milyon b¼kme d¼ng¼s¼nden sonra s¼rd¼r¼lm¼řt¼r. Esnek piezoelektrik yama, sığır ve koyun kalplerinin ventrik¼llerinin y¼zeyine yapıştırılmıştır. İnce film toplayıcı, 4–5 V'luk bir maksimum a¼ık devre voltajı ¼retmiř ve ¼ok katmanlı istiflenmiş yapıyı kullanırken maksimum g¼ç yoğunluğu  $1,2 \mu\text{W cm}^{-2}$ 'ye ulaşabilmiştir.

Benzer bir ¼alıřma Lu ve ark. tarafından yine esnek PZT Őerit kompozitlerin kullanılmasıyla yapılmıştır (Şekil 2.3). İn vivo deneyleri insan kalp yapısına benzemesi nedeniyle domuzlar ¼zerinde yapmışlardır. Esnek piezoelektrik enerji ¼reten yapı kalbin farklı b¼lgelerine yerleştirilerek voltaj karşılaştırmaları yapılmıştır. Esnek yapı sol ventrik¼l apeksi ile sağ ventrik¼l arasında sabitlendiğinde, tepeden tepeye 3 V'a kadar voltaj elde edilmiştir, bu değerin de piyasada bulunan kalp pillerinin g¼ç gereksinimi i¼in yeterli olduğu sonucuna varmışlardır (Lu ve diğ., 2015).



**Şekil 2.3 :** a ) PZT kondansat¼r yığınları Si gofreti ¼zerinde ¼retimi ve PI ile kaps¼llenmesi, b ) Esnek alt tabaka ¼zerinde ¼retilen ara bağlantı ve kaps¼lleme, c) Esnek ACF kablosuyla bağlı cihaz, d ) Cihazın elektrik bağlantı Şeması.

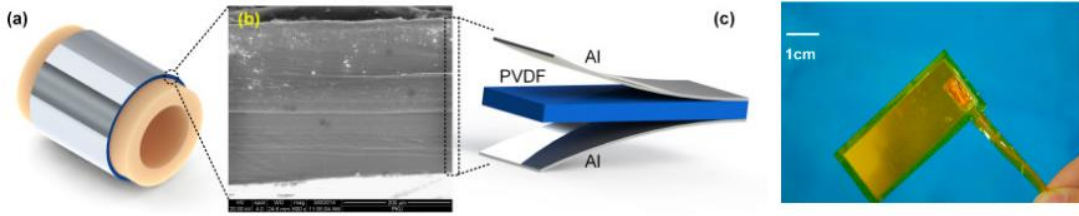
Hwang ve ark. Esnek piezoelektrik dönüştürücülerin enerji yoğunluğunu artırmak için yüksek verimli tek kristalli PMN-PT ( $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})_3 - x\text{PbTiO}_3$ ) tabanlı esnek bir enerji toplayıcı tasarlamışlardır (Hwang ve diğ., 2014). PMN-PT ince filmi mekanik bir Ni pul pul dökme işlemini kullanarak polietilen tereftalat (PET) substrat üzerine aktarmışlardır (Şekil 2.4). Oluşturdukları esnek PMN-PT NG yapı, küçük biyomekanik hareketi ve mekanik deformasyonu 0.223 mA'ya kadar yüksek akım sinyali ve 8.2 V çıkış voltajı ile elektrik enerjisine dönüştürmüştür. Esnek ve ince PMN-PT stimülatörü canlı bir sıçanın kalp kasına kolayca uygulanarak gerçek zamanlı fonksiyonel elektriksel stimülasyona olanak sağlamış ve bu yaklaşımın, pilleri yeniden şarj edebilen ve yapay kalp pillerine uygulama yoluyla kalbi uyarabilen sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak uygulanabilirliğini doğrulamıştır.



**Şekil 2.4 :** a) Esnek PMN-PT piezoelektrik enerji toplayıcının üretim sürecinin ve biyomedikal uygulamasının şematik gösterimi, b) PET substrat üzerindeki PMN-PT ince filmin kesitsel SEM görüntüsü, c) Bir PET substrat üzerinde esnek PMN-PT ince film enerji toplayıcının fotoğrafı (Hwang ve diğ., 2014).

2014 yılında, Deterre ve arkadaşları, kardiyak ortamdaki kan basıncı değişimlerinden enerji toplayan bir kalbin içinde bulunan kurşunsuz bir kalp pili olarak kullanılmak üzere mikro spiral piezoelektrik dönüştürücü tasarlamışlardır. 1.5 Hz ve 180 mN'lik bir uyarma altında (6 mm çapında bir yüzey üzerinde sol ventriküldeki maksimum genlikli basınç değişimlerine karşılık gelir), optimize edilmiş prototip, 3  $\mu\text{J}/\text{cm}^3/\text{kalp}$  atışı maksimum güç yoğunluğuna ulaşmış ve enerji dönüşüm verimliliği %0.57 olarak hesaplanmıştır (Deterre ve diğ., 2013). 2015 yılında Zhang ve ark. tarafından domuz kalbinin çıkan aortunda bir PVDF toplayıcı test edilmiştir. Esnek

PVDF toplayıcının performansını bir lateks boru üzerinde değerlendirmişlerdir (Şekil 2.5). Prototip, dakikada 160 atım olan 80 mmHg'lik bir basınç değişimi altında sırasıyla 681 nW maksimum çıkış gücü ve maksimum 10.3 V voltaj göstermiştir. PVDF filmi bir domuz kalbinin çıkan aortunun etrafına sarıldığında, dakikada 120 atım kalp hızı ve 160/105 mmHg kan basıncı altında maksimum 1.5 V voltaj elde edilmiştir. İmplant yapı, 1  $\mu$ F'lik bir kapasitörü 40 saniye içinde 1.0 V'a kadar şarj edebilme yeteneğine sahiptir ve ortalama güç çıkışının yaklaşık 12.5 nW olduğunu tahmin etmişlerdir (Zhang ve diğ., 2015).



Şekil 2.5 : a) Piezoelektrik üreticinin lateks tüpün etrafına sarılı şematik gösterimi, b) PG'nin kesitsel SEM görüntüleri, c) PG'nin fotoğrafı.

Enerjinin sürdürülebilirliği yüksek güç yoğunluklu ve uzun ömürlü güç kaynakları için oldukça önemlidir. Bu nedenle enerji toplayıcı sistemler üzerine yoğun ilgi gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında, gerçekleştirilen esnek piezoelektrik nano jeneratör yapıya katılan indirgenmiş grafen oksitin, piezoelektrik nanoparçacıkların ve üretim yönteminin sağladığı üstün özellikler, mevcut nanojeneratörlerin yapısının geliştirilmesi ve kullanılan malzemelerin biyouyumlu olması biyomedikal alanda implante cihazlara yeterli gücü sağlayabilmesi açısından katkılı nanojeneratörlerin kullanımının önemi vurgulanmıştır.

### 3. YÖNTEM

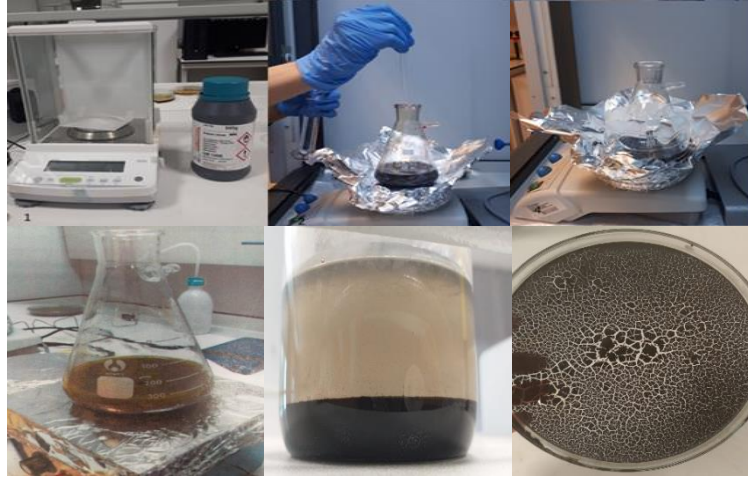
#### 3.1 Katkı Malzemelerinin Üretimi

##### 3.1.1 Modifiye Hummer's Metodu ile Grafen Oksit (GO) Üretimi

Hummers yönteminde grafit, potasyum permanganat gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit ile reaksiyona sokulmaktadır (Topçu, 2012; Marcano ve diğ., 2010; Arbuзов ve diğ., 2012). Hummers yöntemi ile oksidasyondan sonra epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları grafit yapısı içerisine yerleşmektedir. Su ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar, karıştırma işlemi ile tabakalar arasına girdirilerek kuvvetli etkileşim kurdurulur ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylece hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma gösteren GO'ya dönüşmüş olur (Topçu, 2012; Wang ve diğ., 2013; Ke ve diğ., 2014; Hu ve diğ., 2015).

Bu tez çalışmasında, diğer yöntemlere (Brodie, Staundenmaier, Offeman) kıyasla Modifiye Hummer's Yöntemi, üretim miktarının fazla olması, maliyetinin düşük olması, sentez süresinin kısılması, patlamaların olmaması, zehirli gazların oluşmaması gibi avantajları nedeniyle tercih edilmiştir. Sentez işleminin ilk aşamasında, 2.5 g grafit tozu, 1.25 g sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) ve 57.5 mL sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) buz banyosunda karıştırılmıştır. İkinci aşamada kuvvetli bir yükseltgeyici olan 7.5 g potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) çözeltiye yavaşça ilave edilerek karıştırılmıştır. Üçüncü aşamada 1 saat süreden sonra buz banyosu kaldırıldı. Karışıma 250 mL deiyonize su eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Son olarak karışıma uygun karıştırma sıcaklığında 5 mL hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ilave edilerek karıştırmaya devam edilmiştir. Bu aşamada karışımın renginin siyahtan kahverengiye döndüğü gözlenmiştir. Bu işlemlerin sonunda karışım deiyonize su ile pH:7 oluncaya kadar yıkanmış ve filtrelenmiştir. Filtreleme işleminden sonra malzeme etüvde  $50^\circ \text{C}$ 'de 24 saat kurutulmuştur (Yazıcı ve diğ., 2016). Bu süre sonunda toz halinde GO üretilmiştir. Elde edilen malzemenin tüm üretim aşamaları Pamukkale Üniversitesi Biyo-Nano Malzeme Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).

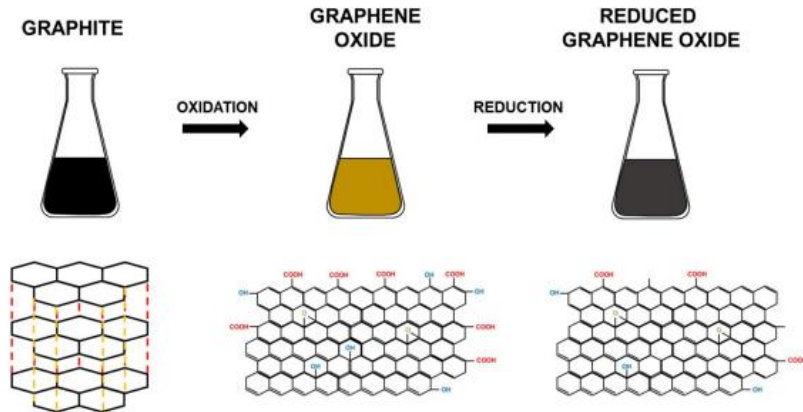




Şekil 3.1 : Hummers yöntemi ile grafen oksit üretim aşamaları.

### 3.1.2 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi

Bölüm 3.1.1’de bahsedilen yöntemle elde edilen grafen oksitin indirgeyici ajanlar kullanılarak yapısındaki oksijen içeriğinin azaltılması işlemi sonucu rGO elde edilmiştir. İndirgeyici ajan olarak hidrazin hidrat ( $H_6N_2O$ ) kullanılmıştır. GO indirgeme işlemi için; 1.5 g toz GO'ya 450 mL deiyonize su ilave edilmiş ve manyetik bir karıştırıcıda 24 saat  $35\text{ }^{\circ}C$ 'de karıştırılmıştır. Karışıma 45 mL hidrazin hidrat eklenmeden önce 2 saat ultrasonik banyo uygulanmıştır. Ardından karışım  $95\text{ }^{\circ}C$ 'de manyetik karıştırıcıda bir süre karıştırılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Son olarak karışım deiyonize su ile yıkandıktan sonra filtrelenerek kalan malzeme belirli bir sıcaklık ve sürede kurutularak toz rGO elde edilmiştir (Tiyek ve diğ., 2016) (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : GO ve rGO üretim sürecinin ve kimyasal yapısının şematik gösterimi (Ghulam ve diğ., 2022).

### 3.1.3 Hidrotermal Yöntem ile Baryum Titanat (BaTiO<sub>3</sub>) Nanoparçacık Üretimi

Hidrotermal yöntem, nanomalzeme hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Hidrotermal yöntemde, nanomalzemelerin oluşumu, oda sıcaklığından çok yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Hazırlanacak malzemelerin morfolojisini kontrol etmek için reaksiyondaki ana bileşimin buhar basıncına bağlı olarak düşük basınç veya yüksek basınç koşulları kullanılabilir. Birçok nanomalzeme, bu yaklaşımın kullanılmasıyla başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez yönteminin diğerlerine göre önemli avantajları vardır. Hidrotermal sentez, yüksek sıcaklıklarda kararlı olmayan nanomateryaller üretebilir. Yüksek buhar basınçlı nanomalzemeler, minimum malzeme kaybıyla hidrotermal yöntemle üretilebilir. Sentezlenecek nanomalzemelerin bileşimleri, sıvı faz veya çok fazlı kimyasal reaksiyonlar yoluyla hidrotermal sentezde iyi kontrol edilebilir (Gan ve diğ., 2020).

Baryum titanat nanoparçacıklarının üretiminde, başlangıç malzemeleri olarak baryum hidroksit oktahidrat (Ba(OH)<sub>2</sub>\*8 H<sub>2</sub>O), anataz titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) ve potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. İlk aşamada baryum ve titanyumdan oluşan belirli molar oranlarında (Ba/Ti molar oranı 1-4 aralığında ) bir çözelti hazırlanmıştır. Ardından 1 M KOH, belirli miktar saf su içerisinde tamamen eritilerek alkali sulu ayrı bir çözelti hazırlanmıştır. Elde edilen bu çözeltilere Baryum hidroksit ve titanyum dioksitten oluşan karışım çözeltisi eklenerek tüm karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Zhu ve diğ., 2009). Belli bir süre karıştırıldıktan sonra malzeme, hidrotermal reaktörü içerisine alınarak ve 220-250 °C sıcaklıkta yaklaşık 60-72 saat aralığına ayarlanarak fırın içerisine yerleştirilmiştir. Hidrotermal işleminin tamamlanmasının ardından çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra süzme işlemine tabii tutulmuş, kalan malzeme safsızlıkları gidermek adına birkaç kez organik asitler ve distile su ile yıkanarak 80°C'de etüvde 24 saat kurutulmuştur. Tüm işlemlerin sonunda toz halde BT nanoparçacıkları elde edilmiştir (Şekil 3.3).



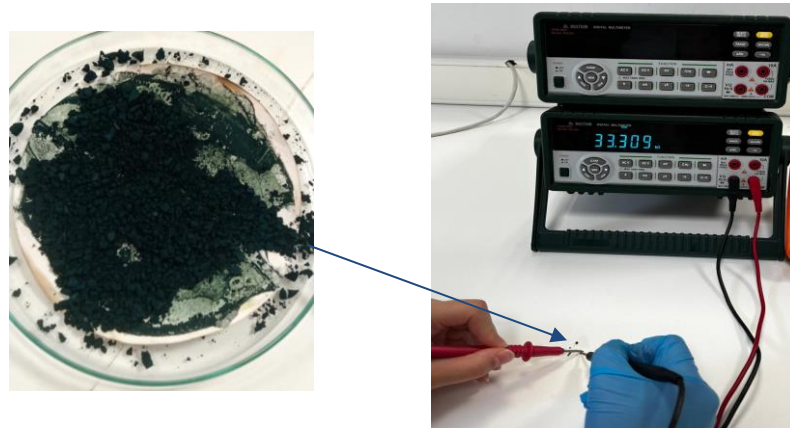


Şekil 3.3 : a) Hidrotermal reaktör içerisinde BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının üretimi, b) Tüm işlemler sonucunda elde edilen toz BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının görüntüsü.

### 3.1.4 Polianilin (PANI) Sentezi

PANI üretiminde Hidroklorik asit (HCl) kullanılan yöntem tercih edilmiştir. Bu yöntemde üretim aşamasında kullanılan amonyum persülfat (APS) ve anilin mol oranları iletkenliği etkilemektedir.

4,44 ml anilin üzerine 30 ml HCl+ 130 ml saf su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda buz banyosunda karıştırılmıştır. Ardından 11 g APS 7 ml HCl+ 33 ml saf su çözeltisinde çözdürülerek ikinci bir karışım hazırlanmıştır. Buz banyosunda karıştırılmaya devam eden anilin çözeltisine APS çözeltisi çok yavaş bir şekilde damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon 1 gece karışmaya bırakılmıştır. Gece boyunca karıştırılmaya bırakılan karışımın karıştırılması sonucunda oluşan katalizör bol miktarda saf su ve ardından asetonitril (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) ile 1 kez yıkanmış ve süzdürülmüştür. Süzme işlemini takiben tekrar saf su ile yıkanarak süzgeç kağıdında etüve alınmıştır. Etüvde 7 saat 50-55°C’de kurumaya bırakılmıştır. Tüm işlemler sonunda yaklaşık 3 g zümrüt renginde iletken PANI tozu elde edilmiştir (Karaçoban, 2006) (Şekil 3.4).

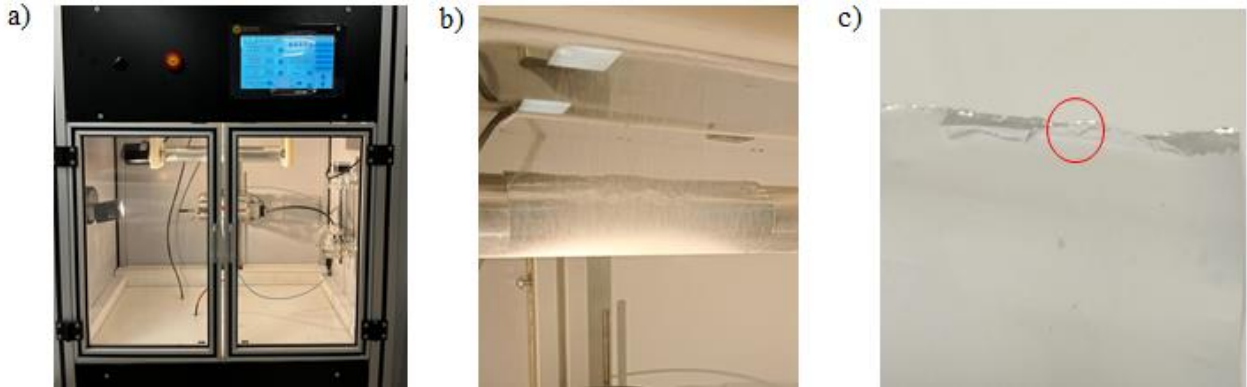


Şekil 3.4 : PANI polimerinin iletkenliğinin ölçülmesi.

## 3.2 Elektrosinning Yöntemi ile Nanolif Üretimi

### 3.2.1 Katkısız Poliviniliden diflorür (PVDF) Nanoliflerin Üretimi

Katkısız nanolif üretmek amacıyla çözücü olarak hacimce 7:3 oranında Aseton/DMF karışımı hazırlanmış ve bu karışıma kütlece (%10 w/v) polimer içerecek miktarda PVDF eklenerek çözelti 40-50 °C'de PVDF tamamen çözüne kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Tam çözünme gerçekleştiğinde PVDF çözeltisi, oda koşullarına kadar soğutulmasının ardından elektrosinning işlemi için hazır hale gelmiştir. Çözelti elektrosinning cihazı içerisinde yer alan 5 mL'lik şırınga ile çekilerek cihazın parametreleri ayarlanmıştır. Parametreler, çözelti besleme hızı 4-8 µl/dk, iğne-toplayıcı arası mesae 15-20 cm, voltaj 22-23 kV ve toplayıcı dönme hızı 200 rpm olarak ayarlanmıştır. Verilen her bir parametre değeri üretim esnasında değiştirilerek optimum değerler belirlenmiştir. Üretim süreci 1.5-2 saat kadar sürmüş ve sonucunda toplayıcı üzerine yerleştirilen alüminyum folyo üzerinde katkısız nanolifler elde edilmiştir (Şekil 3.5). Nanoliflerin üretimi Pamukkale Üniversitesi Biyo-Nano Malzeme Laboratuvarında, FYTRONIX markalı Elektrosinning cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5 : a) FYTRONIX markalı Elektrosinning cihazı, b) Nanoliflerin toplayıcı üzerinde birikmesi, c) Alüminyum folyo üzerine kaplanan nanoliflerin resmi.

### 3.2.2 BaTiO<sub>3</sub> Katkılı PVDF Nanoliflerin Üretimi

Katkılı solüsyonu hazırlamak üzere yine aynı miktar ve oranlarda PVDF ve Aseton/DMF kullanılmıştır. PVDF'ye kütlece (%15 w/w) olacak şekilde BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığı ölçülmüştür. BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığına, polimer içerisinde homojen bir şekilde tamamen dağılması için önce Aseton/DMF çözücüsü içinde 2 saat ultrasonik uygulanmıştır. BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının tamamen çözünmesinin ardından PVDF tozu eklenmiş ve 4-6 saat manyetik karıştırıcıda 50°C'de karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda solüsyon elektrospinning işlemi için hazır hale gelmiştir. Elde edilen solüsyonun homojenliğini artırmak için tekrar 1-2 saat ultrasonik işlem uygulanmıştır. Solüsyon şırınga ile belirlenen miktarda alınarak elektrospinning cihazına yerleştirilmiş ve uygun parametreler ayarlanmıştır. Tüm solüsyonlardan hemen hemen aynı parametre değerlerinde nanolifler elde edilmiştir.

