

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ YÖNETİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**PIEZOELEKTRİK ÖZELLİKLİ NANO-BİYOKOMPOZİT
MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖMER FARUK ÖZLER

DENİZLİ, KASIM - 2022

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ YÖNETİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**



**PIEZOELEKTRİK ÖZELLİKLİ NANO-BİYOKOMPOZİT
MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖMER FARUK ÖZLER

DENİZLİ, KASIM - 2022

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmaların yapılması ve bulguların 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 atfedildiğini beyan ederim.

Ömer Faruk ÖZLER

ÖZET

**PIEZOELEKTRİK ÖZELLİKLİ NANO-BİYOKOMPOZİT
MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÖMER FARUK ÖZLER
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ YÖNETİMİ VE TEKNOLOJİLERİ**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. CEM GÖK)

DENİZLİ, KASIM - 2022

Modern dünyanın temel sorunları arasında yer alan enerji ihtiyacı bilim ve teknolojinin gelişimini etkilemektedir. Düşük enerji tüketen cihazların, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren piezoelektrik malzemeler kullanılarak kendi enerjisini üreten sistemler olarak tasarlanması çözüm alternatiflerinden biri olarak görülmektedir. Bu nedenle kendi enerjisini üretebilen, giyilebilir, esneyebilir ve sürdürülebilir piezoelektrik özellikli cihazların geliştirilmesine olan ilgi artmıştır.

Bu tez çalışmasında nano biyokompozit yapıda malzemeler ve enerji üretimi uygulamaları için piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesinde yeni yaklaşımlar araştırılmıştır. Bu çalışmada ilk olarak piezoelektrik özelliğe sahip ince filmlerin üretilmesi incelenmiştir. Materyal olarak kitosan ve grafen kullanılarak piezoelektrik özellikli ince filmler üretilmiştir. Bu filmlerin üretiminde kullanılan grafen oranı %1, %2 ve %4 ve bakır elektrot alanı 1 cm^2 ve $1,5 \text{ cm}^2$ olacak şekilde seçilmiştir. Yapılan deneylerde ilk grupta; C-Grf 1A 20 mv, C-Grf 2A 40 mv, C-Grf 3A 55 mv ikinci grupta; C-Grf 2A 5 mv, C-Grf 2B 10 mv, C-Grf 3B 20 mv olduğu ölçülmüştür. Grafenin piezoelektrik enerji üretimine katkı sağladığı görülmüştür. Üretilen filmin yüzey alanı %50 arttırıldığında ise üretilen enerjide miktarında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen bu filmlerin yapısı, gözenekliliği, yapısal analizi, yüzey yapısı, film kompozisyon tayini gibi özellikleri SEM, XRD, FT-IR analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Sonuç olarak kitosan ve grafen kullanılarak üretilen piezoelektrik malzemenin deneysel sonuçları ve analitik sonuçlarının örtüştüğü görülmektedir. Üretilen grafen kitosan nano biyokompozitinin yeterli piezoelektrik özellik gösterdiği görülmüştür. Yapısal ve fiziksel özellikleri geliştirilerek, biyouyumlu yapısı nedeniyle özellikle biyomedikal alan başta olmak üzere düşük enerji tüketen cihazlarda kullanılabilir bir piezoelektrik malzeme elde edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER: PIEZOELEKTRİK, KİTOSAN, GRAFEN,
BİYOKOMPOZİT, BİYOPOLİMER, NANOMALZEME**

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF PIEZOELECTRIC NANO-BIOCOMPOSITE MATERIALS

MASTER'S THESIS

ÖMER FARUK ÖZLER

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

**ENERGY MANAGEMENT AND TECHNOLOGIES
(SUPERVISOR:PROF. DR. CEM GÖK)**

DENİZLİ, NOVEMBER 2022

The need for energy, which is among the main problems of the modern world, affects the development of science and technology. Designing low energy consuming devices as self-generating systems using piezoelectric materials that convert mechanical energy into electrical energy is seen as one of the alternative solutions. For this reason, there has been an increased interest in the development of wearable, stretchable and sustainable piezoelectric devices that can produce their own energy.