### 3.2.3 rGO ve BaTiO<sub>3</sub> Katkılı PVDF Nanoliflerin Üretimi

rGO katkılı solüsyonun hazırlanmasında bir önceki BaTiO<sub>3</sub> katkılı PVDF solüsyonu aynı şekilde hazırlanacaktır. İkinci bir katkı malzemesi olarak kullanılan rGO'dan kütlece (%0.25 w/w) olacak şekilde rGO'nun miktarı hesaplanıp hassas terazide ölçülmüştür. Burada yine daha homojen bir polimer solüsyonu elde etmek amacıyla rGO ve BaTiO<sub>3</sub> birlikte çözücü içerisinde 2 saat ultrasoniğe tabii tutulmuş ardından PVDF tozu eklenerek 4-6 saat manyetik karıştırıcıda homojen çözelti haline gelene kadar karıştırılmıştır. Ardından yine elektrospinning işlemi öncesi ultrasonik işlem uygulanmış ve solüsyon elektrospinning için uygun hale gelmiştir.

Bu tez çalışmasında PVDF'nin piezoelektrik ve dielektrik özelliklerini artırmak için katkı malzemeleri olarak kullanılan rGO ve BaTiO<sub>3</sub>'ün katkılanmalarının ardından katkısız ve katkılı PVDF nanoliflerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Özellikle rGO'nun nanolife katkılanması sonucu nanolifte meydana getirdiği etki söz konusu olduğundan PVDF ve BaTiO<sub>3</sub> miktarlarının sabit tutularak, toplam katkısız ve farklı miktarlarda rGO katkısından oluşan 7 farklı solüsyon hazırlanmıştır. Her bir solüsyondan elde edilen nanolifler ile 7 adet PENG için sensör yapısı hazırlanmıştır. Her bir sensör 7 adet farklı kodla isimlendirilmiş ve tezde o isimde kodlarla bahsedilmiştir (Tablo 3.1).

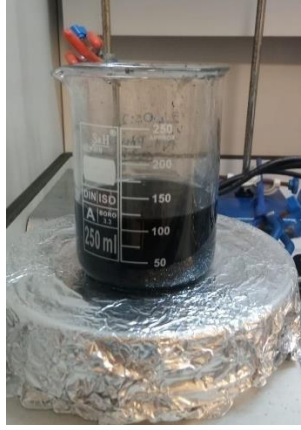
**Tablo 3.1 :** 7 adet sensörün kodlandırılması.

<b>Sensör (Katki Oranları)</b>	<b>Kod</b>
% 10 PVDF (7/3 Aseton/DMF)	S-1
% 10 PVDF+ % 15 BaTiO <sub>3</sub> (7/3 Aseton/DMF)	S-2
% 10 PVDF+ % 15 BaTiO <sub>3</sub> +%0,25 rGO (7/3 Aseton/DMF)	S-3
% 10 PVDF+ % 15 BaTiO <sub>3</sub> +%0,5 rGO (7/3 Aseton/DMF)	S-4
% 10 PVDF+ % 15 BaTiO <sub>3</sub> +% 1 rGO (7/3 Aseton/DMF)	S-5
% 10 PVDF+ % 15 BaTiO <sub>3</sub> +% 1,5 rGO (7/3 Aseton/DMF)	S-6
% 10 PVDF+ % 15 BaTiO <sub>3</sub> +%2 rGO (7/3 Aseton/DMF)	S-7

### 3.2.4 PANI-rGO-PVA Nanoliflerin Üretimi

Elektrospinning için, PANI-rGO solüsyonunun PVA solüsyonuna eklenmesiyle viskoz bir çözelti hazırlanmıştır.

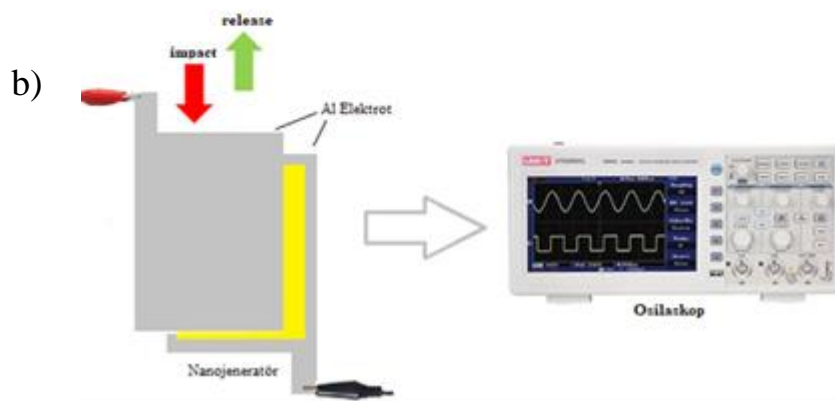
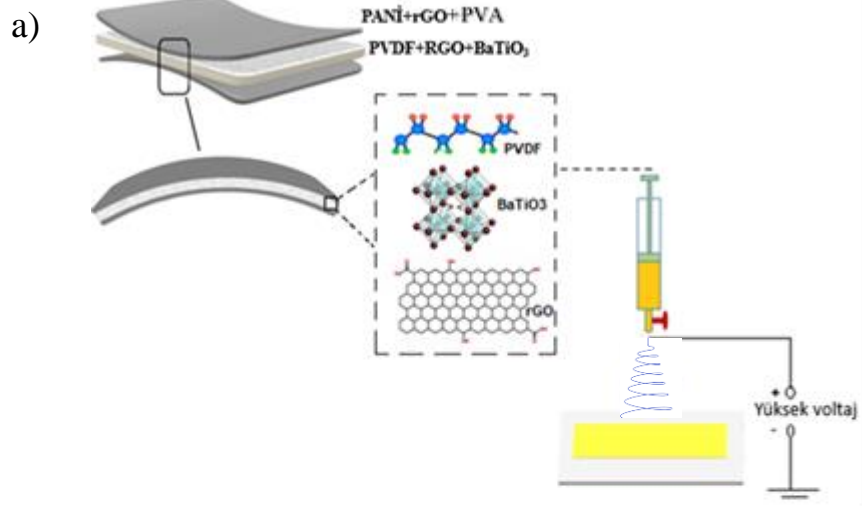
İlk aşamada %0.2'lik rGO 50 ml 1 M HCl içerisinde 1 saat boyunca ultrasonikasyon ile disperse edilmiştir. Ardından dispersiyona 2 ml anilin ilave edilerek 1 saat kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. APS'nin HCl içerisinde çözdürülmesiyle başka beherde ikinci bir karışım hazırlanmıştır. Elde edilen APS solüsyonu karışmaya devam eden anilin-rGO dispersiyonuna pipet yardımıyla damla damla eklenerek polimerizasyon için 12 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. 12 saat sonunda oluşan çözeltinin süzülmesiyle elde edilen çökelti deiyonize su ve etanol ile birkaç kez yıkanarak kurumaya bırakılmıştır. Ardından rGO-PANI nanokompoziti 2 saat ultrasoniğe tabii tutulmuştur. %10'luk PVA sulu çözeltisinin hazırlanmasıyla sonike edilen rGO-PANI, PVA çözeltisine eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan viskoz çözelti elektrospinning için hazır hale gelmiştir (Şekil 3.6). Elde edilen nanolifler  $V= 22-23$  kV voltaj aralığında,  $d= 15$  cm, 200 rpm parametre değerlerinde üretilmiştir.



Şekil 3.6 : PANI-rGO-PVA solüsyonu.

### 3.3 Esnek Piezoelektrik Nanogeneratör (PENG) Yapısının Tasarlanması

Elektrospinning yöntemiyle elde edilen (bkz. Bölüm 3.2) katkılı ve katkısız nanolifler PENG yapısı tasarlanması için iletken elektrot olarak kullanılan alüminyum (Al) folyolar arasına (paralel levhalar) alınmıştır. Alt elektrot olarak, elektrospinning esnasında piezoelektrik nanoliflerin üzerine biriktirildiği Al folyo 4x4 cm<sup>2</sup>'lik boyutlarda kesilerek kullanılmıştır. Üst Al elektrot ise 3.5x3.5 cm<sup>2</sup>'lik daha küçük boyutta kesilerek tasarlanmış ve elektriksel ölçüm hesaplamalarında (dielektrik ölçümler) bu elektrot boyutlarından elde edilen alan hesabı kullanılmıştır. Ardından Al elektrotlara oksiti alınmış bakır kablolar iletken gümüş pasta ile tutturulmuştur. Gümüş pastanın kurumasının ardından hazır hale gelen 7 adet sensör, kontak kontrol ölçümleri yapılarak Pamukkale Üniversitesi Biyo-Nano Malzeme Laboratuvarı'nda bulunan Laminatör Cihazı kullanılarak Poli Vinil Klorür (PVC) ile kaplanmıştır (Şekil 3.7 c- sağ). Böylece 7 adet PENG tasarımı oluşturulmuş ve elektriksel ölçümlerinin alınması için hazır hale getirilmiştir. Tüm elektriksel ölçüm sonuçlarının yapılmasının ardından en iyi sonuç gösteren PENG, Al elektrot yerine PANI-rGO-PVA elektrotları kullanılarak tamamı nanoliflerden oluşan esnek PENG tasarımı oluşturulması amaçlanmıştır. Şekil 3.7 a'da oluşturulması planlanan PENG tasarımının şematik gösterimi, Şekil 3.7 b'de tasarlanan PENG yapısının şematik gösterimi ve Şekil 3.7 c'de ise PENG yapısının gerçek görüntüsü verilmiştir.



c)



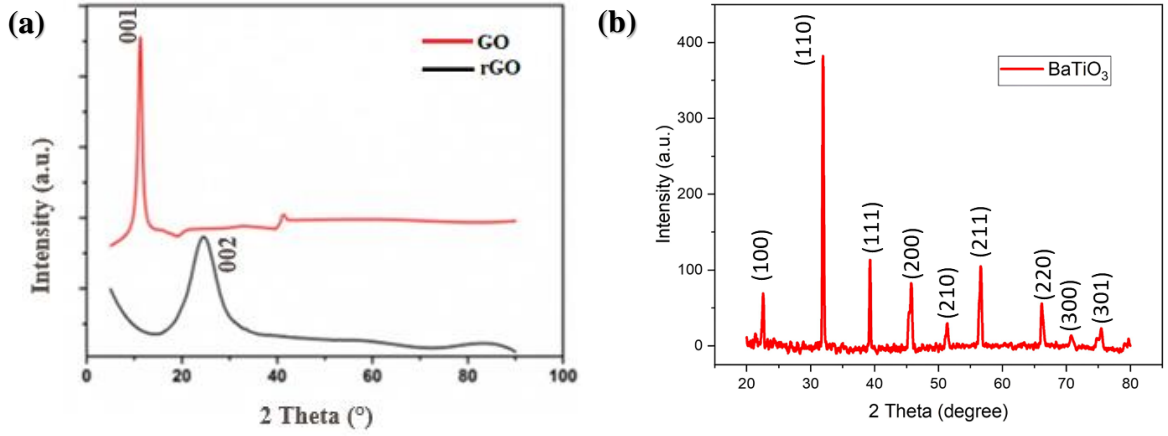
**Şekil 3.7 :** a) Oluşturulan PENG yapısının şematik gösterimi, b) Elektriksel ölçüm için hazırlanan PENG yapısı, c) Tasarlanan PENG'in resmi.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Yapısal Analiz

#### 4.1.1 X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD) Analizleri

Oluşturulan PENG yapısında, katkı malzemeleri olarak üretilen rGO ve BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacıklarının yapısal özellikleri ilk olarak XRD analizi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.1 a ve b'de sırasıyla GO, rGO ve BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığına ait XRD grafikleri verilmektedir.



Şekil 4.1 : a) GO ve rGO' ya, b) BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığına ait XRD grafiği.

Şekil 4.1 a'da verilen GO ve rGO'ya ait XRD grafiğinde, GO, (001) kristal düzlemine karşılık gelen 11.27°'de keskin bir tepe noktası gösterirken, rGO ise (002) kristal düzleminde 24.50°'de geniş bir tepe noktası göstermektedir. rGO'nun daha geniş bir tepe noktasına sahip olması, GO'nun rGO'ya indirgenmesi işlemi sırasında oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Hidayah ve diğ., 2017). Bu, grafenin  $\pi$ -konjuge yapısının üretilen rGO'da restore edildiğini gösterir (Thakur ve Karak 2012; Cui ve diğ., 2011). GO ve rGO'ya ait XRD spektrumu literatür ile uyumludur. Bu veriler ışığında rGO ve GO Hummers yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Şekil 4.1 b'de verilen BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığına ait XRD grafiğinde tüm pikler, BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının oluşumunu sergilemektedir. Grafikten elde edilen pikler perovskite yapısına ait karakteristik piklerdir. 22.40°, 31.70°, 39.29°, 45.73°, 51.28°, 68.88°, 70.52°, 76.42°



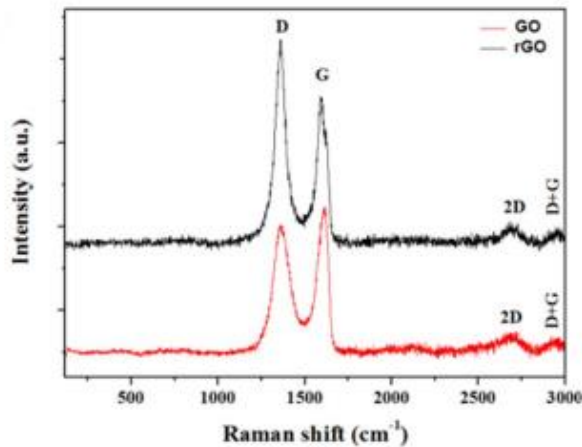
56.53°, 66.07°, 70.85°, 75.38°'deki pikler sırasıyla (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300) ve (301) düzlemlerine atfedilmektedir. BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının XRD grafiğinden Debye Scherrer denklemi (Denklem 4.1) kullanılarak ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Ortalama parçacık boyutu, (110) düzlemindeki en güçlü pikin belirlenmesiyle bulunmuştur.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Burada;  $\lambda$ , X-ışını dalga boyu,  $\theta$ , Bragg kırınım açısı ve  $\beta$ ,  $\theta$  kırınım açısında görünen XRD pikinin yarı maksimumda hesaplanan tam genişlik değeridir (*FWHM*). Verilen denklemden yola çıkarak BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının boyutu  $\cong$  42 nm bulunmuştur. Sonuç olarak Hidrotermal yöntemiyle perovskite yapıda, istenilen boyutta nanoparçacık üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.2 Raman Spektroskopisi Analizleri

Raman spektroskopisi, malzemedeki atomların veya moleküllerin yaptığı bağları ve kristal yapıda meydana gelen kusurlar hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle bu karakterizasyon yöntemi grafen ve grafen türevi malzemelerin moleküler yapısını belirlemek için kullanılmaktadır (Altınay ve diğ., 2022). Raman Spektroskopisi ölçümleri Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme ve Uygulama Merkezi (MARGEM)'de gerçekleştirilmiştir.



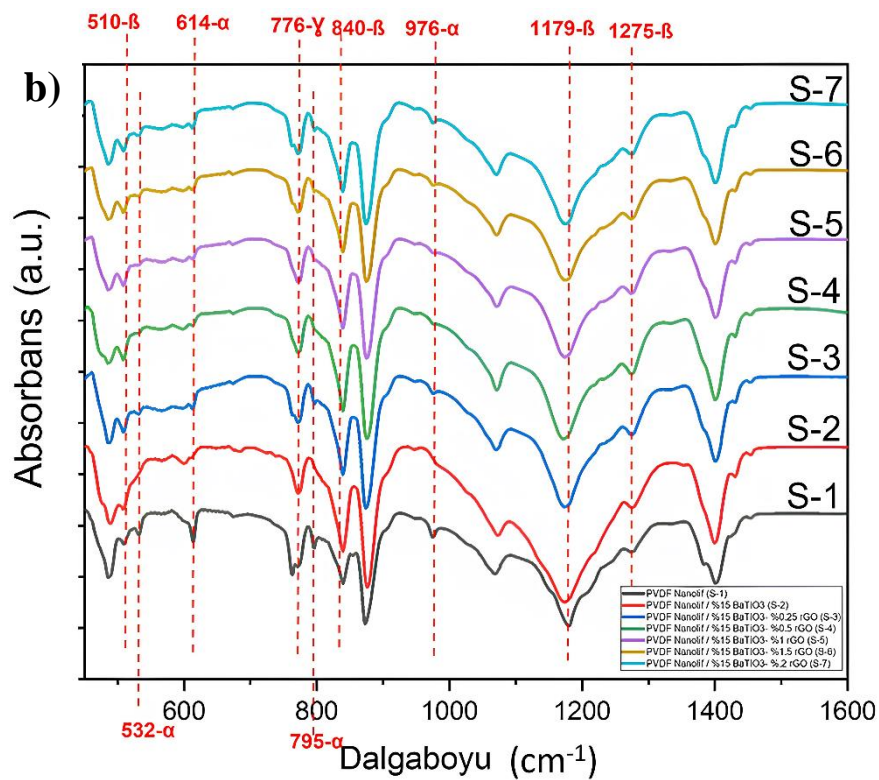
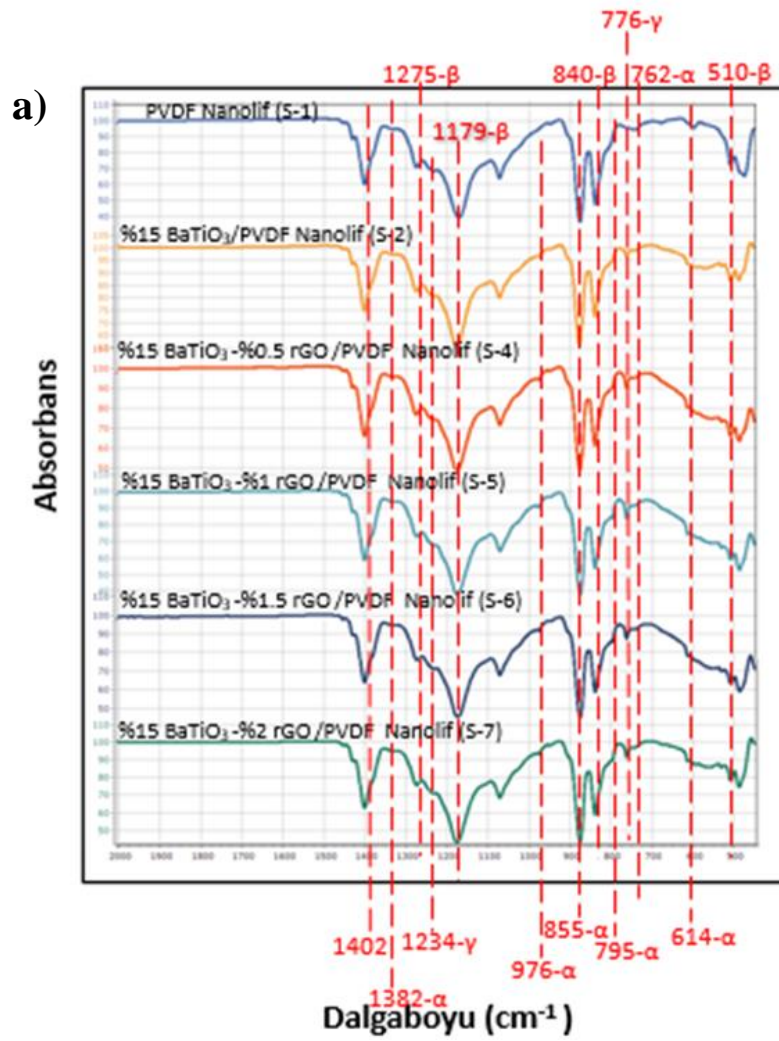
Şekil 4.2 : GO ve rGO 'ya ait Raman spektrum grafiği.

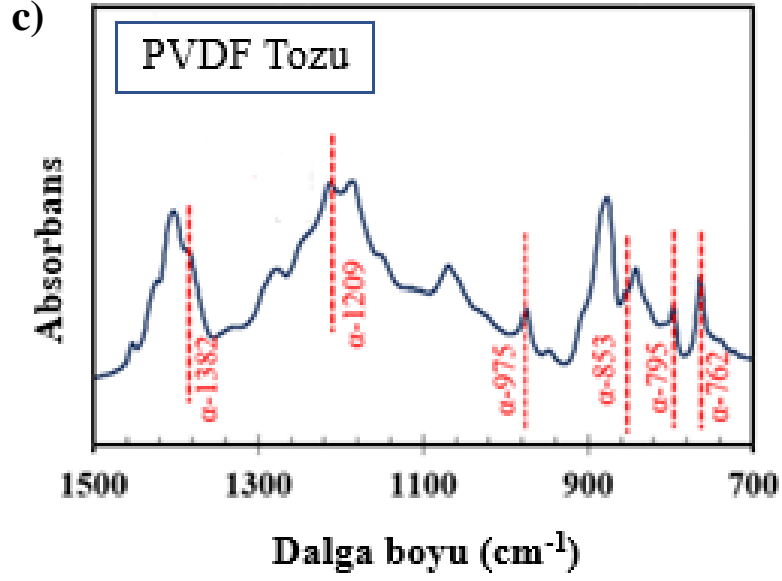
Şekil 4.2’de verilen Raman spektroskopisi grafiğinde, grafene ait  $D$ ,  $G$  ve  $2D$  karakteristik pikleri elde edilmiştir.  $G$  piki düzenli yapıları gösterirken  $D$  piki ise düzensizlikleri göstermektedir. Bu nedenle  $D$  pikinin rGO’da GO’dan daha yüksek olması indirgenme işlemi sırasında GO’daki oksijen içeren grupların uzaklaşmasıyla yapının değiştiğini göstermektedir.  $I_D/I_G$  oranı GO’da 0,88, rGO’da 1,38 olarak bulunmuştur. Böylece  $I_D/I_G$  oranı rGO’da daha yüksektir. Bu da yapıların başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.