In this thesis, new approaches has been researched in the development of piezoelectric materials for nano biocomposite and power generation applications. In this study, firstly, the production of thin films with piezoelectric properties is examined. Thin films with piezoelectric properties were produced by using chitosan and graphene as materials. As a result of the experiments, the graphene ratio used in the production of these films was selected as 1%, 2% and 4%, and the copper electrode area was 1 cm² and 1,5 cm². The voltage in the experiments measured as, in the first group; C-Grf 1A 20 mV, C-Grf 2A 40 mV, C-Grf 3A 55 mV, in the second group; C-Grf 2A 5 mV, C-Grf 2B 10 mV, C-Grf 3B 20 mV. It was observed that when the surface area of the produced film was increased by 50%, there was a decrease in the amount of energy produced. The structure, porosity, structural analysis, surface structure, and film composition determination of these films were investigated using SEM, XRD, FT-IR analysis methods.

As a result, it is seen that the experimental results and analytical results of the piezoelectric material produced using chitosan and graphene overlap. It was observed that the produced graphene chitosan nano biocomposite showed sufficient piezoelectric properties. By improving its structural and physical properties, due to its biocompatible structure, a piezoelectric material that can be used in low energy consuming devices, especially in the biomedical field, has been obtained.

**KEYWORDS: PIEZOELECTRIC, CHITOSAN, GRAFEN,
BIOCOMPOSITE, BIOPOLYMER, NANOMATERIAL**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Piezoelektrik	5
2.2. Piezoelektrik Malzemeler	7
2.2.1. Piezoelektrik Kristaller	7
2.2.2. Piezoelektrik Seramikler.....	7
2.2.3. Piezoelektrik polimerler.....	8
2.2.4. Piezoelektrik Kompozitler	8
2.3. Piezoelektrik Malzemelerin Uygulama Alanları	9
2.4. Biyomalzemeler	10
2.4.1. Biyobozunur Malzemeler	11
2.4.2. Kitosan.....	12
2.4.3. Grafen oksit	13
2.4.4. Hidroksiapatit	14
2.5. Biyokompozitler	15
2.6. Nano Biyokompozit Malzeme Hazırlama Yöntemler	16
2.6.1. Sol jel Yöntemi	16
2.6.2. Film Hazırlama Yöntemi	17
3. YÖNTEM.....	18
3.1. Materyaller	18
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	18
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	19
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	23
3.2. Yöntem.....	25
3.2.1. Tez Çalışması Öncesinde Yapılan İlk Denemeler	25
3.2.2. Film Hazırlama Yöntemi	36
3.3. Karakterizasyon Teknikleri.....	39
3.3.1. X Işını Kırınımı Analizi (XRD).....	40
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	43
3.3.3. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrom Analizi (FT-IR).....	46
3.3.4. Piezoelektrik Ölçümler.....	49
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	53
5. KAYNAKÇA	55
6. ÖZGEÇMİŞ.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Doğal piezoelektrik malzemeler	7
Şekil 2.2: Baryum titanat ve baryum titanatın kübik peroksit yapısı	8
Şekil 2.3: Selüloz, kitin ve kitosan kimyasal yapısı	12
Şekil 2.4: Grafenin geliştirilmiş yöntemleri	14
Şekil 2.5: Hidroksiapatit kullanılan yöntemler	15
Şekil 2.6: Sol – jel prosesiyle üretilebilecek malzemeler	17
Şekil 3.1: Hidroksiapatit ve glutraldehit ambalajları	19
Şekil 3.2: Kitosan ve asetik asit ambalajları	19
Şekil 3.3: Hassas terazi	20
Şekil 3.4: Isıtıcı manyetik karıştırıcı	21
Şekil 3.5: Beher	21
Şekil 3.6: Manyetik balık	22
Şekil 3.7: Cam ve palstik petri	22
Şekil 3.8: Alüminyum ve bakır folyo ile yapılan örnekler	23
Şekil 3.9: Mikrometre ölçüm cihazı	24
Şekil 3.10: Osiloskop cihazı	25
Şekil 3.11: Glutraldehit miktarı fazla gelen örnek	26
Şekil 3.12: Glutraldehit miktarını ayarlamak için yapılan örnekler	27
Şekil 3.13: Glutraldehit miktarı ayarlamaya çalışılan örneklerin kurumuş hali	27
Şekil 3.14: Hidroksiapatit kullanılan örnekler	28
Şekil 3.15: Hidroksiapatit oranı değişik olan örnekler	29
Şekil 3.16: Grefen kullanılan örnekler	30
Şekil 3.17: Grafen kullanılan örneklerin kurumuş hali	30
Şekil 3.18: Kitosan ve hidroksiapatit olan örnekler	31
Şekil 3.19: Kitosan ve hidroksiapatit olan örneklerin kurumaya bırakılmış hali	32
Şekil 3.20: Örneklerin kuruma öncesi görünümleri	33
Şekil 3.21: Örneklerin kuruma sonundaki görünümü	33
Şekil 3.22: Hidroksiapatit kullanılan örneklerin kuruma öncesi görünümleri	34
Şekil 3.23: Hidroksiapatit kullanılan örneklerin kuruma sonucu görünümleri	34