#### 4.1.3 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizleri

PVDF polimeri, yapısında  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  yarı kristal fazları içerdiğinden polimerin kristal formlarını belirlemede FT-IR spektroskopisi yöntemi kullanılır. Polimere uygulanan yöntem veya katkılama işlemleri sonucunda fazlar arasında geçiş meydana gelir. PVDF’nin daha iyi piezoelektrik özellik sergilemesinde yapısında bulunan elektroaktif fazlar önemli rol oynar.  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları elektroaktif fazlar olmakla birlikte  $\beta$  fazı en iyi piezoelektrik ve ferroelektrik özellik sergilediğinden temel kristal fazdır. PVDF  $\beta$  kristalin fazda,  $510\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$ ,  $1179\text{ cm}^{-1}$ ,  $1275\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında absorban pikleri verirken  $\alpha$  kristalin fazda ise  $408\text{ cm}^{-1}$ ,  $532\text{ cm}^{-1}$ ,  $614\text{ cm}^{-1}$ ,  $762\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{ cm}^{-1}$ ,  $855\text{ cm}^{-1}$ ,  $976\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında pik verir (Pourghaffari, 2020).  $510\text{ cm}^{-1}$  ve  $840\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarındaki absorban pikleri  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarında ortak olduğundan bu pikler  $\gamma$  fazını belirlemede rol oynar (Ünsal, 2018).  $776\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda da yine  $\gamma$  fazı absorban piki verir.

Hem elektrospinning yönteminin  $\beta$  faz oluşumunu destekleyen bir üretim yöntemi olması hem de polimere katkılanan katkı malzemelerinin  $\beta$  faz oluşumu ya da artışı üzerinde etkisinin olmasıyla üretilen katkılı ve katkısız PVDF nanoliflerinde  $\beta$  faz oluşumunu gözlemlemek için FT-IR analizi yapılmıştır.





Şekil 4.3 : a) İlk üretimde elde edilen katkılı ve katkısız PVDF nanoliflerine ait faz oluşumlarını gösteren FT-IR spektrumu, b) İkinci üretimde elde edilen katkılı ve katkısız PVDF nanoliflerine ait faz oluşumlarını gösteren FT-IR spektrumu c) PVDF tozuna ait FT-IR spektrumunun literatür örneği (Fuh ve diğ., 2017).

Elektriksel ölçümlerinin tekrarlanması adına tüm nanolifler yeniden üretilmiştir (Bkz. Bölüm 4.2.1). Birinci ve ikinci üretimde elde edilen katkılı ve katkısız PVDF nanoliflerine ait FT-IR spektrum grafikleri sırasıyla şekil 4.3 a ve b’de, PVDF tozuna ait FT-IR spektrum grafiği de Şekil 4.3 c’de verilmektedir. Her üç grafikten de anlaşılacağı gibi toz PVDF ile karşılaştırıldığında PVDF nanoliflerinde  $\alpha$  fazının karakteristik tepe noktalarının azaldığı ve  $\beta$  fazlarının oluştuğu gözlemlenmektedir. Böylece elektrospinning yönteminin  $\beta$  faz oluşumu için etkili bir yöntem olduğu bu tez çalışmasında da görülmüştür.

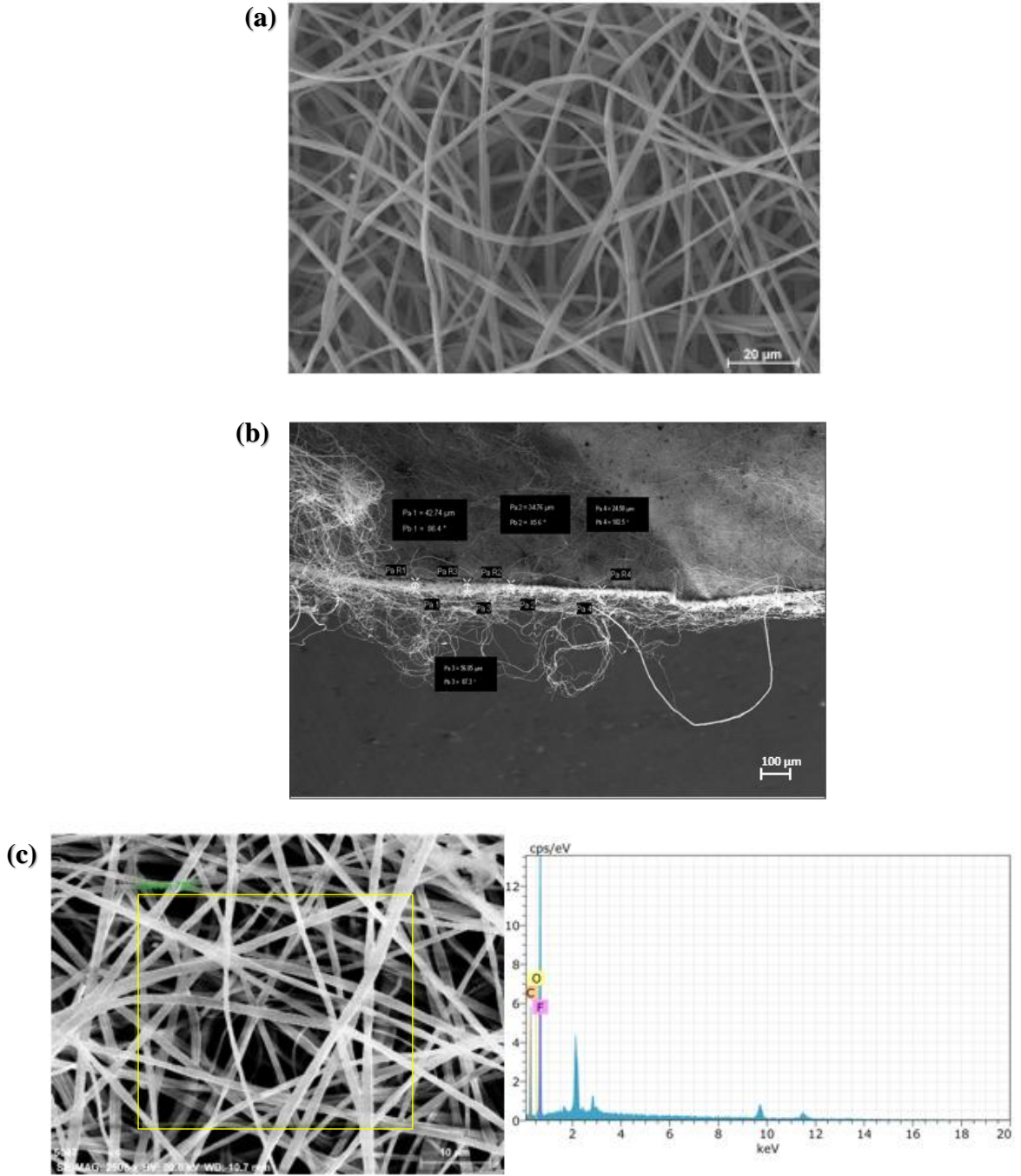
Şekil 4.3 a’da birinci ölçüme ait spektrumda, saf PVDF nanolifi ve katkılı nanolifler karşılaştırıldığında katkılı nanoliflerde saf PVDF’ e göre katkı oranı arttıkça  $762\text{ cm}^{-1}$  ve  $1382\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarındaki  $\alpha$  fazına ait piklerde azalma olduğu,  $1179\text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna ait pikte ise  $\beta$  fazında artış olduğu görülmektedir.

Şekil 4.3 b'de ikinci ölçüme ait spektrumda, saf PVDF nanolifi ve katkıli nanolifler karşılaştırıldığında ise katkıli nanoliflerde saf PVDF' e göre katkı oranı arttıkça 532  $\text{cm}^{-1}$ , 614  $\text{cm}^{-1}$ , 795  $\text{cm}^{-1}$ , 976  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarındaki  $\alpha$  fazına ait piklerde azalma olduğu, 408  $\text{cm}^{-1}$ , 762  $\text{cm}^{-1}$ , 855  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboylarında ise  $\alpha$  fazına ait piklerin kaybolduğu görülmektedir. 510  $\text{cm}^{-1}$ , 840  $\text{cm}^{-1}$ , 1179  $\text{cm}^{-1}$  ve 1275  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboylarındaki  $\beta$  fazına ait piklerde ise artış olduğu net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca bir diğer elektroaktif faz olan  $\gamma$  fazına ait piklerin de oluştuğu görülmektedir. 776  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki  $\gamma$  fazına ait pikin katkılamaıyla birlikte arttığı açıkça görülmektedir. Böylece birinci ve ikinci üretime ait FT-IR analiz sonuçları karşılaştırıldığında, ikinci üretimde elde edilen nanoliflerde  $\beta$  fazına ait piklerin artışı net şekilde gözlenirken,  $\alpha$  fazındaki piklerin de azalmayla birlikte kaybolduğu görülmektedir. Bunun sebebinin ilk üretimde dönel tamburun sabit tutulup ikinci üretim esnasında döndürülmesidir. Böylece daha düzgün şekilde yönlendirilmiş nanolifler elde edilmiştir bu da  $\beta$  faz oluşumunu desteklemektedir.

Böylece elde edilen FT-IR analiz sonuçlarına göre, elektrospinning yöntemiyle üretilen katkıli PVDF nanoliflerinde hem yöntemin hem de katkı malzemelerinin elektroaktif  $\beta$  fazının oluşumunu desteklediği ve sonuçların literatürle de uyumlu olduğu görülmektedir.

#### **4.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri (Birinci Üretim)**

Üretilen piezoelektrik nanoliflerin yüzey morfolojisini incelemek için katkısız ve katkıli örneklerin SEM ve SEM-EDS (elementel analiz) analizleri Pamukkale Üniversitesi İleri Araştırma Merkezi'nde (İLTAM) yapılmıştır. Ayrıca elektriksel ölçümlerde kullanılmak üzere elde edilen nanoliflerin kalınlıklarını belirlemek için SEM ölçümlerinden liflerin cross-section (enine kesit) görüntüleri alınmıştır. Elementel analiz, katkı malzemelerinin varlığını doğrulamak için katkıli ve katkısız PVDF nanolif yapılarının kalitatif analizi için ilk üç farklı örnekte kullanılmıştır.



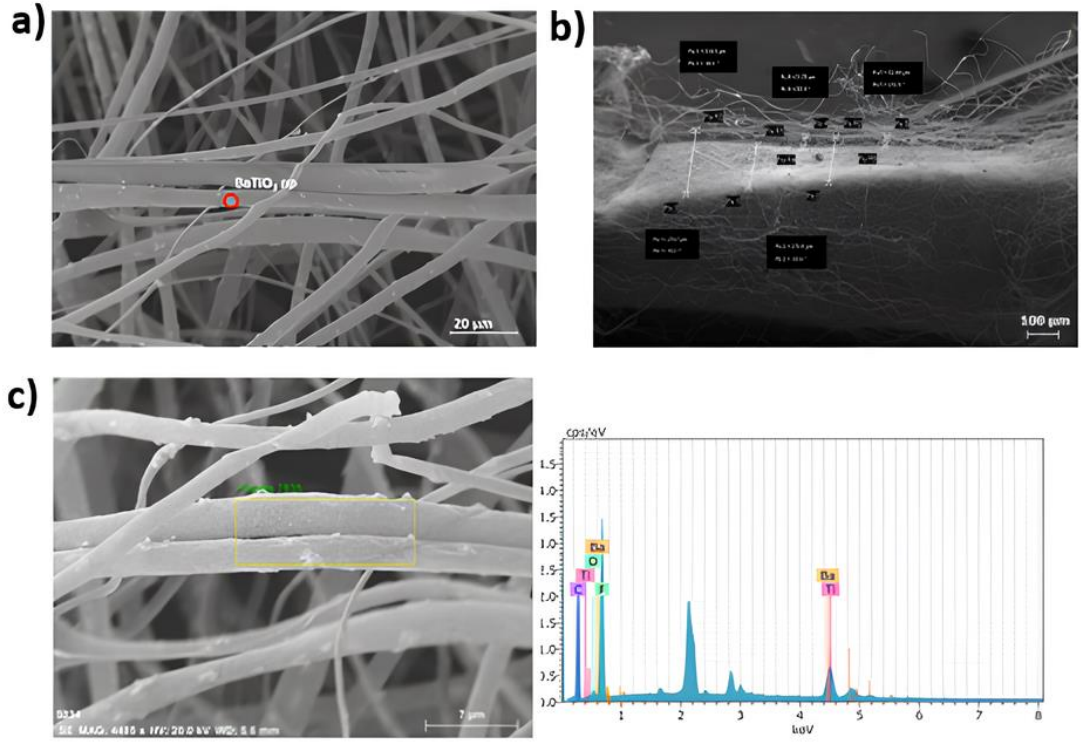
Spectrum: Objects 7847

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
F	9	K-series	57.04	57.04	45.95	6.78
C	6	K-series	40.78	40.78	51.97	5.49
O	8	K-series	2.18	2.18	2.08	0.54
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 4.4 : S-1 kodlu nanoliflerine ait a) SEM görüntüsü, b) cross section görüntüsü, c) elementel analiz grafikleri ve değerleri.



Şekil 4.4 a'da katkısız PVDF nanoliflerine ait SEM görüntüsü verilmekte ve nanolif oluşumunu doğrulamaktadır. Buradan yola çıkarak PVDF nanoliflerinin ortalama çapı hesaplanmıştır. Şekil 4.4 b'de PENG'lerin dielektrik hesaplamalarında kullanılmak üzere nanoliflerin kalınlıklarının ölçülmesi adına cross section görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.4 c'de ise SEM görüntüsünden elde edilen sarı ile işaretli alan seçilerek PVDF nanoliflerine ait elementel analiz sonuçları verilmektedir. Grafik ve tablodan da anlaşılacağı üzere PVDF polimerine ait karakteristik F ve C piklerinin keskin bir şekilde mevcut olduğu görülmektedir. Yapıda oluşan O atomuna ait pikin ise ortamdan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

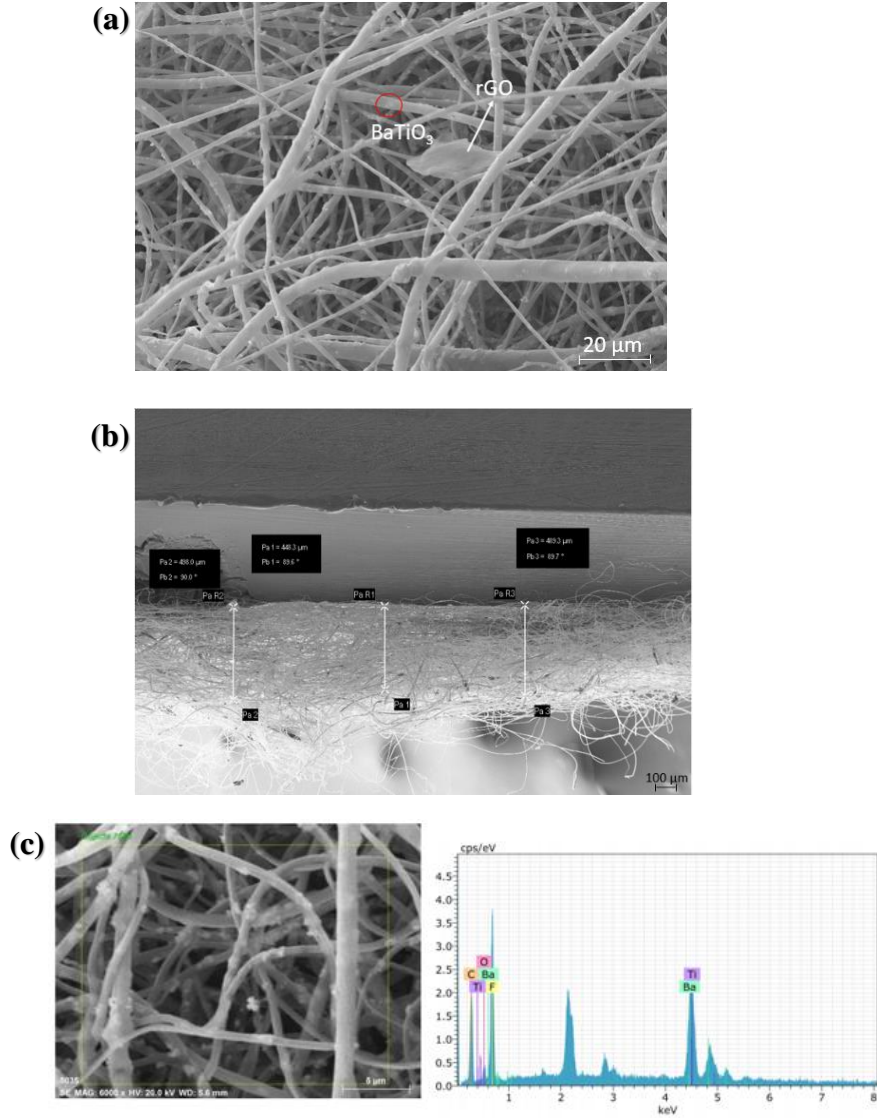


Spectrum: Objects 7835

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
F	9	K-series	11.34	43.98	37.86	1.49
C	6	K-series	10.67	41.35	56.30	1.50
Ti	22	K-series	1.53	5.94	2.03	0.07
Ba	56	L-series	1.46	5.66	0.67	0.07
O	8	K-series	0.79	3.07	3.14	0.22
Total:			25.80	100.00	100.00	

Şekil 4.5 : S-2 kodlu nanoliflerine ait a) SEM görüntüsü, b) cross section görüntüsü, c) elementel analiz grafikleri ve değerleri.

Şekil 4.5 a'da BaTiO<sub>3</sub> np katkılı PVDF nanoliflerine ait SEM görüntüsü verilmektedir. Kırmızı ile işaretli alanda BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının yapıya katıldığı görülmektedir. SEM-EDS analiz sonuçlarında PVDF'ye ait C ve F atomlarının yanında Ba, Ti ve O atomlarına ait piklerin tanımlanması da BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının katkılanarak kompozit nanoliflerin oluştuğunu göstermektedir.



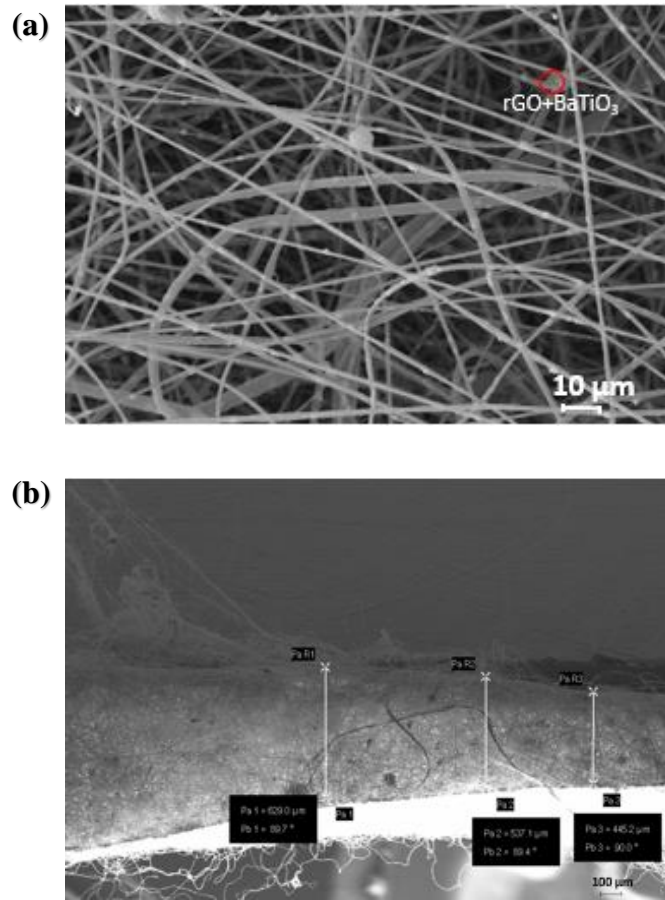
Spectrum: Objects 7836

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Error (1 Sigma) [wt. %]
F	9	K-series	13.09	35.00	38.87	1.88
C	6	K-series	9.52	25.46	44.72	1.54
Ba	56	L-series	6.90	18.45	2.83	0.23
Ti	22	K-series	6.07	16.22	7.15	0.21
O	8	K-series	1.82	4.87	6.42	0.47
Total:			37.41	100.00	100.00	

Şekil 4.6 : S-3 kodlu nanoliflerine ait a) SEM görüntüsü, b) cross section görüntüsü, c) elementel analiz grafikleri ve değerleri.

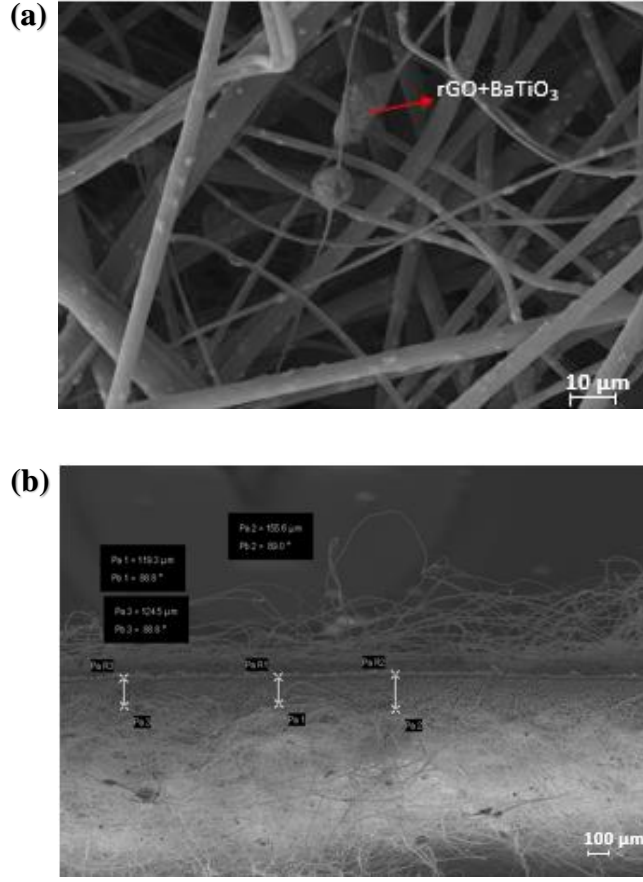


Şekil 4.6 a'da verilen SEM görüntüsünde ok işareti ile belirtilen yerde rGO yapısının varlığı gösterilmektedir. Böylece PVDF polimerine hem BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının hem de rGO'nun katkılanmasıyla elde edilen nanoliflerde homojen bir dağılım söz konusudur. Ayrıca elementel analiz sonuçlarında Ba ve Ti piklerinin daha keskin olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin yapıya katılan rGO'nun geniş yüzey alanına sahip olmasıyla BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF arayüz etkileşimini artırdığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. O atomuna ait pikte meydana gelen artış ise rGO'nun katkılanmış olduğunu göstergesidir. Böylece elde edilen SEM analiz sonuçlarına göre rGO-BaTiO<sub>3</sub>/ PVDF nanokompozit yapının oluştuğu gözlemlenmiştir.