Şekil 3.24: Hidroksiapatitin karşılaştırma denemesi	34
Şekil 3.25: Gluteraldehid katılarak yapılan deneme.....	35
Şekil 3.26: Kitosan kullanılarak yapılmış deneme	36
Şekil 3.27: Grafen oranı 0.25 ml olan film.....	37
Şekil 3.28: Grafen oranı 0.50 ml olan film.....	38
Şekil 3.29: Grafen oranı 1 ml olan film.....	38
Şekil 3.30: C-Grf 1 örneği	38
Şekil 3.31: C-Grf 2 örneği	39
Şekil 3.32: C-Grf 3 örneği.....	39
Şekil 3.33: XRD cihazı görünümü	40
Şekil 3.34: C-Grf 1 örneği xrd grafiği	41
Şekil 3.35: C-Grf 1 örneği xrd grafiği	41
Şekil 3.36: C-Grf 1 örneği xrd grafiği	42
Şekil 3.37: SEM cihazı görünümü.....	43
Şekil 3.38: C-Grf 1 örneği SEM görüntüsü.....	44
Şekil 3.39: C-Grf 2 örneği SEM görüntüsü.....	45
Şekil 3.40: C-Grf 3 örneği SEM görüntüsü.....	46
Şekil 3.41: FT-IR cihazı görünümü.....	47
Şekil 3.42: C-Grf 1 örneği FT-IR grafiği	48
Şekil 3.43: C-Grf 2 örneği FT-IR grafiği	48
Şekil 3.44: C-Grf 3 örneği FT-IR grafiği	49
Şekil 3.45: C-Grf 1A örneği osiloskop ölçümü	50
Şekil 3.46: C-Grf 2A örneği osiloskop ölçümü.....	50
Şekil 3.47: C-Grf 3A örneği osiloskop ölçümü.....	51
Şekil 3.48: C-Grf 1B örneği osiloskop ölçümü	51
Şekil 3.49: C-Grf 2B örneği osiloskop ölçümü	52
Şekil 3.50: C-Grf 3B örneği osiloskop ölçümü	52

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Piezoelektrik malzemeler ve kimyasal formüller	6
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar	18
Tablo 3.2: Film hazırlamada kullanılan kimyasallar.....	36
Tablo 3.3: Filmleri hazırlamada kullanılan grafen miktarı	36

SEMBOL LİSTESİ

SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
FT-IR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spekturum Analizi
XRD	: X ışınları kırınım analizi
nm	: Nanometre
cm	: Santimetre
µm	: Mikrometre
ml	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
v	: Volt
mv	: Milivolt
µA	: Mikroamper
dk	: Dakika
ABD	: Amerika birleşik devleti
PVDF	: Polivinilidin
%	: Yüzde
kPa	: Kilopaskal
BT	: Boryumtitanat
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
Rpm	: Devir sayısı
GA	: Gluteraldehit
°C	: Santigrad derece
C-Grf	: Kitosan grafen

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yürütülmesinde yardımlarını, engin bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, her konuda rehberliğini paylaşan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Cem GÖK' e teşekkür ederim. Yine engin tecrübelerini ve bilgisi ile yardımcı olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Yusuf ÖZCAN' a teşekkür ederim.