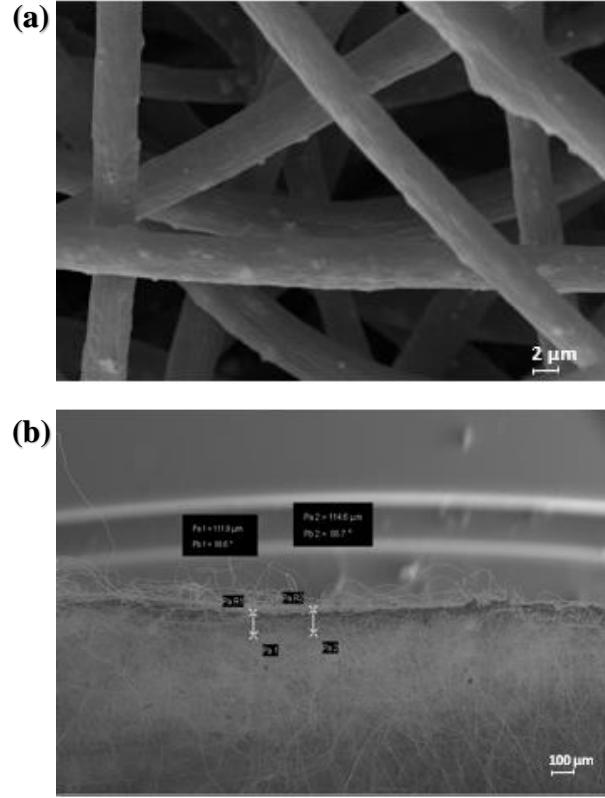
Şekil 4.7 : S-4 kodlu nanoliflerine ait a) SEM görüntüsü, b) cross section görüntüsü.

Şekil 4.7 a'da verilen SEM görüntüsünde işaretli BaTiO<sub>3</sub> ve rGO'dan oluşan kompozit yapılar, rGO miktarının artışıyla, katkı malzemelerinin hem birbirleri içerisinde hem de polimer içerisinde iyi bir şekilde dağıldığını/çözündüğünü göstermektedir. Böylece elektrospinning işlemi öncesi uygulanan ultrasonikasyon işleminin faydalı olduğu düşünülmektedir.

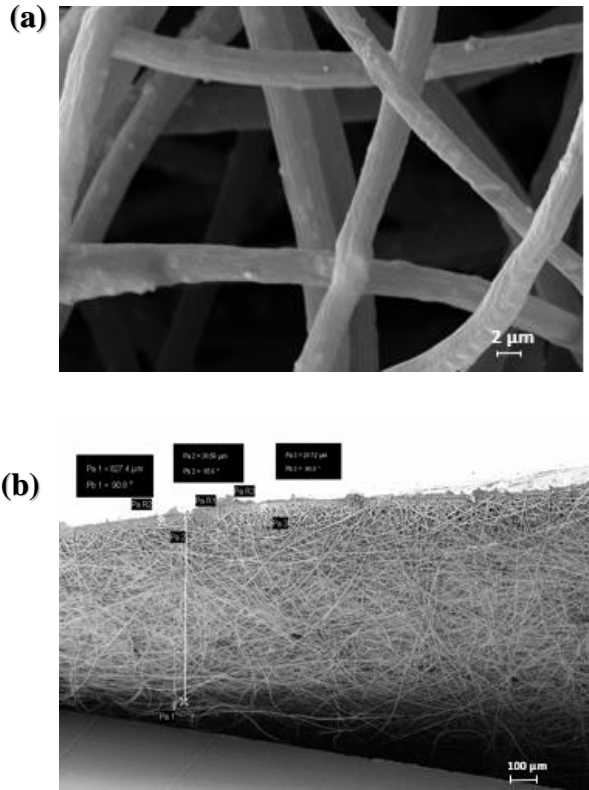


Şekil 4.8 : S-5 kodlu nanoliflerine ait a) SEM görüntüsü, b) cross section görüntüsü.

Şekil 4.8 a'da rGO katkılama oranı arttıkça eklenen katkı malzemeleri yapı içerisinde belirgin bir şekilde SEM görüntüsünde görülmektedir.



Şekil 4.9 : S-6 kodlu nanoliflerine ait a) SEM görüntüsü, b) cross section görüntüsü.



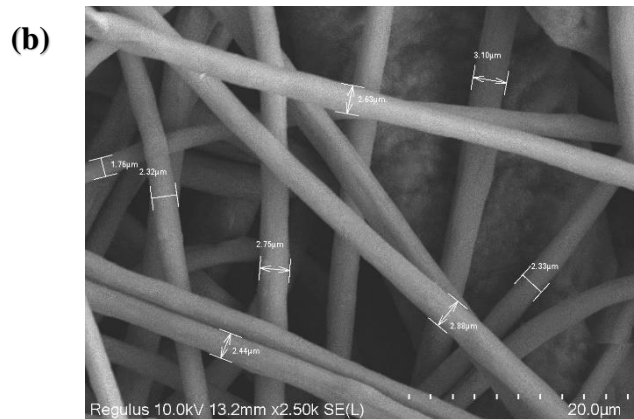
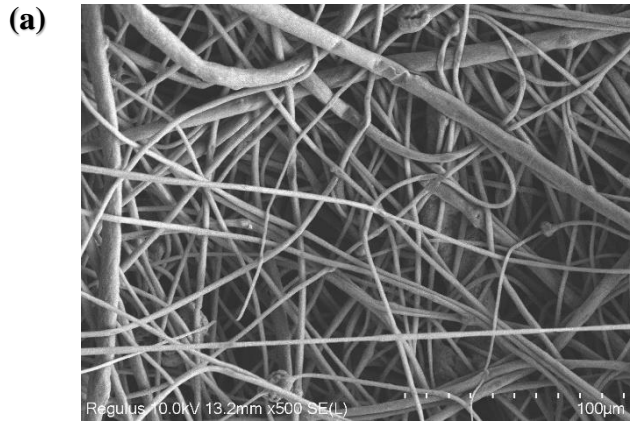
Şekil 4.10 : S-7 kodlu nanoliflerine ait a) SEM görüntüsü, b) cross section görüntüsü.

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilen SEM görüntüleri de kompozit yapılı nanoliflerin oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen tüm SEM analiz sonuçlarından başarılı bir şekilde katkı malzemelerinin yapıya katıldığı ve kompozit nanoliflerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

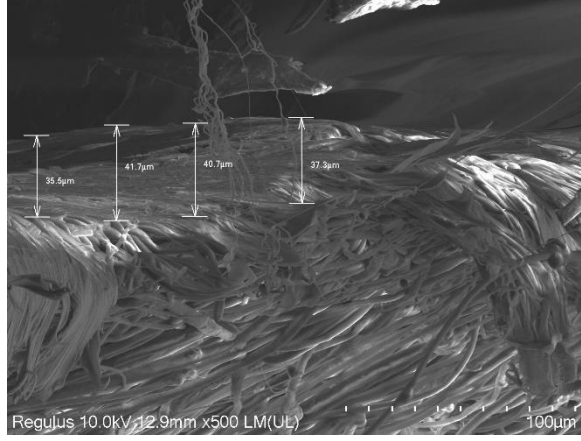
Tüm sensörlerin elektriksel ölçümlerinin doğrulanması için için tüm nanolifler tekrar üretilmiştir (bkz. Bölüm 4.2.2). Bu nedenle yeni üretilen nanoliflerin SEM analizleri de yeniden yapılmıştır.

#### 4.1.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri (İkinci Üretim)

Üretimi tekrarlanan piezoelektrik nanoliflerin yüzey morfolojisini incelemek için katkısız ve katkılı örneklerin SEM analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM)’da gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elektriksel ölçümlerde kullanılmak üzere elde edilen nanoliflerin kalınlıklarını belirlemek için SEM ölçümlerinden liflerin cross section görüntüleri alınmıştır.



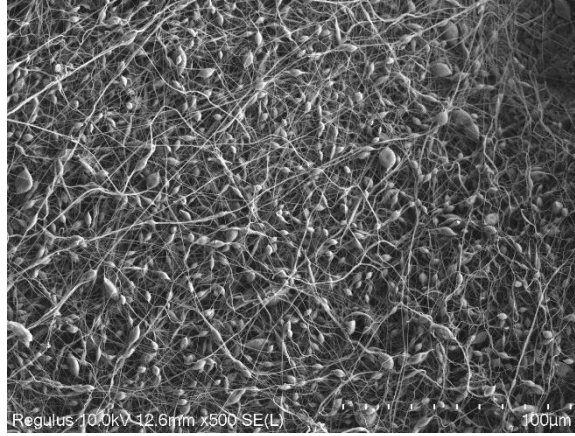
(c)



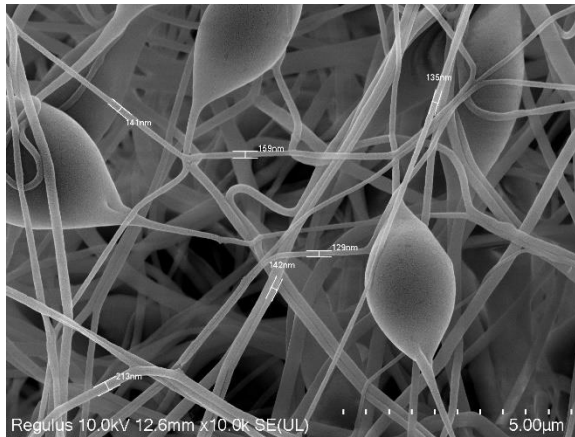
Şekil 4.11 : S-1 kodlu nanoliflerine ait a-b) farklı büyütmelerde SEM görüntüsü, c) cross section görüntüsü.

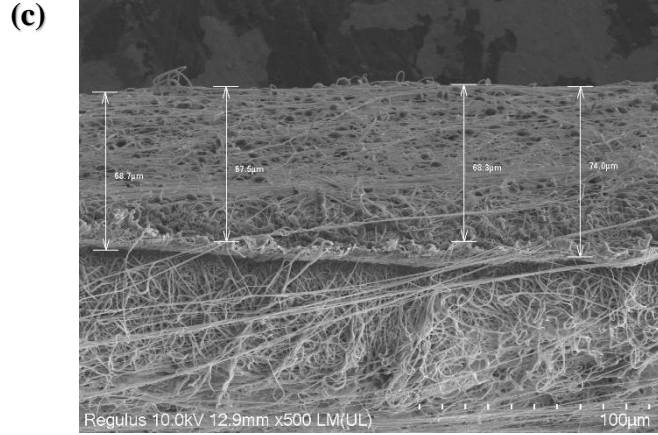
Şekil 4.11 a ve b'de katkısız PVDF nanoliflerine ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri, Şekil 4.11 c'de ise cross-section görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi nanoliflerde herhangi bir katkının olmadığı katkısız PVDF nanoliflerinin başarılı şekilde elde edildiği görülmektedir.

(a)



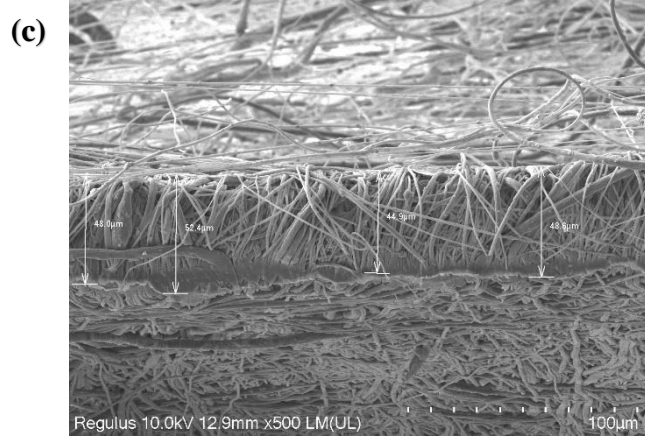
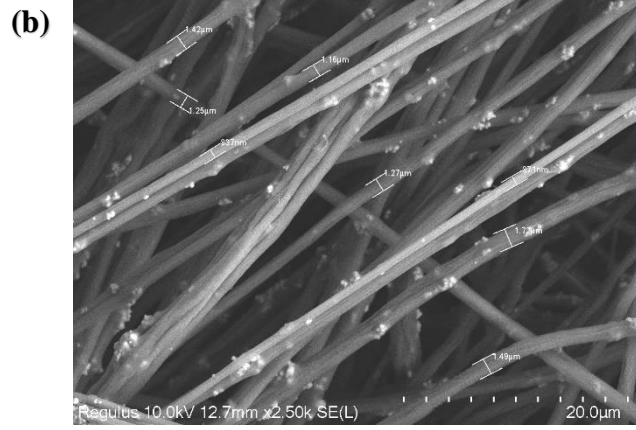
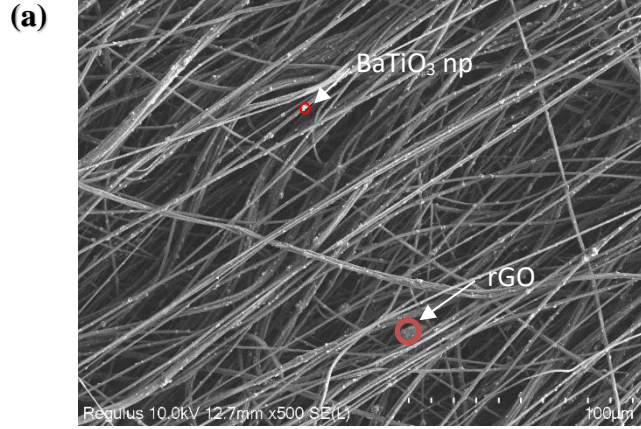
(b)





Şekil 4.12 : S-2 kodlu nanoliflerine ait a-b) farklı büyütme SEM görüntüsü, c) cross section görüntüsü.

Şekil 4.12 a ve b’de % 15 BaTiO<sub>3</sub> np katkılı PVDF nanoliflerine ait farklı büyütme SEM görüntüleri, Şekil 4.12 c’de ise cross-section görüntüleri verilmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde nanoliflerde beat denilen boncuklu yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu yapılar elektrospinning için elverişli değildir. Bu durumun nedeni bölüm 1.4.2’de Elektrospinning çözelti parametreleri kısmında (bkz. Bölüm 1.4.2.1) açıklanmıştır. S-2 kodlu nanolif üretiminde diğerlerinden farklı olarak farklı bir PVDF tozu kullanılmış ve diğer solüsyonlara kıyasla daha düşük viskoziteli solüsyon elde edilmiştir. Polimerin moleküler ağırlığı, polimer çözeltisinin viskozitesini büyük ölçüde etkilemektedir. Örneğin, düşük moleküler ağırlığa sahip bir PVDF çözeltisinin konsantrasyonu artırılrsa bile viskozitesi, daha yüksek moleküler ağırlığa sahip PVDF çözeltisinkinden daha küçüktür. Viskozite, elektrospinning işlemi sürecinde önemli bir parametredir. Bu nedenle bu yapıların oluşmasında kullanılan PVDF’in düşük moleküler ağırlığa sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca konsantrasyon da viskozite oluşumunda etkilidir. Düşük PVDF çözeltisi konsantrasyonlarında, polimer moleküler zincirler arasında daha az dolaşıklık vardır, bu da PVDF çözeltisinin düşük viskozitesine yol açar ve boncuklu nanoliflerin oluşmasına neden olur. Çözelti viskozitesindeki artış sonucunda daha düzgün nanolifler elde edilir. BaTiO<sub>3</sub> katkıları ise boncuklanmalardan kaynaklı olarak net olmamakla beraber nadiren görülmektedir.

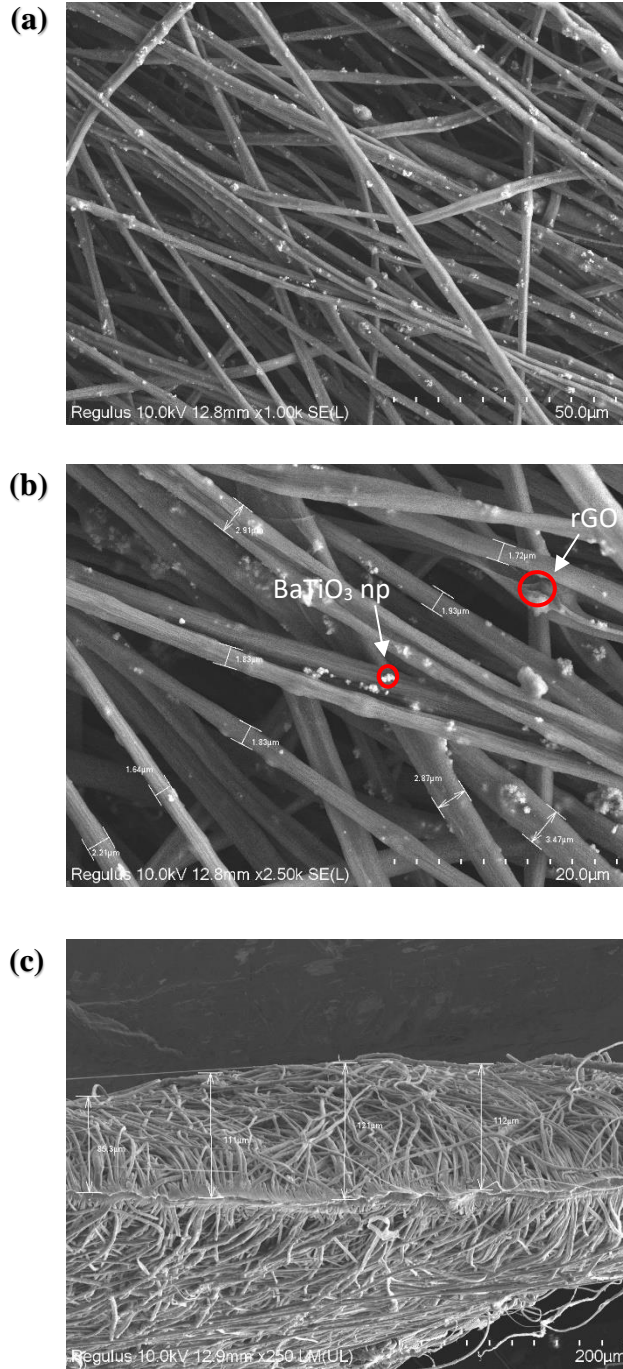


**Şekil 4.13** : S-3 kodlu nanoliflerine ait **a-b**) farklı büyütmelerde SEM görüntüsü, **c**) cross section görüntüsü.

Şekil 4.13 a ve b’de %15 BaTiO<sub>3</sub> np ve %0,25 rGO katkılı PVDF nanoliflerine ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri, Şekil 4.13 c’de ise cross-section görüntüleri verilmektedir. Verilen şekilde BaTiO<sub>3</sub> np ve rGO katkıları görülmekte ve Şekil 4.13



a’da katkı malzemeleri ok işareti ile gösterilmiştir. Böylece katkı malzemelerinin yapı içerisine katkılındığı gözlenmiştir.

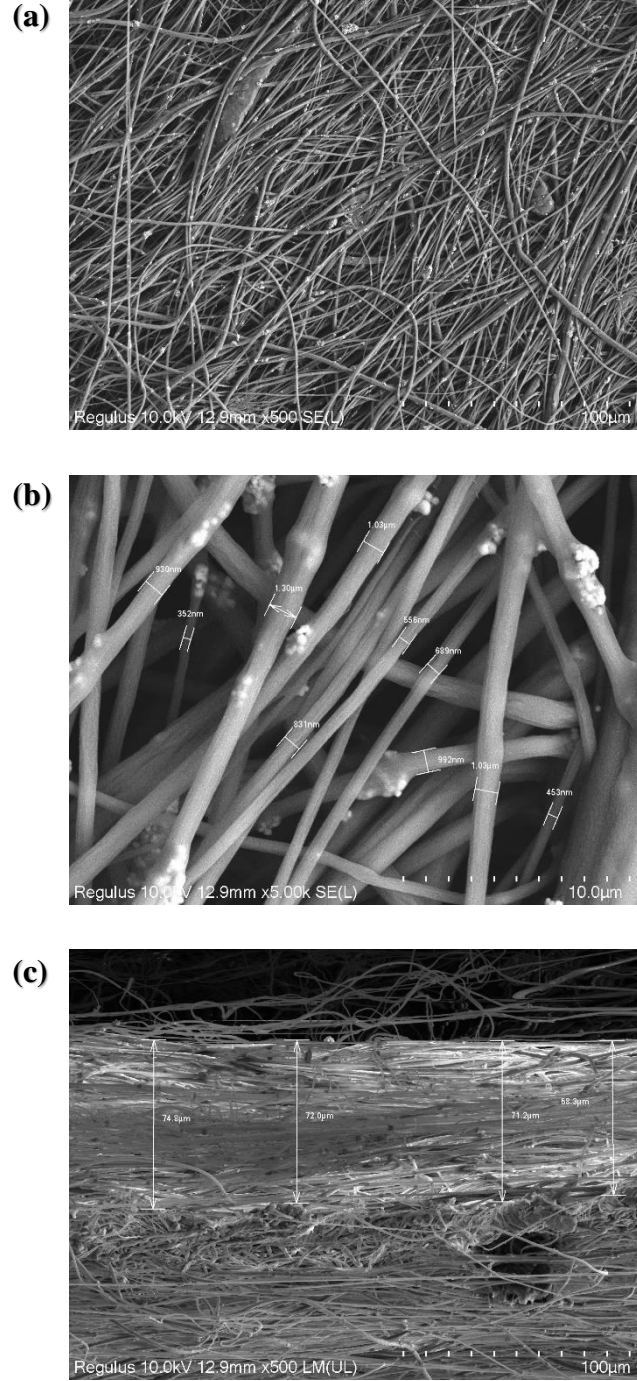


Şekil 4.14 : S-4 kodlu nanoliflerine ait a-b) farklı büyütme SEM görüntüsü, c) cross section görüntüsü.

Şekil 4.14 a ve b’de % 15 BaTiO<sub>3</sub> np ve %0.5 rGO katkılı PVDF nanoliflerine ait farklı büyütme SEM görüntüleri, Şekil 4.14 c’de ise cross-section görüntüleri

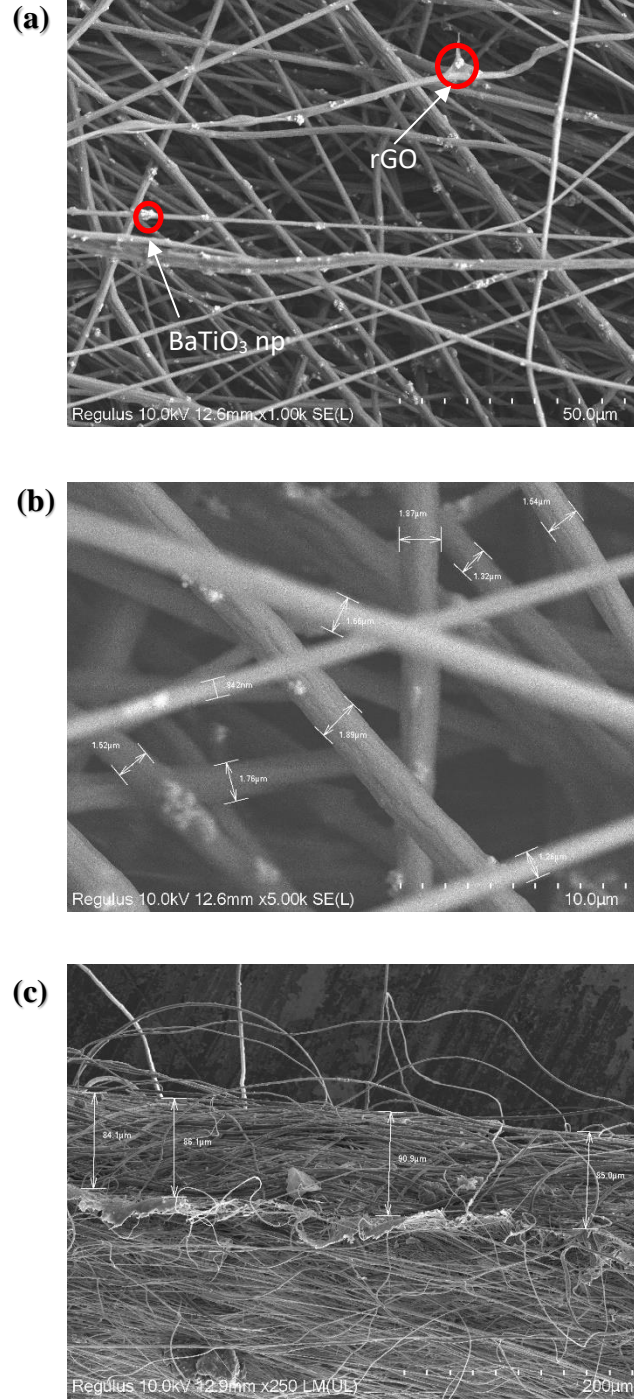


verilmektedir. Şekil 4.14 b’de katkı malzemeleri ok işareti ile gösterilmiş olup yapıya başarılı şekilde katkılama gerçekleştirilmiştir.

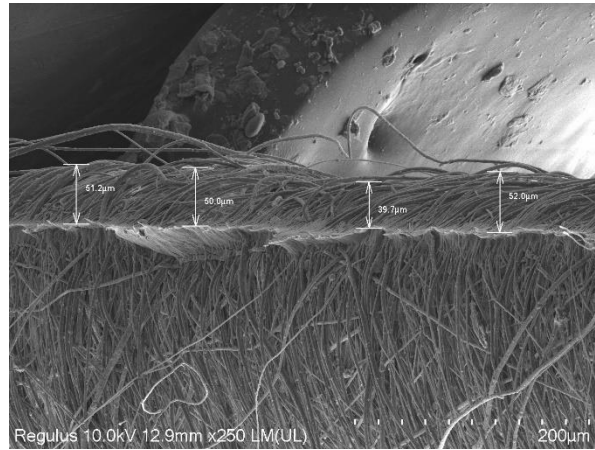
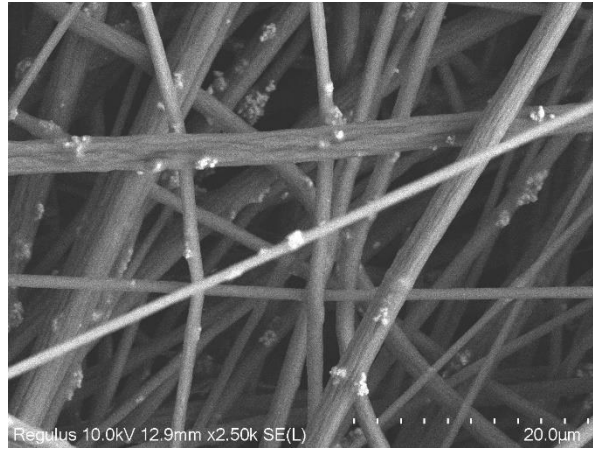
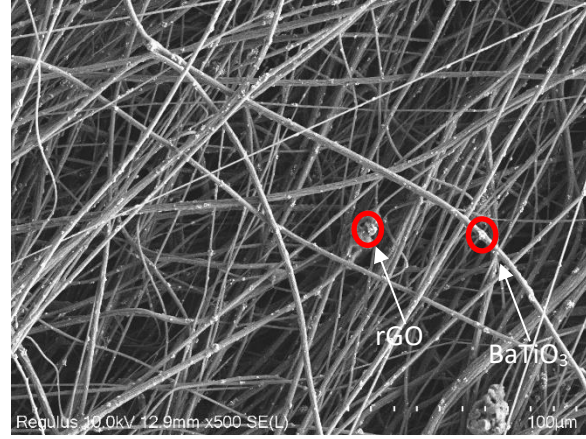


Şekil 4.15 : S-5 kodlu nanoliflerine ait a-b) farklı büyütme SEM görüntüsü, c) cross section görüntüsü.

Şekil 4.15 a ve b’de %15 BaTiO<sub>3</sub> np ve %1 rGO katkılı PVDF nanoliflerine ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri, Şekil 4.15 c’de ise cross-section (enine kesit) görüntüleri verilmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinden katkı malzemelerinin yapıya katkılındığı ve düzgün şekilde lif oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 4.16 : S-6 kodlu nanoliflerine ait a-b) farklı büyütmelerde SEM görüntüsü, c) cross section görüntüsü.



**Şekil 4.17 :** S-7 kodlu nanoliflerine ait **a-b)** farklı büyütmelerde SEM görüntüsü, **c)** cross section görüntüsü.

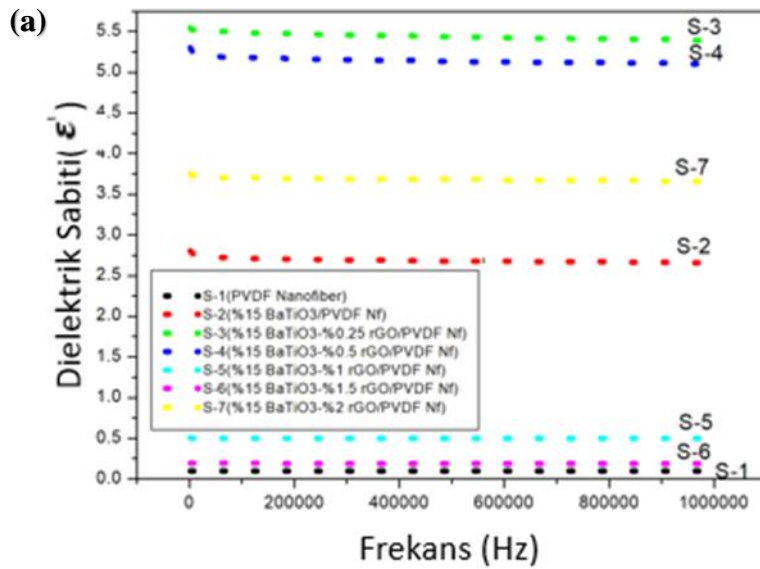
Şekil 4.16 a ve b'de %15 BaTiO<sub>3</sub> np ve % 1.5 rGO katkılı PVDF ve Şekil 4.17 a ve b'de % 15 BaTiO<sub>3</sub> np ve % 2 rGO katkılı PVDF nanoliflerine ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17 c'de ise cross-section

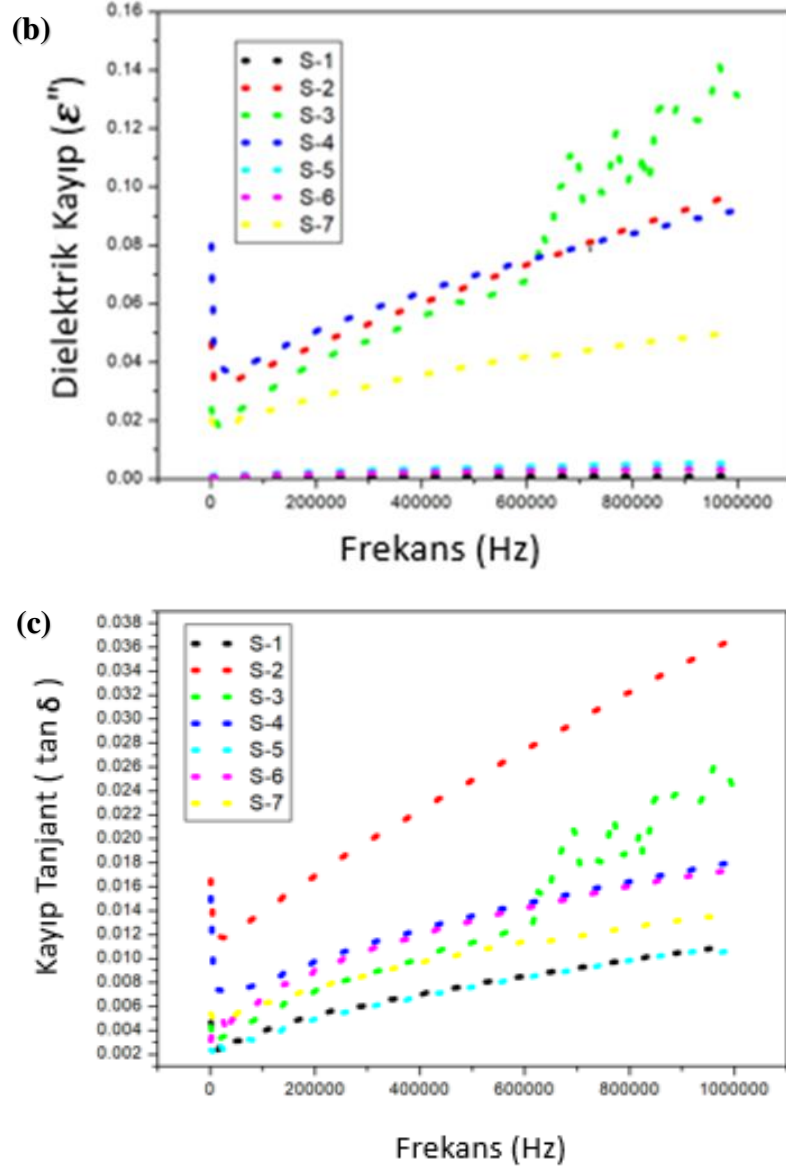
görüntüleri verilmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinden katkı malzemelerinin yapıya katkılındığı ve düzgün şekilde lif oluşumu gözlenmiştir.

## 4.2 Elektriksel Ölçüm Analizleri

### 4.2.1 Birinci Üretim Elektriksel Ölçüm Sonuçları

Elde edilen 7 adet katkılı ve katkısız nanoliflerin elektriksel ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması için dielektrik hesaplamaları yapılmıştır. Elektriksel ölçümler, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi ve Manisa Celal Bayar Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde frekansa bağlı olarak kapasitans ve kayıp tanjant değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerlerden yola çıkarak tüm PENG sensörlerinin dielektrik ölçümleri, dielektrik sabiti, dielektrik kaybı ve kayıp tanjant formülleri kullanılarak (bkz. Bölüm 1.3) hesaplanmış ve dielektrik grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.18'de belirli frekans değerlerine göre değişen dielektrik grafikleri verilmektedir.





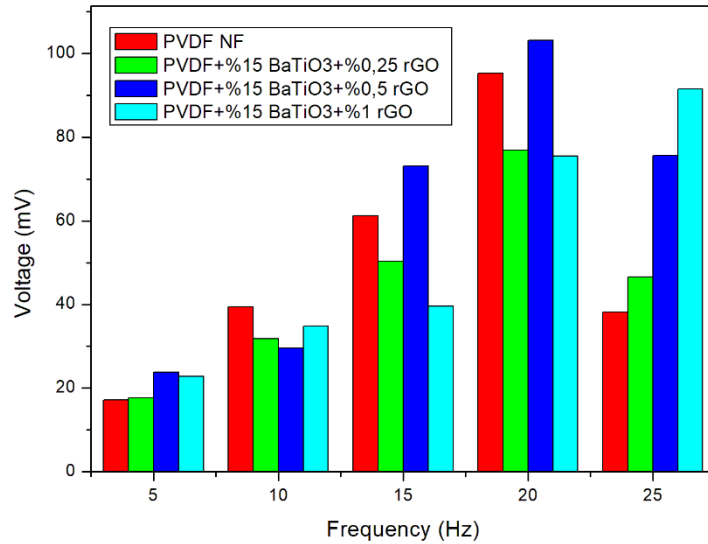
Şekil 4.18 : PENG'lere ait; a) dielektrik sabiti, b) dielektrik kaybı ve c) kayıp tanjant grafikleri.

Dielektrik grafikleri incelendiğinde, katkı malzemelerinin katkılanması ve rGO miktarının artırılmasıyla dielektrik sabitinin arttığı ve en yüksek dielektrik sabitinin S-3 ve S-4 örneklerinde olduğu görülmektedir (Şekil 4.18 a). Fakat aynı zamanda rGO artışının S-4, S-5 ve S-6 örneklerinde olduğu gibi dielektrik sabitinde düşüşe neden olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin rGO katkı miktarının artmasıyla aglomerasyon olduğu düşünülmektedir. Dielektrik sabitinin iyileştirilmesi, yüksek iletkenliğe sahip rGO levhalarının arayüzde birikecek çok sayıda delokalize  $\pi$  elektronu sağlayabilmesi nedeniyle arayüzey polarizasyonuna bağlanabilir (Li ve diğ., 2015). Katkısız PVDF nanolifinin (S-1) PVDF'nin düşük dielektrik katsayısına sahip olmasından dolayı en düşük dielektrik sabiti değeri



göstermesi beklenen bir sonuçtur. Katkılamayla birlikte dielektrik kayıp ve kayıp tanjant değerlerinde de artış görülmektedir (Şekil 4.18 b ve c). Şekil 4.18 c’de S-2’ye ait kayıp tanjant değerinde gerçekleşen BaTiO<sub>3</sub> katkısıyla birlikte belirgin bir artış görülmektedir. Bu durumun verilen frekans değer aralıklarında uygulanan elektrik alanın neden olduğu serbest yüklerin BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacıkları ve PVDF matrisi arasındaki arayüzeyde birikmesiyle yükler tarafından indüklenen polarizasyondan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bu durum dielektrik sabitinde de artışa sebep olmaktadır (Li ve diğ., 2015). Belirli frekans aralığındaki artıştan sonra dielektrik sabitinde hafif bir düşüş, kayıp tanjantta ise frekans arttıkça önemli ölçüde iyileşme görülmektedir. Meydana gelen bu durum, kompozit yapının dielektrik özelliklerine katkıda bulunan PVDF’nin dipolar polarizasyonunun gevşemesinden kaynaklanmaktadır. Frekans arttıkça, PVDF dipollerinin gevşeme süresi, uygulanan elektrik alanın yön değişikliği ile uyumsuz, bu da dipollerin gevşemesi sırasında moleküller arası sürtünmenin neden olduğu dielektrik sabitinin azalmasına ve  $\tan \delta$ ’nın iyileşmesine yol açar (Shen ve diğ., 2013).

Aşağıda 4.19 numaralı şekilde voltaj ölçümleri yapılan nanojeneratörlerden dirençli yük olmadan değişen frekansa göre elde edilen voltaj değerlerine ait grafik ve değerlerin gösterildiği tablo (Tablo 4.1) verilmektedir.



Şekil 4.19: Nanojeneratörlerin değişen titreşim frekanslarına göre voltaj grafiği.

**Tablo 4.1:** Nanogeneratörlerin değişen titreşim frekanslarına göre voltaj (mV) değerleri.

Sensör Tipi	5 Hz	10 Hz	15 Hz	20 Hz	25 Hz
PVDF (%10w-v)	17.22	39.43	61.29	95.28	38.17
PVDF+%15 BaTiO <sub>3</sub> +%0,25 rGO	17.64	31.81	50.31	76.89	46.51
PVDF+%15 BaTiO <sub>3</sub> +%0,5 rGO	23.80	29.61	73.16	103.12	75.66
PVDF+%15 BaTiO <sub>3</sub> +%1 rGO	22.84	34.86	39.52	75.44	91.47

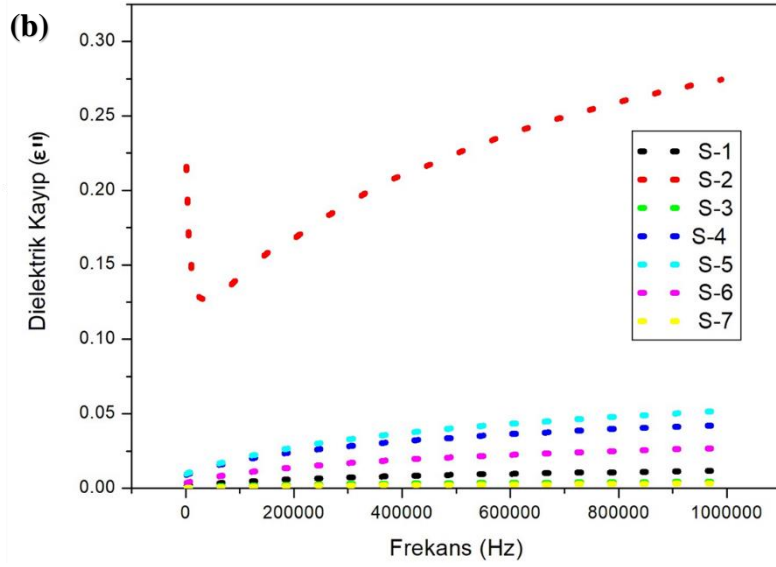
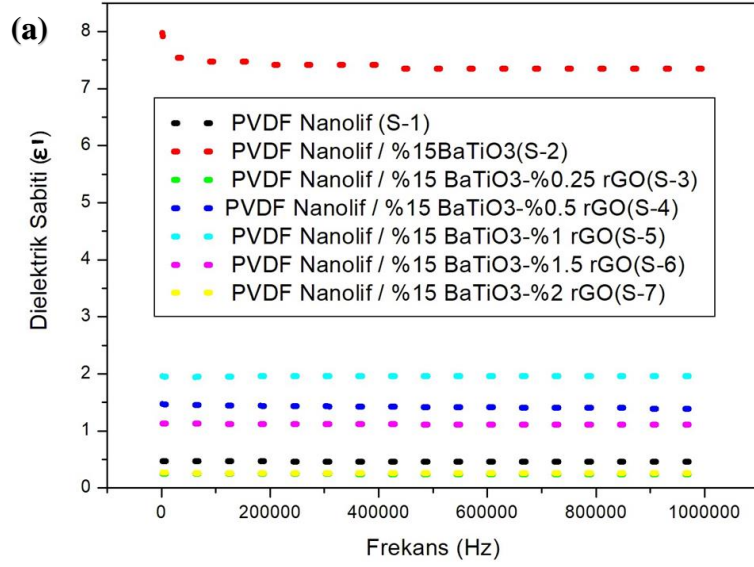
Elektriksel ölçüm analiz sonucu voltaj değerleri incelendiğinde, en yüksek voltajın %0,5 rGO katkılı S-4 sensörü tarafından 20 Hz'de 103 mV olarak üretildiği görülmektedir.

Yapılan elektriksel ölçüm analiz sonuçlarından yola çıkarak dielektrik grafiklerinde, bazı sensör örneklerinden beklenen sonucun elde edilmediği gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, üretim sırasında meydana gelen Elektrospinning parametreleri ve kablo-elektrot arasındaki kontaktın sağlanamamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Üretim esnasında lifin üzerine biriktirildiği döner tambur sabit tutulmuştur. Bunun da kalınlık ve liflerin düzenli şekilde yönlendirilmesi üzerinde etkisinin olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle döner tambur sisteminin nanolif yapısına etkisini görmek için örneklerin üretimi bu koşul altında tekrarlanmış ve PENG sensör tasarımları yeniden hazırlanarak ikinci kez elektriksel ölçümler alınmıştır.