Yapılan karakterizasyon çalışmalarında bize imkanlarını açan PAÜ İLTAM' a teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullanmış olduğum osiloskop cihazının temininde bana yardımcı olan abim Bekir ÖZLER' e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimi sürecinde her daim yanımda olan sevgili aileme maddi ve manevi destekleri için teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında piezoelektrik özellik gösteren malzemeler araştırılmıştır. Bu çalışmanın amacı nano biyokompozit özellikli malzemelerin üretilmesi ve karakteristik özelliklerinin incelenmesidir. Geçmiş çalışmalarda piezoelektrik özelliğe sahip seramik malzemeler kullanılarak oluşturulan kompozitler ve piezoelektrik özelliğe sahip seramik polimer kompozit malzemeler kullanılarak yapılmış sayısız çalışma literatürde yer almaktadır. Uygulamada seramik, kristal ve polimer esaslı malzemeler kullanılarak kompozit yapılı piezoelektrik malzemeler yer almaktadır. Piezoelektrik malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi için çalışma yapan şirketler özellikle ABD, Japonya, Almanya ve Çin gibi ülkeler yer almaktadır. Yapılan literatür çalışmasında piezoelektrik malzemeler ve piezoelektrik özelliğe sahip polimer ve biyokompozit malzemeler kullanılarak yapılan çalışmalar üzerinde durulmuştur.

Piezoelektrik seramikler ve kristaller keşfedildikten sonra Japon bilim insanı Heiji Kawai 1969'da polimer poliviniliden (PVDF) materyalinin piezoelektrik özelliğini keşfetmiştir. Furakawa ve Johnson'da 1981 yılında PVDF'in piezoelektrik yapısının doğru olduğunu desteklemişlerdir (Estrey 2002). Piezoelektrik kristal ve seramiklerin, polimerlere kıyasla piezoelektrik tepkilere daha duyarlı olmalarına rağmen bazı özellikleri açısından tercih edilmektedir. Örnek vermek gerekirse üretimi kolay, yoğunlukları düşüktür ve bundan sebep daha hafiftirler. Polimerler elastik özelliğe sahip oldukları için algılayıcı olarak kullanımda tercih edilmektedir. Özellikle piezoelektrik polimerler kuvvet, deformasyon ve sıcaklık değişimlerinin algılanmasında tercih edilir. Bunun yanı sıra mekanik enerjiden elektrik enerji dönüşümlerinde de kullanılırlar.

Piezoelektrik malzemelerde polimer kullanımının başlamasından sonra malzeme bilimciler farklı yöntem ve malzemeler kullanarak yapmış oldukları çalışmalar yer almaktadır.

Muralıdhar ve çalışma arkadaşları tarafından boryum titanat ve poliviniliden florid kullanarak yapılan kompozit piezoelektrik malzeme ilk çalışmalar arasında yer almaktadır. Ağırlıkça %70 boryum titanat kullanılmış olan çalışmada belirli bir

elektrik alanda sıcaklığa karşı göstermiş olduğu direnç değişimi incelenmiştir. Sonraki çalışmalarda bu oranlarda bazı değişiklik yaparak elde edilen kompozit malzemenin değişik sıcaklık altında karakteristik özellikleri incelenmiştir (Muralidhar ve Pillai 1987).

Silva ve arkadaşları kitosan, kalojen filmlerin piezoelektrik, dielektrik ve fizikokimyasal özelliklerini incelemiştir. Kalojen ve kitosan-kalojen filmlerde piezoelektrik özellik, elastiklik ve bağıl geçirgenlik incelendi. Yapılan çalışmada kitosanın kalojen filmlerde termal dengenin artmasına katkıda bulunduğu, kitosanın mikroskobik boyutta film oluşumunu daha iyi olmasının sağlandığı ve bunların piezoelektrik özelliğe arttırdığına inanılmaktadır (Silva ve diğ. 2001).

Chen ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada baryum titanat kullanarak piezoelektrik özellikli kompozit malzeme geliştirerek dielektrik ve elektromekanik özelliklerini incelemiştir. Baryum titanatın kutuplanma yönündeki farklı yapılarının piezoelektrik sabitinin ve kutuplanmalarının fazla olduğunu gözlemlenmiştir (Chen ve diğ. 2004).

Rajala ve çalışma arkadaşları selüloz nanofibrin kullanarak piezoelektrik özellikli sensör yapmışlardır. Malzemenin yüzeyini ve iç yapısını elektron mikroskopu ile incelemiştir. Selüloz nanofibrin sensörlerin karakteristiği polivinilidinden flüorid kullanılarak yapılanlarla karşılaştırılmıştır. Selüloz nanofibrin kullanılanların karakteristik özelliklerinin daha uyumlu olduğu belirtilmiştir (Hänninen ve diğ. 2016; Rajala ve diğ. 2016).

Praveen ve arkadaşlarının 2017 yılında yaptıkları çalışmada kitosanın gibi biyopolimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra doğal piezoelektrik özelliği de incelenmiştir. Ayrıca XRD analiz yöntemi ile kitosanda sentrosimetrisinin varlığı araştırılmıştır. Çeşitli basınçlar altında kitosanın piezoelektrik özelliğine sahip olduğu ve titreşim sensör oluşturmada kitosan biyopolimeri kullanılmıştır (Praveen ve diğ. 2017).

Alluri ve arkadaşlarının baryum titanat nano parçacıklar ve kalsiyum aljinat ile iyonotropik jelasyon yöntemi kullanarak kompozit geliştirmişlerdir. Kompozit malzemenin çeşitli yüzey alanlarında ve farklı basınçlar kullanılarak piezoelektrik

özellikleri araştırılmıştır. Piezoelektrik malzemenin 1,70 kPa basınç altında 82 v, 227 μ A'lik çıkış gerilimi ölçülmüştür (Alluri ve diğ. 2017).

Ponnamma ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada mekanik stres ve sıcaklığın enerji üretimi üzerine etkileri karşılaştırılmıştır. Biyopolimerlerin ve nano kompozitlerin çeşitli yönlerde uygulanan mekanik etkinin esnek yapıdaki malzemede elektrik yükü üretilmesini sağlamıştır. Düşük termal iletkenlik, yüksek hassasiyet ve yüksek termoelektrik özelliği termoelektrik cihazlarda uygulanabileceğini göstermektedir (Ponnamma ve diğ. 2017).

Kim ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada mürekkep balığından biyolojik olarak çözünebilen kitin polimerinin elde ederek esnek piezoelektrik malzeme yapmışlardır. Ferroelektrik özellikleri kolaylıkla kontrol edilebilen kitin filmin mekanik basınç altında mükemmel piezoelektrik özelliğe sahip olduğunu ve flor içeren piezoelektrik polimerlere kıyasla performansının iyi olduğu belirtilmiştir. Kitin polimerinin piezoelektrik özelliği ile yüksek kaliteli hoparlörün yanı sıra mikrafon özelliğine sahip malzemeler incelenmiştir (Kim ve diğ. 2018).

Hanninen ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada kitosan ve nanoselüloz kullanarak piezoelektrik özelliklere sahip malzemeleri incelemiştir. Kullanılan malzemelerin polivinilidene kıyasla daha ucuz olduğunu ve yenilenebilir özellikte olduğunu belirtmişlerdir. Kitosan ve selüloz karışımını hazırlanırken farklı oranlar kullanılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Kitosan kullanılan örneklerin piezoelektrik özelliklerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (Hänninen ve diğ. 2018).

Jacob ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada kemik ve kırık dokular doku mühendisliğinde kullanılan piezoelektrik özellikli akıllı biyomalzemeler incelenmiştir. Yapılan çalışmada kemik ve kırık dokulara meydana gelen deformasyonlar sonucu dokular arası sinyallerde bozulmalar olduğu ve bunun giderilmesi için dokular arası sinyal üretip aktaran akıllı malzemelere ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Piezoelektrik özelliğe sahip malzemelerin gerekli olan elektrik sinyali üretiminde kullanılabilmesi ve bu konuda çalışmaların eksik olduğu belirtilmiştir (Jacob ve diğ. 2018).

Yuan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada piezoelektrik biyomalzemenin üretim yöntemleri, morfolojik özellikleri ve piezoelektrik özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. Piezoelektrik biyomalzemelerin piezoelektrik aktiviteleri, büyüme yönü, fazı ve polarizasyonun etkileri gibi etkenler karşılaştırılmıştır. Piezoelektrik biyomalzemelerin sensör, nano jeneratör, enerji depolama ve doku mühendisliği gibi alanlarda uygulamalarının yapılabileceği belirtilmiştir (Yuan ve diğ. 2019).