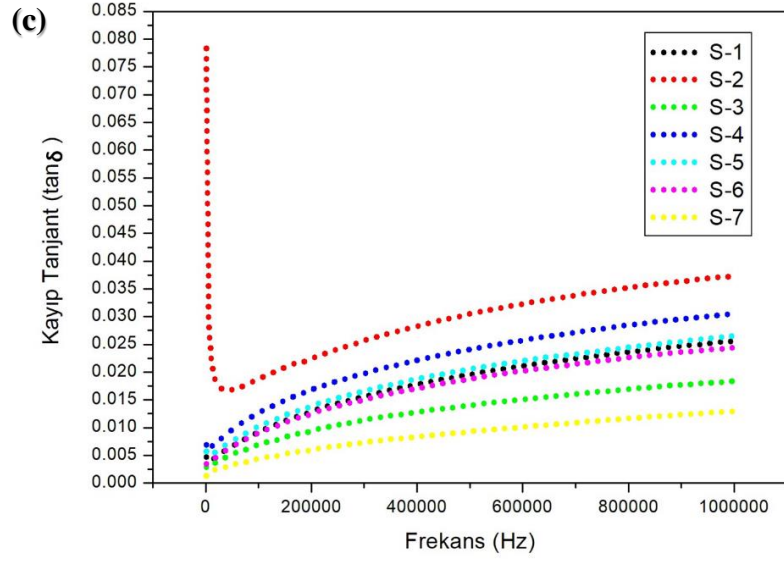
#### 4.2.2 İkinci Üretim Elektriksel Ölçüm Sonuçları

Yeniden üretimi gerçekleştirilen 7 adet katkılı ve katkısız nanoliflerin elektriksel ölçüm analizleri Kütahya Dumlupınar Üniversitesi ve Manisa Celal Bayar Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.2.1'de bahsedildiği gibi aynı hesaplamalar kullanılarak oluşturulan yeni sensörlerin dielektrik grafikleri

oluşturulmuştur. Şekil 4.20’de belirli frekans değerlerine göre değişen dielektrik grafikleri verilmektedir.







Şekil 4.20 : PENG'lere ait; a) dielektrik sabiti, b) dielektrik kaybı ve c) kayıp tanjant grafikleri.

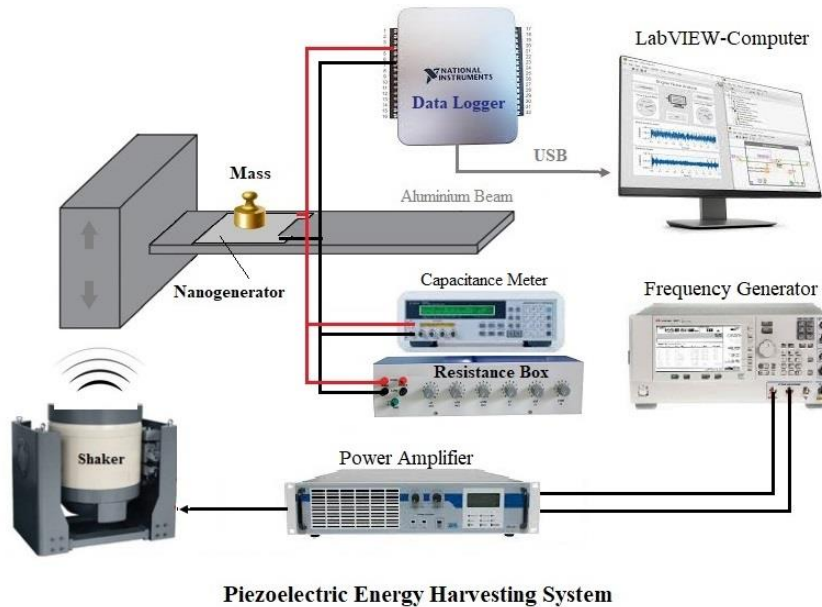
Şekil 4.20 a'da verilen dielektrik sabiti grafiği incelendiğinde, BaTiO<sub>3</sub> katkılı S-2 örneğinde rGO katkılanmaya başlanan diğer örneklerle kıyasla meydana gelen keskin artışın boncuklanmalardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. En yüksek dielektrik sabiti değerinin ise S-5 sensörüne ait olduğu görülmektedir. S-6 ve S-7 sensörlerindeki dielektrik sabitinin düşüşü ise katkılama arttıkça aglomerasyon oluşmasından kaynaklı olarak yeteri miktarda yapıya girmediği düşünülmektedir.

Şekil 4.20 b ve c'de verilen dielektrik kayıp ve kayıp tanjant grafikleri birbiriyle hemen hemen doğru orantılıdır. Şekil 4.20 c'de verilen kayıp tanjant grafiklerine bakıldığında S-4, S-6, S-3 ve S-7 örneklerindeki sırasıyla meydana gelen kayıp tanjant değerlerindeki düşüş birinci ölçümdeki sıra ile uyusmaktadır. Fakat ilk ölçümde S-5 sensörü en düşük kayıp tanjant değerine sahipken ikinci ölçümde en yüksek rGO katkılı S-7 sensörünün en düşük kayıp tanjanta sahip olması rGO katkısıyla beklenen kayıp tanjant düşüşünü desteklemektedir. Ayrıca S-4, S-5, S-6 ve S-7 örneklerinde sırasıyla rGO katkısının artmasıyla (optimum miktarda) doğrusal olarak kayıp tanjanttaki düşüş yine beklenen bir sonuçtur. BaTiO<sub>3</sub> katkısı ise artan rGO tabakalarını ayırarak tabakalar arası mesafeyi artırdığından artan iletken rGO levhaları arasındaki mesafenin artmasıyla kaçak akım oluşumunu engeller ve bu da kayıp tanjantın düşüşünü sağlar. Aksi halde rGO tabakaları arasındaki mesafe artışı kaçak akım oluşumuna neden olarak kayıp tanjanta artışa sebep olabilmektedir (Li ve diğ., 2015).

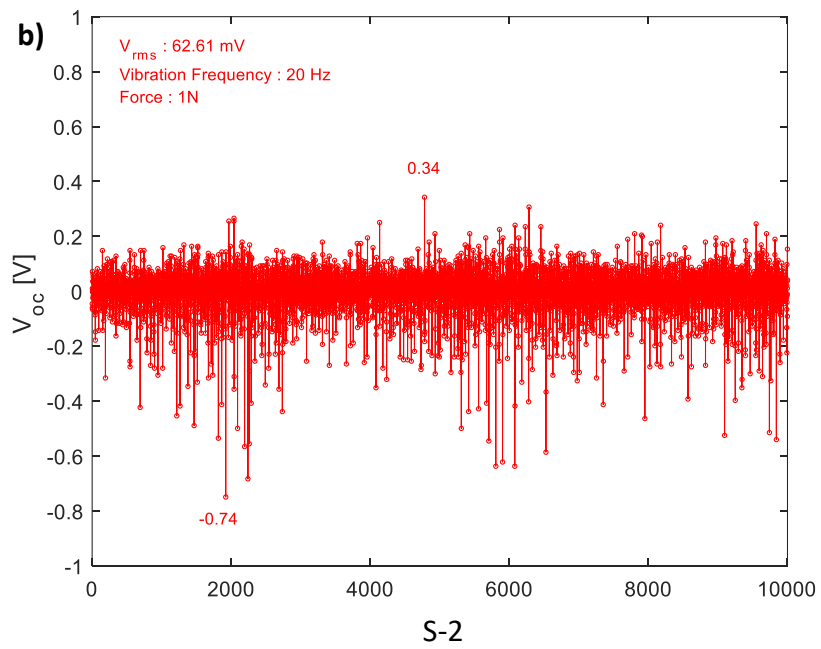
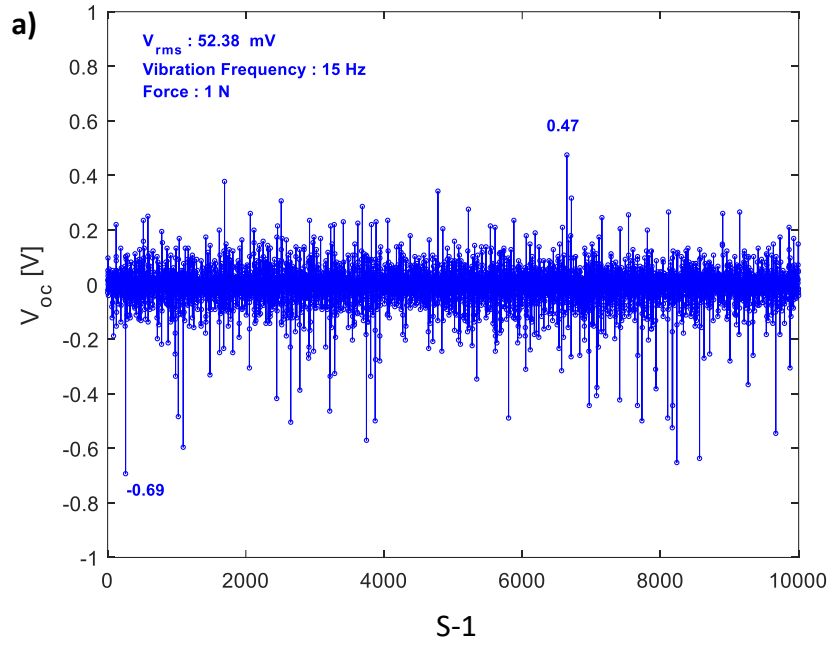
Ek olarak Bölüm 4.2.1’de belirtildiği gibi belirli frekans aralığındaki artıştan sonra kayıp tanjantta frekans arttıkça önemli ölçüde iyileşmenin görülmesi PVDF’nin dipolar polarizasyonunun gevşemesinden kaynaklanmaktadır. Frekans arttıkça, PVDF dipollerinin gevşeme süresi, uygulanan elektrik alanın yön değişikliği ile uyumsuz, bu da dipollerin gevşemesi sırasında moleküller arası sürtünmenin neden olduğu dielektrik sabitinin azalmasına ve  $\tan \delta$ ’nın iyileşmesine yol açar (Shen ve diğ., 2013). Böylece ikinci üretim sonucunda elde edilen  $\tan \delta$  değerleri birinci üretime göre oldukça anlamlıdır.

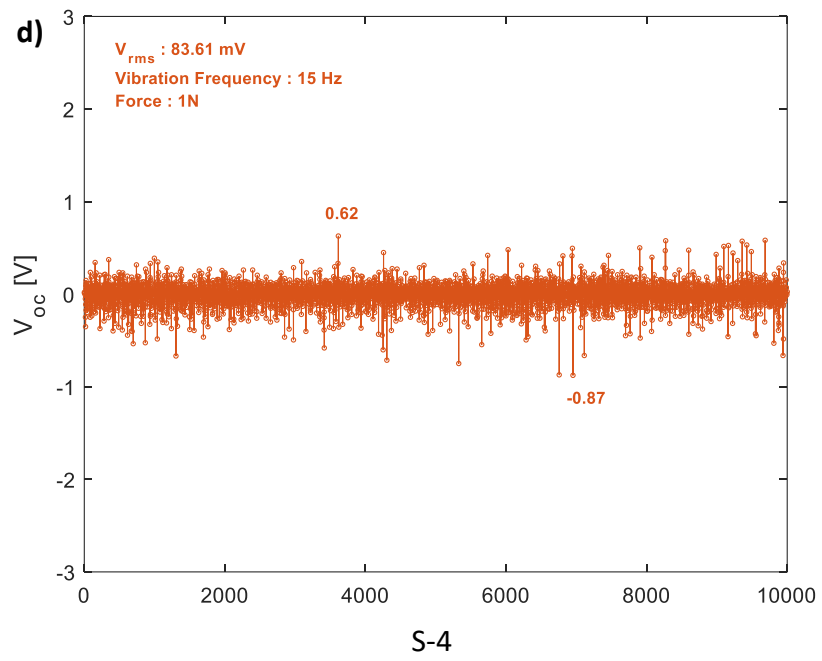
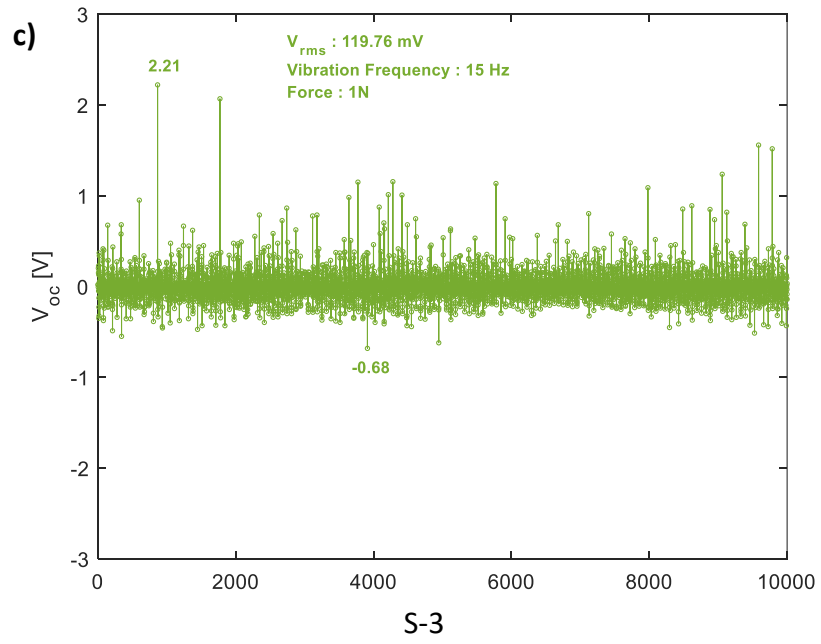
Tüm bu sonuçlardan yola çıkarak BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığı ve uygun miktarda rGO’nun PVDF’ye katılanması ile iyileştirilmiş dielektrik sabiti ve düşük kayıp tanjant değerleri verimli bir PENG yapısı elde etmek için önemlidir. Böylece S-5 sensörü yüksek dielektrik sabiti ve buna bağlı olarak düşük  $\tan \delta$  değerleri ile en iyi sensör olarak belirlenmiştir.

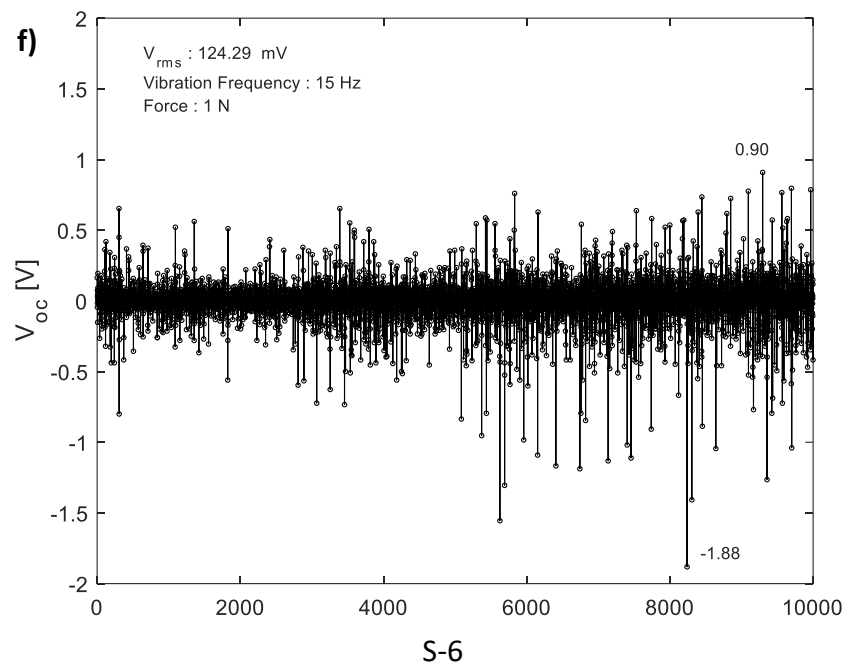
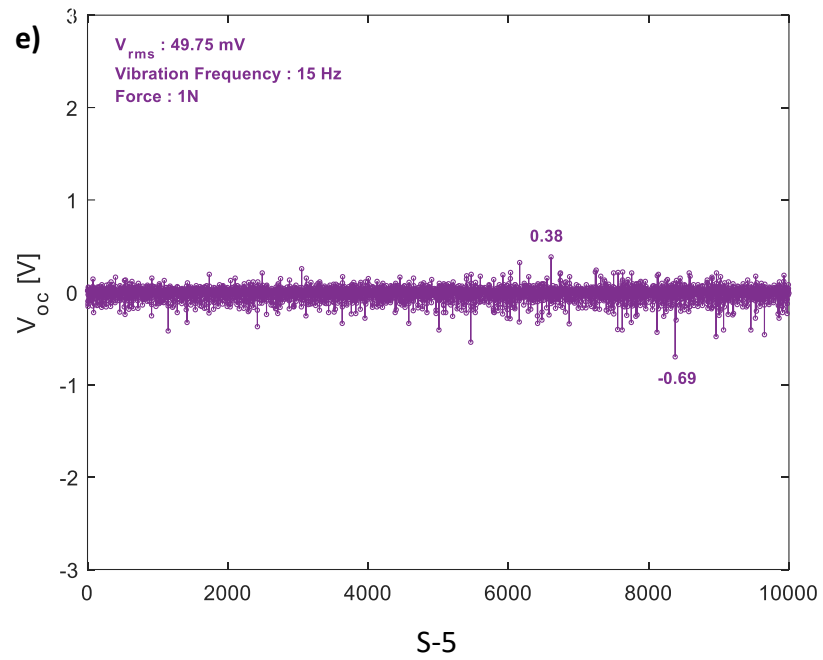
Elde edilen tüm sensörler, aşağıdaki piezoelektrik enerji harvesting sistemine (Şekil 4.21) bağlanarak, üzerindeki sabit 1N’luk kuvvet altında, 5-10-15-20 Hz’lik mekanik titreşim frekanslarında titreştiklerinde ürettikleri voltaj değerleri (açık devre voltajları) bilgisayar destekli olarak (real time) ölçülmüş ve kaydedilmiştir (Şekil 4.22).

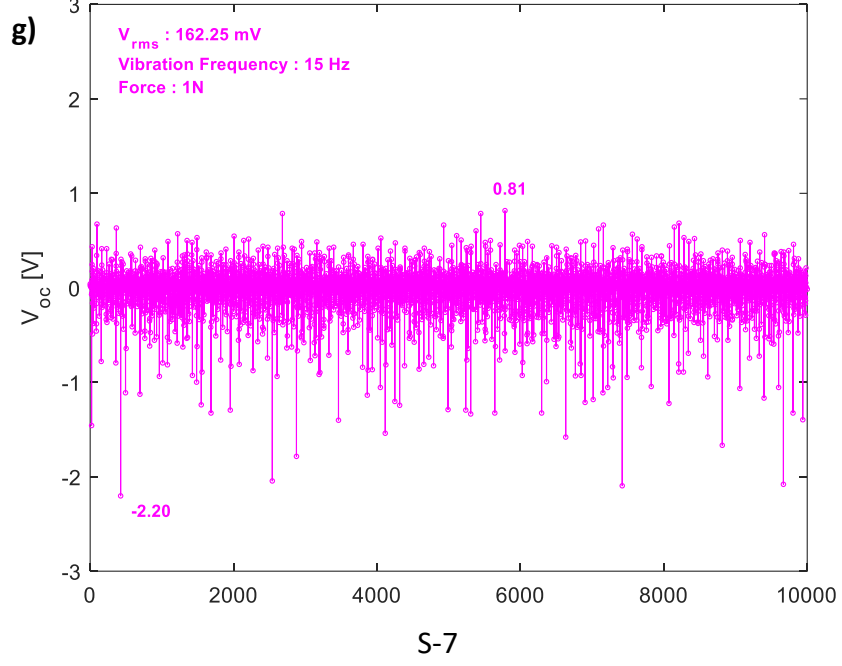


Şekil 4.21: Piezoelektrik enerji harvesting sistemi.









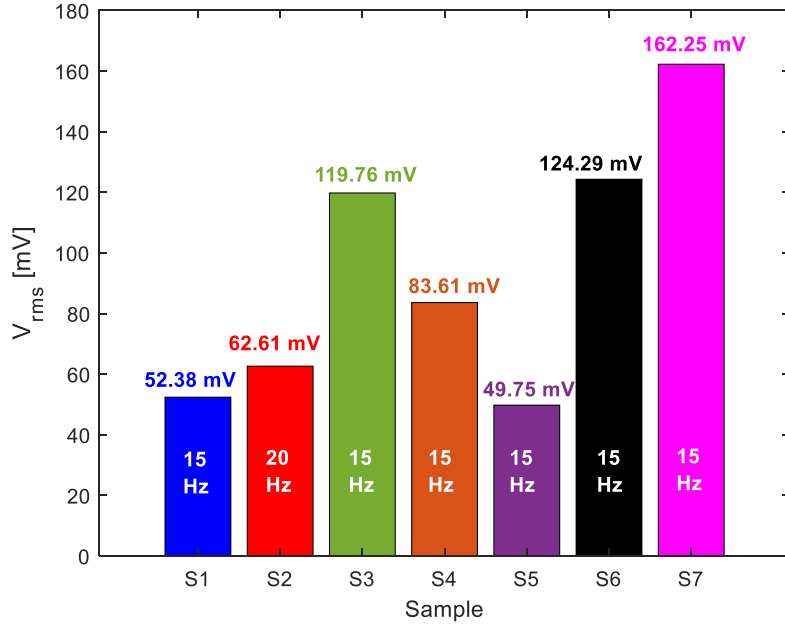
Şekil 4.22: Bilgisayar destekli olarak ölçülen a) S-1, b) S-2, c) S-3, d) S-4, e) S-5, f) S-6, g) S-7 sensörlerine ait voltaj grafikleri.

Yukarıdaki verilen ölçüm sonuçlarına göre; zamana bağlı olarak değişim gösteren pozitif ve negatif voltaj tepe değerleri, aşağıdaki eşitlik 4.2 yoluyla  $V_{RMS}$  olarak hesaplanmıştır.

$$V_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{T} \cdot \int_0^T Voc(t)^2 dt} \quad (4.2)$$

Verilen eşitlikte,  $V_{RMS}$ ; etkin voltaj değeri,  $Voc$  (peak to peak); sensör elektrodları uçlarından ölçülen tepeden tepeye voltaj değişimleri ve  $T$ ; periyodik zamandır.

Aşağıda verilen grafikte (Şekil 4.23), her bir sensöre ait en yüksek voltaj verdiği rezonans frekanslarının (mekanik titreşim frekansları) tespit edilmesiyle bu frekanslar karşısında ürettikleri voltaj değerleri gösterilmiştir.