Hosseini ve arkadaşları glisin ve kitosan kullanarak esnek özelliklere sahip piezoelektrik malzeme üzerinde çalışmışlardır. XRD analiz yöntemi ile karakteristik özellikleri incelenmiştir. Bunun sonucunda solvent döküm yöntemi ile yapılan malzemenin piezoelektrik malzemenin 60 kPa altında çıkış voltajının yaklaşık olarak 2,82 v olduğu ölçülmüştür (Hossen ve diğ. 2020).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Piezoelektrik

1880 yılında Jacques Curie ve Pierre Curie kardeşler tarafından piezoelektrik özellik keşfedilmiştir. Kuvars turmalin gibi kristal yapıya sahip malzemelere çeşitli yönlerde kuvvet uygulayarak sıkıştırıldığında kuvvetle orantılı olarak pozitif ve negatif yüklerin yer değiştirmesiyle kutuplanmanın olduğu, bunun sonucu olarak bir potansiyel farkın meydana geldiğini anlamışlardır. Bu oluşumu “kutup-elektrik” olarak adlandırmışlardır. Kristal yapılı malzemelerin simetri özelliğinden yararlanarak sıcaklık değişimine bağlı olarak bir elektrik sinyalinin meydana geldiğinin den yola çıkarak piezoelektrik etkiyi bulmuşlardır. Piezoelektrik malzemeler piroelektrik malzemeleri kapsamaktadır. Yani piroelektrik malzemeler piezoelektrik özelliğe sahiptir. Piezoelektrik malzemelere Alman fizikçi Wilhelm G. Hankel tarafından sıkıştırma, basma anlamlarına gelen ‘piezein’ veya ‘piezoel’ adlandırmasının yapmıştır. 1881 yılında malzemeye elektrik alan uygulayan Gabriel Lippmann boyutunda bir değişim fark ederek piezoelektrik etkiyi keşfetmişlerdir. Yaptıkları bir çalışmada Curie kardeşler bu etkinini doğruluğunu desteklemişlerdir (Tichy ve diğ. 2010).

Curie kardeşlerin keşfinden sonra piezoelektrik özellik gösteren birçok malzeme geliştirilmiştir. İlk olarak keşfedilen kuvars hala bu önemini kaybetmemiştir. Kuvarsın dışında piezoelektrik cihazlarda alüminyum fosfat ve lityum niyobat çoğunlukla tercih edilmektedir.

Ferroelektrik seramiklerin piezoelektrik özellikleri çok iyi olduğu için yapılan çalışmalarda büyük bir ilerlemeye neden olmuştur. Kurşun zirkanat titanat, boryum titanat gibi üstün mekanik ve elektrik özelliklere sahip sentetik piezoelektrik malzemelerin keşfedilmesi uygulama alanlarının genişlemesini sağlamıştır. Seramik, tek kristal ve polimer malzemelerde bulunan piezoelektrik özellik kalıp seramik, ince film ve kompozit formlarda uygulanmaktadır. Rochelle tuzu ve kuvars gibi tek kristal yapılı, baryum titanat (BT) ve kurşun zirkonat titanat (PZT) gibi tek seramik, iki veya üç bileşenli seramiklerde, kompozit malzemeler ve poliviniliden diflorür gibi polimerlerde piezoelektrik özellik bulunabilir. Son yapılan çalışmalar ile birlikte daha

gelişmiş piezoelektrik özellikli polimer ve kompozitlerin üretilmesine orantılı olarak talep ve kullanım alanları artmaktadır (Tichy ve diğ. 2010).

Piezoelektrik kristaller, piezoelektrik seramikler, piezoelektrik polimerler ve piezoelektrik kompozitler olmak üzere piezoelektrik malzemeler dört grupta incelenebilirler. Aşağıdaki Tablo 2.1’de kullanılan piezoelektrik malzemeler yer almaktadır (Ergün ve diğ. 2016).

Tablo 2.1: Piezoelektrik malzemeler ve kimyasal formüller (Akgün 2018).

Piezoelektrik malzemenin adı	Kimyasal formülü
Kuvars	SiO_2
Rochelle tuzu	$NaKC_4H_4O_6 \cdot HH_2O$
Baryum titanat	$BaTiO_3$
Kurşun zirkanat titanat	$Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$
Lityum niobat	$LiNbO_3$
Lityum sülfat	$LiSO_4 \cdot H_2O$
Lityum tantanat	$LiTaO_3$
Amonyum dihidrojen fosfat	$NH_4H_2PO_4$
Turmalin	$CaAl_3Mn_6(BO_3)_3(SiO_3)_6(OH)_4$
Baryum sodyum neobat	$Ba_2NaNb_5O_{15}$
Etilen daimin tartanat	$C_6H_{14}N_2O_6$
Kurşun baryum niobat	$Pb_{0,37}Ba_{0,63}Nb_2O_6$
Kurşun potasyum niobat	$Pb_2KNb_5O_{15}$
Kurşun niobat	$PbNb_2O_6$
Potasyum dihidrojen fosfat	KH_2PO_4
Çinko sülfür	ZnS