**Şekil 4.23:** Her bir sensöre ait tespit edilen en yüksek voltaj verdiği rezonans frekanslarının (mekanik titreşim frekansları) karşısında üretilen voltaj değerleri.

Elektriksel ölçüm analiz sonucu voltaj değerleri incelendiğinde, en yüksek voltajın %2 oranında rGO katkılı S-7 sensörü tarafından 15 Hz'de 162.25 mV olarak üretildiği görülmektedir. Bu durum rGO katkı miktarının artmasıyla sensör performansının geliştirildiğini göstermektedir. Ayrıca ikinci üretime ait elde edilen voltaj değerlerinin (Şekil 4.23) ilk üretimde elde edilen voltaj değerlerine göre (Şekil 4.19) daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, hem kablo-elektrot kontaktlarının düzgün yapıldığının hem de rGO katkısıyla artan  $\beta$  fazı sayesinde voltaj üretim karakteristiğinin sağlandığının göstergesidir. Böylece ikinci üretim sonucu elde edilen sensörlerin voltaj çıkış performanslarının iyileştirildiği görülmektedir.

Aşağıda Tablo 4.2’de en iyi dielektrik özellik ve voltaj çıkış performansı elde edilen sensörde iletken elektrot olarak kullanılması amaçlanan PVA-PANI-rGO nanolif elektrotlarına ait 6000 Hz frekanstaki iletkenlik ve direnç değerleri gösterilmektedir.

**Tablo 4.2:** PVA-PANI-rGO ve Al elektrotlarına ait iletkenlik değerleri.

<b>Nanolif Elektrot</b>	<b>İletkenlik (S)</b>	<b>Direnç (ohm)</b>
PVA-PANI-rGO Elektrot-1	$1.07 \times 10^{-3}$	$2.36 \times 10^8$
PVA-PANI-rGO Elektrot-2 (2:1 oranında artırılmış rGO:PANI)	$9.43 \times 10^2$	$8.72 \times 10^{-1}$
PVA-PANI-rGO Elektrot-3 (2:1 oranında artırılmış rGO:PANI)	$1.07 \times 10^{-6}$	$9.05 \times 10^8$
Al Folyo	$3.37 \times 10^5$	$4.26 \times 10^{-3}$

Bu tez çalışmasında, iletken elektrot elde etmek adına iletken katkı malzemeleri olan PANI ve rGO’nun PVA’ya katılarak iletken nanolifler üretilmesi amaçlanmıştır. Elektrot olarak kullanılan Al folyoya göre üretilen PVA-PANI-rGO nanoliflerinin iletkenlik değerlerinin düşük, direnç değerlerinin yüksek olduğu ölçülmüştür. Bunun nedeni olarak malzemelerin nanolif üretiminden önce solüsyon halinde hazırlanma aşamasında yüksek iletkenlik gözlenirken elektrospining yöntemiyle nanolif üretimi sonrasında baskın olan yapının PVA yalıtkan polimer matrisinden kaynaklı olduğu, bu nedenle gelecekte yapılacak çalışmalar için matris olarak PVA yerine iletken polimer kullanılarak, iletken nanolif elektrot elde etme üzerine geliştirme çalışmaları devam etmesi planlanmıştır.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, biyomedikal alanda giyilebilir ya da implante edilebilir elektronik cihazlara sürekli güç sağlamak adına vücut hareketlerini kullanarak kendiliğinden elektrik enerjisi üretebilen esnek piezoelektrik nanojeneratör (PENG) tasarlanmıştır. Piezoelektrik polimer olan PVDF'ye rGO ve BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının katkılanmasıyla elektrospinning yöntemiyle elde edilen nanoliflerin yapısal ve elektriksel ölçüm karakterizasyonları yapılmıştır. Katkısız, BaTiO<sub>3</sub> ve farklı katkı oranlarda rGO katkılı nanoliflerin piezoelektrik ve dielektrik özellikleri karşılaştırılmıştır.

PVDF' nin sahip olduğu karakteristik fazlardan elektroaktif olan  $\beta$  fazı, piezoelektrik özellik oluşturmak için oldukça önemlidir. Mekanik germe ve elektriksel kutuplama işlemlerini aynı anda gerçekleştirerek  $\beta$  faz oluşumunu artırmasıyla elektrospinning yöntemi en uygun yöntem olarak kullanılmıştır. BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığı, yüksek piezoelektrik katsayısı ve kurşun içermemesi nedeniyle PVDF'nin piezoelektrik özelliğini geliştirmek için kullanılmıştır. Yapılan dielektrik ölçüm sonuçlarına bakıldığında BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının katkılanması ile S-2 kodlu örnekte dielektrik sabitinde katkısız PVDF'ye göre artış meydana gelmiştir. BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığının katkısının ardından rGO katkılanması yapılmış ve BaTiO<sub>3</sub> katkı oranı sabit tutularak farklı oranlarda rGO katkısıyla rGO'nun PENG performansı üzerine etkisi belirlenmiştir. BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacık katkı oranının ağırlıkça %15 olarak belirlenmesi, yapılan literatür çalışmalarında en iyi sonucu genel olarak bu oranda vermiş olmasıdır. rGO katkısı ile dielektrik sonucunda sadece BaTiO<sub>3</sub> katkılı PVDF'ye göre artış olduğu tespit edilmiştir. BaTiO<sub>3</sub> nanoparçacığı ve rGO'nun birlikte katkılanması nanokompozit liflerin piezoelektrik performansına sinerjik katkı sağlamaktadır. Dielektrik özellikte meydana gelen bu artış BaTiO<sub>3</sub> ve rGO'nun da  $\beta$  fazını indüklediğinin bir kanıtıdır. Fakat rGO katkısı arttıkça bazı örneklerin dielektrik sabitinde düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeninin rGO miktarının artmasıyla aglomerasyondan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Tüm bu yapılan çalışmalar sonucunda hem elektrospinning yöntemi hem de BaTiO<sub>3</sub> ve rGO katkısı ile PENG performansı geliştirilmiştir. rGO katkısı ile meydana gelen çıkış voltajı artışı mV düzeyindedir. Bu durum, elde edilen PENG yapısının

biyomedikal uygulamalardaki giyilebilir elektronik cihazlara yeterli gücün sağlanamayacağını fakat katkı malzemelerinin yapıya katkısıyla görülen artış ile geliştirilebilecek düzeyde olduğunu ortaya koymaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

Abbasipour, M., Khajavi, R., Yousefi, A.A., Yazdanshenas, M.E., Razaghian, F., Akbarzadeh, A., “Improving Piezoelectric and Pyroelectric Properties of Electrospun PVDF Nanofibers Using Nanofillers for Energy Harvesting Application”, *Polym. Adv. Technol.*, 30, 279–291, (2019).

Aboamera, N.M., Mohamed, A., Salama, A., Osman, T., Khattab, A., “Characterization and Mechanical Properties of Electrospun Cellulose Acetate/Graphene Oxide Composite Nanofibers”. *Mech. Adv. Mater. Struct.*, 26, 765–769, (2017).

Abu Bakar, E., Mohamed, M. A., Majlis, B. Y., Hassan, O. H., Che Omar, F. & Kudin, T. I. T., “All-Solution Process Flexible Nanocomposite Generator made of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles and Graphene Quantum Dots”, *IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics*. (2017).

Agresti, A., Pescetelli, S., Cina, L., Konios, D., Kakavelakis, G., Kymakis, E., Carlo, A.D., “Efficiency and Stability Enhancement in Perovskite Solar Cells by Inserting Lithium-Neutralized Graphene Oxide as Electron Transporting Layer”, *Adv. Funct. Mater.*, 26 , pp. 2686-2694, (2016).

Ahn, Y., Lim, J.Y., Hong, S.M., Lee, J., Ha, J., Choi, H.J., Seo, Y., “Enhanced Piezoelectric Properties of Electrospun Poly (vinylidene fluoride)/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Due to High  $\beta$ -Phase Formation in Poly (vinylidene fluoride)”, *J. Phys. Chem. C.*, 117, 11791–11799, (2013).

Akgün, M., “Piezoelektrik Özelliikli, Polimer Nano Kompozit Malzeme Geliştirilmesi ve Titreşim Sensörü Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı, Uludağ Üniversitesi*, (2018).

Alluri, N.R., Chandrasekhar, A., Vivekananthan, V., Purusothaman, Y., Selvarajan, S., Jeong, J.H., Kim, S.J., “Scavenging Biomechanical Energy Using High-Performance, Flexible BaTiO<sub>3</sub> Nanocube/PDMS Composite Films”, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 4730–4738, (2017).

Altınay, Y., Gökoğlan, E., Yener, Ç., Ünlü, G., Şahin, B., "SILAR Processing and Characterization of Bare and Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO)-Doped CuO Thin Films", *Applied Physics A*, 128: 784, (2022).

Ansari, M., Karami, M.A., "Experimental Investigation of Fan-Folded Piezoelectric Energy Harvesters for Powering Pacemakers", *Smart Mater. Struct.*, 26, p. 065001, (2017).

Aral, H.E., "MIS Yapıların Dielektrik Özelliklerinin Frekans ve Sıcaklığa Bağlı İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Fizik, Gazi Üniversitesi*, (2010).

Arbuzov, A.A., Tarasov, B.P., and Muradyan, V.E., "Synthesis of Few-Layer Graphene Sheets via Chemical and Thermal Reduction of Graphite Oxide", Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, Sumy State University Publishing. Sumy, Ukraine No.1, No.1, pp.01 NDLCN07- 01NDLCN07, (2012).

Bae, J., Baek, I., Choi, H., "Efficacy of Piezoelectric Electrospun Nanofiber Membrane for Water Treatment", *Chem. Eng. J.*, 307, 670–678, (2017).

Bae, S.H., Kahya, O., Sharma, B.K., Kwon, J., Cho, H.J., Ozyilmaz, B., Ahn, J.H., "Graphene-P(VDF-TrFE) Multilayer Film for Flexible Applications", *ACS Nano* 7 3130–3138, (2013).

Bai, H., Shi, G., "Gas Sensors Based on Conducting Polymers", *Sensors* 7:267–307, (2007).

Bai, S., Xu, Q., Gu, L., Ma, F., Qin, Y., Wang, Z., "Single Crystalline Lead Zirconate Titanate (PZT) Nano/Micro-Wire Based Self-Powered UV Sensor", *Nano Energy* 1789–795, (2012).

Baji, A., Mai, Y.W., Li, Q., Liu, Y., "Electrospinning Induced Ferroelectricity in Poly (vinylidene fluoride) Fibers", *Nanoscale*, 3, 3068–3071, (2011).

Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N., “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene”, *Nano Lett.*, vol. 8, 902–907, (2008).

Bekin, S., “Sodyum Aljinat Esaslı Jel Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul Üniversitesi*, (2013).

Benz, M., Euler, W.B., “Determination of The Crystalline Phases of Poly (vinylidene fluoride) Under Different Preparation Conditions Using Differential Scanning Calorimetry and Infrared Spectroscopy”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 1093–1100, (2003).

Berry, V., “Impermeability of Graphene and its Applications,” *Carbon N. Y.*, vol. 62, 1–24, (2013).

Bhadra, J., Al-Thani, N.J., Madi, N.K., Al-Maadeed, M. A., “Effects of Aniline Concentrations on the Electrical and Mechanical Properties of Polyaniline Polyvinyl Alcohol Blends”, *Arab. J. Chem.*, pp. 664-672, 10 (2017).

Bhavanasi, V., Kumar, V., Parida, K., Wang, J., Lee, P.S., “Enhanced Piezoelectric Energy Harvesting Performance of Flexible P(VDF-TrFE) Bilayer Films with Graphene Oxide”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 521–529, (2015).

Chan, H.L.W., Cheung, M.C. & Choy, C.L., “Study on BaTiO<sub>3</sub>/P(VDF-TrFE) 0–3 Composites”, *Ferroelectrics*, 224:1, 113-120, (2011).

Chen, J., Panda, R., “Commercialization of Piezoelectric Single Crystals for Medical Imaging Applications”, *Proc. IEEE Ultrason. Symp. 1*, 235, (2005).

Chen, J.H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., Fuhrer, M.S., “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>”, *Nature Nanotechnol.*, vol. 3, 206–209, (2008).

Chen, L.F., Hong, Y.P., Chen, X.J., Wu, Q.L., Huang, Q.J., Luo, X.T., “Preparation and Properties of Polymer Matrix Piezoelectric Composites Containing Aligned BaTiO<sub>3</sub> Whiskers”, *J. Mater. Sci.* 39 2997–3001, (2004).

Chen, Z., Ni, N., Zhao, K., “Real-Time Monitor on The Release of Salicylic Acid from Chitosan Gel Beads by Means of Dielectric Spectroscopy”, *Colloid and Polymer Science*, 288, 1245–1253, (2010).

Choi, S.W., Kim, J.R., Ahn, Y.R., Jo, S.M., Cairns, E.J., “Characterization of Electrospun PVDF Fiber-Based Polymer Electrolytes”, *Chem. Mater.*, 19, 104–115, (2007).

Correia, H.M.G., Ramos, M.M.D., “Quantum Modelling of Poly(vinylidene fluoride)”, *Comput. Mater. Sci.*, 33, 224–229, (2005).

Cozza, E.S., Monticelli, O., Marsano, E., Cebe, P., “On the Electrospinning of PVDF: Influence of The Experimental Conditions on The Nanofiber Properties”, *Polym. Int.*, 62, 41–48, (2013).

Çelik, Y., “Production of Graphene Based Materials and Their Potential Applications”, PhD Thesis, *Joint Supervision of Thesis (Cotutelle) between Anadolu University, Turkey and Université Toulouse III Paul Sabatier, France Ceramic Engineering/Materials Science and Engineering*, 214, (2015).

Dagdeviren, C., Yang, B.D., Su, Y., Tran, P.L., Joe, P., Anderson, E., Xia, J., Doraiswamy, V., Dehdashti, B., Feng, X., “Conformal Piezoelectric Energy Harvesting and Storage from Motions of the Heart, Lung, and Diaphragm”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 11, pp. 1927-1932, (2014).

Dakua, I., Afzulpurkar, N., “Piezoelectric Energy Generation and Harvesting at the Nano-Scale: Materials and Devices, Nanomater”, *Nanotechnol.*, 3, 21, (2013).

Du, J., Cheng, H.M., “The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites”, *Macromol Chem Phys* 213:1060–1077, (2012).

Du, J., Cheng, H.M., “The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites”, *Macromol Chem Phys* 213:1060–1077, (2012).

Dürkop, T., Getty, S.A., Cobas, E., Fuhrer, M.S., “Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, vol. 4, 35–39, (2004).

Fan, F., Tang, W., Wang, Z., “Flexible Nanogenerators for Energy Harvesting and Self-Powered Electronics”, *Adv. Mater.* 28 4283–4305, (2016).

Fazal, A., Fancey, K.S., “Performance Enhancement of Nylon Kevlar Fiber Composites Through Viscoelastically Generated Pre-stress”, *Polym. Polym. Compos.*, vol. 16, 2, 101–113, (2008).

Fratoddia, I., Vendittia, I., Cametti, C., Russoa, M.V., “Chemiresistive Polyaniline Based Gas Sensors: A Mini-Review”, *Sens Actuators B220*:534–548, (2015).

Fuh, Y.K., Huang, Z.M., Wang, B.S., Li, S.C., “Self-Powered Active Sensor with Concentric Topography of Piezoelectric Fibers”, *Supplementary Information*, (2017).

Gan, Y.X., Jayatissa, A.H., Yu, Z., Chen, X., Li, M., “Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials”, *Journal of Nanomaterials*, 3 pages, (2020).

Gao, K., Hu, X.G., Dai, C.S., Yi, T.F., “Crystal Structures of Electrospun PVDF Membranes and Its Separator Application for Rechargeable Lithium Metal Cells”, *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.*, 131, 100–105, (2006).

Gedler, G., Antunes, M., Realinho, V., Velasco, J., “Thermal Stability of Polycarbonate-Graphene Nanocomposite Foams”, *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 1297–1304, (2012).

Gee, S., Johnson, B., Smith, A.L., “Optimizing Electrospinning Parameters for Piezoelectric PVDF Nanofiber Membranes”, *J. Membr. Sci.*, 563, 804–812, (2018).

Geim, A.K., Novoselov, K.S., “The Rise of Graphene”, *Nature Materials*, VOL 6, (2007).

Ghobadi, S., Sadighikia, S., Papila, M., Cebeci, F.C., Gursel, S.A., “Graphene-Reinforced Poly(vinyl alcohol) Electrospun Fibers as Building Blocks for High Performance Nanocomposites”, *RSC Adv.*, 5 pp. 85009-85018, (2015).

Ghosh, S., Maiyalagan, T., R.N. Basu, R.N., “Nanostructured Conducting Polymers for Energy Applications: Towards a Sustainable Platform”, *Nanoscale*, p. 6921, 8 (2016).

- Ghulam, A.N.; dos Santos, O.A.L.; Hazeem, L.; Pizzorno Backx, B.; Bououdina, M.; Bellucci, S., “Graphene Oxide (GO) Materials—Applications and Toxicity on Living Organisms and Environment”, *J. Funct. Biomater.*, 13, 77, (2022).
- Grant, J.J., Pillai, S.C., Hehir, S., McAfee, M., Breen, A., “Biomedical Applications of Electrospun Graphene Oxide”, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 7, 1278–1301, (2021).
- Guo, J., Zhao, X., Beauvoir, T.H., Seo, J.H., Berbano, S.S., Baker, A.L., Azina, C., Randall, C.A., “Recent Progress in Applications of the Cold Sintering Process for Ceramic-Polymer Composites”, *Adv. Funct. Mater.* 1801724, (2018).
- Güçlü, H., “Elektro Eğrilmiş Piezo Polimer Nano Kompozit Enerji Üreticinin Piezoelektrik Enerji Hasat Performansının Araştırılması”, Doktora Tezi, *Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı, Uludağ Üniversitesi*, (2022).
- Haddadi, S.A., Ghaderi, S., Amini, M., Ramazani, S.A.A., “Mechanical and Piezoelectric Characterizations of Electrospun PVDF-Nanosilica Fibrous Scaffolds for Biomedical Applications”, *Mater. Today: SAVE Proc.* 5 (7), 15710–15716, (2018).
- Haeblerlin, A., Zurbuchen, A., Pfenniger, A., Fuhrer, J., Vogel, R., “Future cardiac pacemakers – technical visions”, *PubMed*, 72(8):529-35, (2015).
- Harrison, J.S., Ounaies, Z., “Piezoelectric Polymers”, *NASA/CR*, 211422, (2001).
- He, Z., Rault, F., Lewandowski, M., Mohsenzadeh, E., Salaün, F., “Electrospun PVDF Nanofibers for Piezoelectric Applications: A Review of the Influence of Electrospinning Parameters on the  $\beta$  Phase and Crystallinity Enhancement”, *Polymers*, 13, 174, (2021).
- Hu, D., Yao, M., Fan, Y., Ma, C., Fan, M., Liu, M., “Strategies to Achieve High Performance Piezoelectric Nanogenerators”, *Nano Energy* 55 288–304, (2019).
- Hu, X., Yu Y., Wang Y., Zhou J., Song L., “Separating Nano Graphene Oxide from the Residual Strong-Acid Filtrate of the Modified Hummers Method with Alkaline Solution”, *Applied Surface Science*, 329: 83-86, (2015).



Hulsmans, M., Aguirre, A.D., Bonner, M.D., Bapat, A., Cremer, S., Iwamoto, Y., King, K.R., Swirski, F.K., Milan, D.J., Weissleder, R., et al., “A Miniaturized, Programmable Pacemaker for Long-Term Studies in the Mouse”, *Circ. Res.*, *123*, 1208–1219, (2018).

Hwang, G.T., Park, H., Lee, J.H., Oh, S., Park, K.I., Byun, M., Park, H., Ahn, G., Jeong, C.K., No, K., “Self-Powered Cardiac Pacemaker Enabled by Flexible Single Crystalline PMN-PT Piezoelectric Energy Harvester”, *Adv. Mater.*, *26*, pp. 4880-4887, (2014).

Kabir, E., Khatun, M., Nasrin, L., Raihan, M.J., Rahman, M., “Pure  $\beta$ -Phase Formation in Polyvinylidene fluoride (PVDF)-Carbon Nanotube Composites”, *J. Phys. D Appl. Phys.*, *50*, 163002, (2017).

Kalimuldina, G., Turdakyn, N., Abay, I., Medeubayev, A., Nurpeissova, A., Adair, D., Bakenov, Z., “A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications”, *Sensors*, *20*, 5214, (2020).

Kanjwal, M.A., Ghaferi, A.A., “Graphene Incorporated Electrospun Nanofiber for Electrochemical Sensing and Biomedical Applications: A Critical Review”, *Sensors*, *22*, 8661, (2022).

Karaçoban, Z., “Asit Katkılı Polianilin Katalizörleri ile DL-Mandelik Asitin Esterleşme Reaksiyonları”, Yüksek Lisans Tezi, *Kimya Anabilim Dalı, Sakarya Üniversitesi*, (2006).

Karami, M.A., Inman, D.J., “Linear and Nonlinear Energy Harvesters for Powering Pacemakers from Heart Beat Vibrations”, in *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems* (2011). *International Society for Optics and Photonics*, (2011).

Karami, M.A., Inman, D.J., “Powering Pacemakers from Heartbeat Vibrations Using Linear and Nonlinear Energy Harvesters”, *Appl. Phys. Lett.*, *100*, p. 042901, (2012).

Ke, H., Pang Z., Xu Y., Chen X., Fu J., Cai Y., Huang F., Wei Q., “Graphene Oxide Improved Thermal and Mechanical Properties of Electrospun Methy

Stearate/Polyacrylonitrile from-Stable Phase Change Composite Nanofibers”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(1), 109- 122, (2014).

Khan, W., Jia, Y., Madi, F., Weber, A., Ghovanloo, M., Li, W., “A Miniaturized, Wirelessly-Powered, Reflector-Coupled Single Channel Opto Neurostimulator”, *IEEE: Belfast*, 174, (2018).