2.2 Piezoelektrik malzemeler

2.2.1 Piezoelektrik kristaller

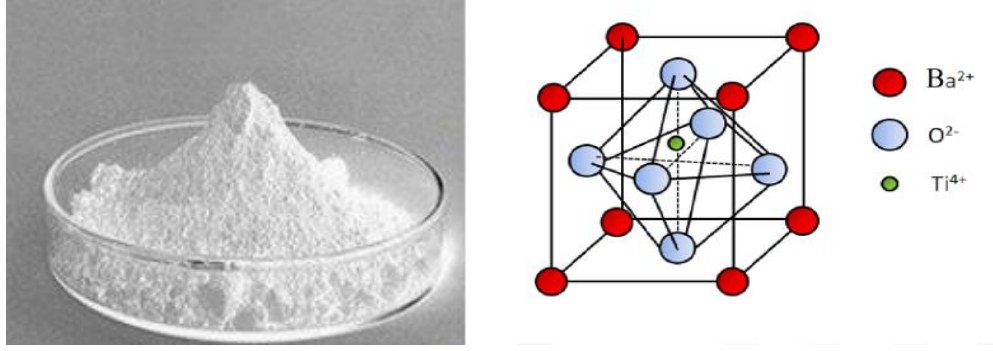
Piezoelektrik özelliğe sahip doğal kristaller rochelle tuzu, turmalin, kuvarstır (Şekil 2.1). Lityum tantanat ve lityum niyobat yapay olanlardır. Kristal forma sahip olanlar daha kararlı oldukları için algılayıcılarda, kuvars ivmeölçer ve osilatörlerde tercih edilirler. Rochelle tuzu mikrofon, turmalin hidrofonda, lityum niobat yüksek sıcaklığın olduğu durumlarda tercih edilir (Korkmaz ve diğ. 2015).



Şekil 2.1: Doğal piezoelektrik malzemeler (Günaydın 2007).

2.2.2 Piezoelektrik seramikler

Baryum titanat ve kurşun zirkanat titanat en çok tercih edilen piezoelektrik seramik malzemelerdir (Şekil 2.2). Toz formundaki seramik malzemelerden çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak disk, plaka, silindir ve ince filmler oluşturulabilir. Kurşun, zirkonat ve titanat karışımından oluşan seramik malzemeye çeşitli katkıları ilave edilerek üstün özellikli kompozitler üretilmektedir (Bayramol 2014).



Şekil 2.2: Baryum titanat ve baryum titanatın kübik peroksit yapısı (Bayramol, 2014).

2.2.3 Piezoelektrik polimerler

Polimerlerin piezoelektrik özelliği kristal yapıdaki alan miktarı bağlıdır (Gusarov 2015). Polimerlerin üretimim seramiklere kıyasla daha makul oldukları için önemi artmıştır. Daha büyük ölçekli ve karmaşık yapılar için polimerler tercih edilir. Piezoelektrik özelliğe sahip bir polimer potansiyel fark altında azama, genişleme veya incelebilmektedir. Ters bir durumda ise uygulanan sıkıştırma veya germe işleminin büyüklüğüne bağlı olarak bir potansiyel fark elde edilmiş olur. İlk keşfedilen polimer poliviniliden floridur. Devamında araştırmacılar diğer polimerlerin piezoelektrik özelliği üzerine araştırmalar yapmışlar ve polivinil florid, polipropilen, poliamid, flora etilen epropilen, poli tetra flora etilen, siklo olefinler, polietilen tereftalat, poliparaksilen, poli bisklorometil oksetan polistiren, polimetil, polimetakrilat, polivinil, asetat ve naylonlar gibi malzemelerin piezoelektrik özellik kazandırılabilirdiğini fark etmişlerdir (Bayramol 2014).