Kim, H.S., Kim, J.H., Kim, J., “A Review of Piezoelectric Energy Harvesting Based on Vibration”, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, 12, 1129–1141, (2011).

Kim, Y.S., Xie, Y., Wen, X., Wang, S., Kim, S.J., Song, H.K., Wang, Z.L., “Highly Porous Piezoelectric PVDF Membranes Effective Lithium ion Transfer Channels for Enhanced Self-Charging Powercell”, *Nano Energy*, 14, 77–86, (2014).

Kwon, J., Seung, W., Sharma, B.K., Kim, S.W., Ahn, J.H., “A High Performance PZT Ribbon-Based Nanogenerator Using Graphene Transparent Electrodes”, *Energy Environ. Sci.* 5 8970–8975, (2012).

Länne, T., Stale, H., Bengtsson, H., Gustafsson, D., Bergqvist, D., Sonesson, B., Lecerof, H., Dahl, P., “Noninvasive Measurement of Diameter Changes in The Distal Abdominal Aorta in Man”, *Ultrasound Med. Biol.* 18, 451–457, (1992).

Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J., “Measurement of The Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”, *Science* 321, 385, (2008).

Lei, T.P., Yu, L.K., Zheng, G.F., Wang, L.Y., Wu, D.Z., Sun, D.H., “Electrospinning-Induced Preferred Dipole Orientation in PVDF Fibers”, *J. Mater. Sci.*, 50, 4342–4347, (2015).

Li, G.L., Liu, G., Li, M., Wan, D., Neoh, K.G., Kang, E.T., “Organo- and Water Dispersible Graphene Oxide-Polymer Nanosheets for Organic Electronic Memory and Gold Nanocomposites”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, 29, 12742–12748, (2010).

Li, H., Huang, D., Ren, K., Ji, J., “Inorganic-polymer composite coatings for biomedical devices”, *Smart Materials in Medicine* 2, 1–14, (2021).

Li, H., Tian, C., Deng, Z.D., “Energy Harvesting from Low Frequency Applications Using Piezoelectric Material”, *Appl. Phys. Rev.* 1, 041301, (2014).

Li, Y., Shi, Y., Cai, F., Xue, J., Chen, F., Fu, Q., “Graphene Sheets Segregated by Barium Titanate for Polyvinylidene Fluoride Composites with High Dielectric Constant and Ultralow Loss Tangent” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 78, 318-326, (2015).

Li, Z., Wang, C., “One Dimensional Nanostructures Electrospinning Technique and Unique Nanofibers”, *One Dimens. Nanostruct.*, 1–70, (2013).

Lim, J., Jung, H., Baek, C., Hwang, G.T., Ryu, J., Yoon, D., Yoo, J., Park, K., Kim, J.H., “All-Inkjet-Printed Flexible Piezoelectric Generator Made of Solvent Evaporation Assisted BaTiO<sub>3</sub> Hybrid Material”, *Nano Energy* 41, 337–343, (2017).

Lins, L.C., Wianny, F., Livi, S., Dehay, C., Duchet-Rumeau, J., Gerard, J.F., “Effect of Polyvinylidene Fluoride Electrospun Fiber Orientation on Neural Stem Cell Differentiation”, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, 105, 2376–2393, (2017).

Agresti, A., Pescetelli, S., Cina, L., Konios, D., Kakavelakis, G., Kymakis, E., Carlo, A.D., “Efficiency and Stability Enhancement in Perovskite Solar Cells by Inserting Lithium-Neutralized Graphene Oxide as Electron Transporting Layer”, *Adv. Funct. Mater.*, 26 , pp. 2686-2694, (2016).

Liu, C., Yu, A., Peng, M., Song, M., Liu, W., Zhang, Y., Zhai, J., “Improvement in the Piezoelectric Performance of a ZnO Nanogenerator by a Combination of Chemical Doping and Interfacial Modification”, *J. Phys. Chem. 120* 6971–6977, (2016).

Liu, G., Zhang, S., Jiang, W., Cao, W., “Losses in Ferroelectric Materials”, *Mater. Sci. Eng.* 89 1–48, (2015).

Liu, W., Zhong, T., Liu, T., Zhang J., Liu, H., “Preparation and Characterization of Electrospun Conductive Janus Nanofibers with Polyaniline”, *ACS Applied Polymer Materials* 2(7):2819–2829, (2020).

Low, Y. K. M. N., Niphadkar, N. D., Boey, F. Y., & Ng, K. W., “ $\alpha$ - and  $\beta$ -Poly(vinylidene fluoride) Evoke Different Cellular Behaviours”, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 22, 1651–1667, (2011).

Lu, B., Chen, Y., Ou, D., Chen, H., Diao, L., Zhang, W., Zheng, J., Ma, W., Sun, L. & Feng, X., “Ultra-Flexible Piezoelectric Devices Integrated with Heart to Harvest the Biomechanical Energy”, *Scientific Reports*, 5:16065, (2015).

Lu, M., Song, j., Lu, M., Lee, C., Chen, L., Wang, Z., “ZnO-ZnS Heterojunction and ZnS Nanowire Arrays for Electricity Generation”, *ACS Nano* 3 357–362, (2009).

Lund, A., Hagstr, O. M., “Melt Spinning of Poly (vinylidene fluoride) Fibers and The Influence of Spinning Parameters on  $\beta$ -Phase Crystallinity”, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 2685–2693, (2010).

Magniez, K., De Lavigne, C., Fox, B.L., “The Effects of Molecular Weight and Polymorphism on The Fracture and Thermo-Mechanical Properties of A Carbon-Fibre Composite Modified by Electrospun Poly (vinylidene fluoride) Membranes”, *Polymer*, 51, 2585– 2596, (2010).

Mao, Y., Zhao, P., McConohy, G., Yang, H., Tong, Y., Wang, X., “Sponge-Like Piezoelectric Polymer films for Scalable and Integratable Nanogenerators and Self-Powered Electronic Systems”, *Adv. Energy Mater*, 4, 1–7, (2014).

Marcano, D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W. and Tour J.M., “Improved Synthesis of Graphene Oxide”, *American Chemical Society ACS Nano*, 4(8): 4806-4814, (2010).

Meng, Y., Chen, G., Huang, M., “Piezoelectric Materials: Properties, Advancements, and Design Strategies for High-Temperature Applications”, *Nanomaterials (Basel)*, 12(7): 1171, (2022).

Mishra, S., Unnikrishnan, L., Nayak, S.K., Mohanty, S., “Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: Systematic Review”, *Macromol. Mater. Eng.* 1800463, (2018).

Mohammadi, B., Yousefifi, A.A., Bellah, S.M., “Effect of Tensile Strain Rate and Elongation on Crystalline Structure and Piezoelectric Properties of PVDF Thin Films”, *Polym. Test.*, 26, 42–50, (2007).

- Mohammadi, T., Safavi, M.A., “Application of Taguchi Method in Optimization of Desalination by Vacuum Membrane Distillation”, *Desalination*, 249, 83–89, (2009).
- Mokhtari, F., Latifi, M., Shamshirsaz, M., “Electrospinning/Electrospray of Polyvinylidene Fluoride (PVDF): Piezoelectric Nanofibers”, *The Journal of The Textile Institute*, 107:8, 1037-1055, (2016).
- Motamedi, A.S., Mirzadeh, H., Hajiesmaeilbaigi, F., Bagheri-Khoulenjani, S., Shokrgozar, M., “Effect of Electrospinning Parameters on Morphological Properties of PVDF Nanofibrous Scaffolds”, *Prog. Biomater.*, 6, 113–123, (2017).
- Nasir, M., Matsumoto, H., Danno, T., Minagawa, M., Irisawa, T., Shioya, M., Tanioka, A., “Control of Diameter, Morphology, and Structure of PVDF Nanofiber Fabricated by Electrospray Deposition”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 44, 779–786, (2006).
- Ngoma, J.B., Cavaille, J.Y., Paletto, J., Perez, J. & Macchi, F., “Dielectric and Piezoelectric Properties of Copolymer-Ferroelectric Composite”, *Ferroelectrics*, 109:1, 205-210, (2011).
- Ni, X., Wang, F., Lin, A., Xu, Q., Yang, Z., Qin, Y., “Flexible Nanogenerator Based on Single BaTiO<sub>3</sub> Nanowire”, *Sci. Adv. Mater.* 5 1781–1787, (2013).
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Zhang, Y., “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-. )*, vol. 306, 666–670, (2004).
- Panda, S., Hajra, S., Mistewicz, K., In-na, P., Sahu, M., Rajaita, P. M., Kim, H.J., “Piezoelectric Energy Harvesting Systems for Biomedical Applications”, *Nano Energy* 100, 107514, (2022).
- Park, K.I., Jeong, C.K., Ryu, J., Hwang, G.T., Lee, K.J., “Flexible and Large-Area Nanocomposite Generators Based on Lead Zirconate Titanate Particles and Carbon Nanotubes”, *Adv. Energy Mater.* 3 1539–1544, (2013).

Park, K.I., Lee, M., Liu, Y., Moon, S., Hwang, G.T., Zhu, G., Kim, J.E., Kim, S.O., Kim, D.K., Wang, Z., Lee, K.J., “Flexible Nanocomposite Generator Made of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles and Graphitic Carbons”, *Adv. Mater.* 24, 2999–3004, (2012).

Peschel, G., “Carbon-Carbon Bonds: Hybridization”, 5(5), (2011).

Pourghaffari, M., “Enerji Hasatı ve Biyomedikal Uygulamalar için Manyetik Polimer Kompozitler”, Yüksek Lisans Tezi, *Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi*, (2020).

Raval, S., “Ultrafast Pump-Probe spectroscopy of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (RGO)” Master Thesis, *Department of Physics Indian Institute of Technology (IIT), Kharagpur*, (2018).

Rose, A., Prasad, K.G., Sakthivel, T., Gunasekaran, V., Maiyalagan, T., Vijayakumara, T., “Electrochemical Analysis of Graphene Oxide/Polyaniline/Polyvinyl Alcohol Composite Nanofibers for Supercapacitor Applications”, *Appl Surf Sci*, 449:551–557, (2018).

Rose, A., Prasad, K.G., Sakthivel, T., Gunasekaran, V., Maiyalagan, T., Vijayakumara, T., “Electrochemical Analysis of Graphene Oxide/Polyaniline/Polyvinyl Alcohol Composite Nanofibers for Supercapacitor Applications”, *Appl Surf Sci*, 449:551–557, (2018).

Ruiz, J., Gonzalo, B., Dios, JR., Laza, J.M., Vilas, J.L., León, LM., “Improving the Process-Ability of Conductive Polymers: The case of Polyaniline”, *Adv Polym Technol* 32:180–188 (2013).

S Ramadan, K., Sameoto, D., Evoy, S., “A Review of Piezoelectric Polymers as Functional Materials for Electromechanical Transducers”, *Smart Mater. Struct.*, 23 033001 (26pp), (2014).

Sayed, A.S.A.A., “Electrospinning of polymeric nanofibers and nanocomposite materials: Fabrication, physicochemical characterization and medical applications”, Thesis, *Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie, Physik und Mathematik Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg*, (2011).

Servais, T., Brocke, R., Fatka, O., “Variability in The Ordovician Acritarch *Dicrodiacrodium*”, *Palaeontology*, 39, 389–405, (1996).

Sessler, G. M., “Piezoelectricity in Polyvinylidene fluoride”, *Journal of the Acoustical Society of America*, 70, 1596–1608, (1981).

Shao, H., Fang, J., Wang, H.X., Lin, T., “Effect of Electrospinning Parameters Polymer Concentrations on Mechanical-Toelectrical Energy Conversion of Randomly-Oriented Electrospun Poly (vinylidene fluoride) Nanofiber Mats”, *RSC Adv.*, 5, 14345–14350, (2015).

Shen, Y., Hu, Y., Lei Y., Song, Y., Lin, Y., Nan, C., “ Dielectric Behavior of Graphene/BaTiO<sub>3</sub>/Polyvinylidene Fluoride Nanocomposite Under High Electric Field”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 072906, (2013).

Shepelin, N. A, Glushenkov, A.M., Lussini, V.C., Fox, P.J., Dicoski, G.W., Shapter, J.G., Ellis, A.V., “New Developments in Composites, Copolymer Technologies and Processing Techniques for Flexible Fluoropolymer Piezoelectric Generators For Efficient Energy Harvesting”, *Energy Environ. Sci.*, 00, 1-3, (2019).

Shi, K., Sun, B., Huang, X., Jiang, P., “Synergistic Effect of Graphene Nanosheet and BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles on Performance Enhancement of Electrospun PVDF Nanofiber Mat for Flexible Piezoelectric Nanogenerators”, *Nano Energy*, S2211-2855(18)30538-X, (2018).

Sinha, S., Nongthombam, S., Devi, N.A., Rai, S., Bhujel, R., Singh, W.I., Biswas, A., Swain, B.P., “Conduction Mechanism of Polyaniline/Reduced Graphene Oxide/Ag<sub>2</sub>O Nanocomposite”, *IEEE*, (2020).

Slack, J.J., Brodt, M., Cullen, D.A., Reeves, K.S., More, K.L., Pintauro, P.N., “Impact of Polyvinylidene Fluoride on Nanofiber Cathode Structure and Durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, 167, 054517, (2020).

Smith, M., Kar-Narayan S., “Piezoelectric Polymers: Theory, Challenges and Opportunities”, *International Materials Reviews*, (2021).

Su, W., Wang, Z., Jiang, J., Liu, X., Zhao, J., Zhang, Z., “Promoting Tendon to Bone Integration Using Graphene Oxide-Doped Electrospun Poly(lactic-co-glycolic acid) Nanofibrous Membrane”, *Int. J. Nanomed*, 14, 1835–1847, (2019).

Şahin, H., “Mikrodalga Frekanslarda Doğal ve Emprenye Edilmiş Odun Türlerinin Dielektrik Özellikleri”, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi*, (2002).

Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M.H., Ersoy, M.S., Karataş, Ş., Yazıcı, M., “Kimyasal Yöntem ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu”, *SAÜ Fen Bil.*, 20, 349-357, (2016).

Topçu, A.A., “A Green Pathway for the Production of Chemically Exfoliated Graphene Sheets with the Assistance of Microwave Irradiation”, Master of Science, *Material Science and Engineering, İstanbul, 15, Koç University*, (2012).

Türker, Ö., “Pzt/Polimer Esaslı Aktif Titreşim Kontrolüne Uygun Akıllı Kiriş Tasarımı ve İmalatı”, Yüksek Lisans Tezi, *Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul Teknik Üniversitesi*, (2009).

Ueberschlag, P., “Features PVDF Piezoelectric Polymer”, *Sens. Rev.*, 21, 118–125, (2001).

Ünsal, Ö.F., “İletken Polimer ve Grafen Oksitle Fonksiyonelleştirilmiş Nanolif Tabanlı Piezoelektrik Nanogeneratörler”, Yüksek Lisans Tezi, *Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa Teknik Üniversitesi*, (2018).

Wahab, I.F., Razak, S.I.A., Azmi, N.S., Dahli, F.N., Yusof, A.H.M., Nayan, N.H.M., “Advances in Carbon Nanostructures- Electrospun Graphene Oxide- Based Nanofibres”, (2016).

Wang, Q., Du Y., Feng Q., Huang F., Lu K., Lui J., Wei Q., “Nanostructures and Surface Nanomechanical Properties of Polyacrylonitrile/Graphene Oxide Composite Nanofibres by Electrospinning”, *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2):1152-1156, (2013).



Wang, Y., Hong, M., Venezuela, J., Liu, T., Dargusch, M., “Expedient Secondary Functions of Flexible Piezoelectrics for Biomedical Energy Harvesting”, *Bioactive Materials* 22 291–311, (2023).

Wang, Y., Hao, J., Huang, Z., Zheng, G., Dai, K., Liu, C., Shen, C., “Flexible Electrically Resistive-Type Strain Sensors Based on Reduced Graphene Oxide-Decorated Electrospun Polymer Fibrous Mats for Human Motion Monitoring”, *Carbon* 126, 360–371, (2018).

Wang, Z., “Commercial Applications of Nanogenerators as Sustainable Power Source and Active Sensors”, *Sci. China Chem.* 43 759–762, (2013).

Wang, Z., Song, J., “Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays”, *Science* 312, 242–246, (2006).

Weber, M.J., Yoshihara, Y., Sawaby, A., Charthad, J., Chang, T.C., Arbabian, A., “A Miniaturized Single-Transducer Implantable Pressure Sensor with Time-Multiplexed Ultrasonic Data and Power Links”, *IEEE J. Solid-State Circuits*, 53, 1089–1101, (2018).

Wu, C.M., Chou, M.H., Zeng, W.Y., “Piezoelectric Response of Aligned Electrospun Polyvinylidene Fluoride/Carbon Nanotube Nanofibrous Membranes”, *Nanomaterials*, 8, 420, (2018).

Wu, W., Bai, S., Yuan, M., Qin, Y., Wang, Z., Jing, T., “Lead Zirconate Titanate Nanowire Textile Nanogenerator for Wearable Energy-Harvesting and Self-Powered Devices”, *ACS Nano* 6 6231–6235, (2012).

Xu, S., Wei, Y., Liu, J., Yang, R., Wang, Z., “Integrated Multilayer Nanogenerator Fabricated Using Paired Nanotip-To-Nanowire Brushes”, *Nano Lett.* 8, 4027–4032, (2008).

Xue, X., Deng, P., He, B., Nie, Y., Xing, L., Zhang, Y., Wang, Z.L., “Flexible Self-Charging Power Cell for One-Step Energy Conversion and Storage”, *Adv. Energy Mater.* 4, 1–5, (2014).

- Yan, J., Jeong, Y.G., “High Performance Flexible Piezoelectric Nanogenerators Based on BaTiO<sub>3</sub> Nanofibers in Different Alignment Modes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 15700–15709, (2016).
- Yang, J., Zhang, Y., Li, Y., Wang, Z., Wang, W., An, Q., Tong, W., “Piezoelectric Nanogenerators based on Graphene Oxide/PVDF Electrospun Nanofiber with Enhanced Performances by In-Situ Reduction”, *Materials Today Communications* 26 101629, (2021).
- Yang, R., Qin, Y., Dai, L., Wang, Z., “Power Generation with Laterally Packaged Piezoelectric Fine Wires”, *Nat. Nanotechnol.* 4 34–39, (2009).
- Yang, Z., Peng, H., Wang, W., Liu, T., “Crystallization Behavior of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 2658–2667, (2010).
- Yazıcı, M., Tiyek, İ., Ersoy, M.S., Alma, M.H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ., Yıldız, K., “Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu”, *GU J Sci. Part C*, 4(2) 43-50, (2016).
- Zaszczyńska, A., Gradys, A., Sajkiewicz, P., “Progress in the Applications of Smart Piezoelectric Materials for Medical Devices”, *Polymers*, 12, 2754, (2020).
- Zeyrek Ongun, M., Oguzlar, S., Doluel, E.C., Kartal, U & Yurddaskal M., “Enhancement of Piezoelectric Energy-Harvesting Capacity of Electrospun  $\beta$ -PVDF Nanogenerators by Adding GO and rGO”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31:1960–1968, (2020).
- Zhang, H., Zhang, X-S., Cheng, X., Liu, Y., Han, M., Xue, X., Wang, S., Yang, F., A S, S., Zhang, H., Xu, Z., “A Flexible and Implantable Piezoelectric Generator Harvesting Energy from the Pulsation of Ascending Aorta: In Vitro and In Vivo Studies”, *Nano Energy* 12, 296-304, (2015).

Zhang, J., Wang, X., Chen, X., Xia, X., Weng, G.J., “Piezoelectricity Enhancement in Graphene/Polyvinylidene Fluoride Composites Due to Graphene-Induced  $\alpha \rightarrow \beta$  Crystal Phase Transition”, *Energy Conversion and Management* 269 116121, (2022).

Zhang, X., Hu, W., Li, J., Tao, L., Wei, Y., “A Comparative Study of Cellular Uptake and Cytotoxicity of Multi-Walled Carbon Nanotubes, Graphene Oxide, and Nanodiamond”, *Toxicol. Res.*, 1, 62–68, (2012).

Zhang, Y., Rutledge, G.C., “Electrical Conductivity of Electrospun Polyaniline and Polyaniline-Blend Fibers and Mats”, *Macromolecules*, 45(10):4238–4246, (2012).

Zhao, L., Tsuchiya, K., Inoue, Y., “Fully-Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(vinyl alcohol) Blend Films with Compositional Gradient”, *Macromol. Biosci*, 4(8):699-705, (2004).

Zhao, Z.Z., Li, J.Q., Yuan, X.Y., Li, X., Zhang, Y.Y., Sheng, J., “Preparation and Properties of Electrospun Poly (vinylidene fluoride) Membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 466–474, (2005).

Zheng, J.F., He, A.H., Li, J.X., Han, C.C., “Polymorphism Control of Poly (vinylidene fluoride) Through Electrospinning”, *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 2159–2162, (2007).

Zheng, Q., Tang, Q., Wang, Z.L., Li, Z., “Self-Powered Cardiovascular Electronic Devices and Systems”, *Nat Rev Cardiol*, 18(1):7-21, (2021).

Zhou, Q., Lam, K.H., Zheng, H., Qiu, W., Shung, K.K., “Piezoelectric Single Crystal Ultrasonic Transducers for Biomedical Applications”, *Prog. Mater. Sci.* 66, 87, (2014).

Zhu, G., Wang, A.C., Liu, Y., Zhou, Y., Wang, Z., “Functional Electrical Stimulation by Nanogenerator with 58 V Output Voltage”, *Nano Lett.* 12, 3086–3090, (2012).

Zhu, G.C., Zhao, L.Y., Zhu, L.T., Deng, X.Y., Chen, W.L., “Effect of Experimental Parameters on Nanofiber Diameter from Electrospinning With Wire Electrodes”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 230, 012043, (2017).

Zhu, X.H., Song, Y., Zhu, J.M., Zhou, S.H., Liu, Z.G., “Atomic-Scale Surface Structures and Structural Defects of Hydrothermal BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Revealed by HRTEM”, *IEEE*, 978-1-4244-4970-5, (2009).