2.2.4 Piezoelektrik kompozitler

Seramik ve polimer esaslı piezoelektrik malzemelerin verimliliği iyi olan özellikleri kullanılarak daha iyi kompozit malzeme geliştirilebilir. Yani kimyasal, fiziksel, mekaniksel ve diğer özellikler yönünden daha üstün bir malzeme üretmektir. Seramikler veya seramik ve polimerlerden oluşan kompozitler ile ilgili çalışma yer almaktadır. Örnek olarak kauçuklar, akrilikler, epoksiler verilebilir. Bunun yanı sıra kompozitlerin kutuplanma özellikleri daha iyidir (Baur ve diğ. 2022).

2.3 Piezoelektrik Malzemelerin Uygulama Alanları

Mekanik enerjiden elektrik enerjisi veya tersi durumların söz konusu olduğu uygulama alanlarında piezoelektrik malzemeler kullanılabilir. Sensör, aktüatör, jeneratör ve dönüştürücü olmak üzere piezoelektrik malzemelerin dört uygulama alanı mevcuttur. Doğrudan etki ile basınç değişimi ve titreşimleri algılayan piezoelektrik malzemeler buna bağlı olarak elektrik sinyali üretirler. Bu özellik sayesinde piezoelektrik etkiden faydalanarak sensör, jeneratör ve üreteçler tasarlanabilir. Piezoelektrik malzemelerin sağlık, elektronik, deniz ve hava araçları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Algılayıcı ve dönüştürücülerde düşük enerji tüketimi, hassas algılama ve hızlı cevap verme gibi avantajlarından ötürü tercih edilir (Vijaya 2013).

Piezoelektrik jeneratör olarak piezoseramikler kullanılarak kıvılcım oluşturan voltajlar oluşturulur. Örneğin çakmaklarda, doğalgaz sobalarında, kaynak cihazlar gibi yerlerde ateşleyici olarak kullanılabilir. Bu sistemler oldukça küçük ve basittir. Üretilen piezoelektrik enerji depolanma özelliği elektronik devre uygulamaları için kullanışlıdır.

İvme veya basınç gibi fiziksel parametreyi elektrik sinyaline çeviren piezoelektrik sensörlerdir. Piezoelektrik elemana fiziksel parametreler bazı sensörlerde doğrudan etki etmektedir. Bazen de akustik sinyal titreşime sebep olur ve titreşimler elektrik sinyali meydana getirebilir. Mekanik ve elektriksel etkiye sensörler tepki verirler.

Piezoelektrik dönüştürücüler genellikle elektrik enerjisi ile elde edilen ses ve ultrason gibi titreşimleri mekanik enerjiye dönüştürürler. Dönüştürebilme özelliği olan piezoelektrik etki, elektrik enerjisinden bir ultrason sinyali üretebilir, hem de gelen sesi bir elektrik sinyaline dönüştürebilir. Akış oranlarını, sıvı seviyelerini ölçme, sıvıları atomize etme gibi amaçlar için ultrasonik titreşimler üretmek için kullanılır.

Piezo aktüatörler, hareket kazandırma veya sistemi kontrol amaçlı kullanılan bir motordur. Uygulanan elektrik sinyalini fiziksel yer değiştirmeye çevirirler. Piezoelektrik enjektör sistemi örnek olarak verilebilir.

Piezoelektrik malzemeler ile voltaj ölçümü, radyoaktivite ölçümü ve elektrometre yapımıyla kapasitans ölçümü yapılabilmektedir. Piezoelektrik özellikli kuvars kristalleri ilk olarak ABD tarafından osilatör yapımında kullanılmıştır. Akustik cihazlarda, mikrofonlarda, hoparlörlerde, uzaktan kumanda sistemlerinde, gerinim, hız ve ivme ölçülmesinde, dedektörlerde, konum sensörlerinde, tanısal akustik cihazlarda piezoelektrik malzemeler kullanılmaktadır. Yaygın olarak dedektörlerde, kızılötesi radyasyon, termal görüntüleme, foto elektrik dedektörler, kimyasal analiz, valflerde, biyolojik uygulamalarda, tahribatsız analiz yöntemlerinde tercih edilmektedir. Piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesiyle kullanım alanları daha da yaygınlaşmaktadır (Tichy ve diğ. 2010).

2.4 Biyomalzemeler

Biyolojik yapılarla etkileşim halinde uyum sağlayabilecek, doğal ya da sentetik kökenli maddeler kullanarak yeni malzemelerin geliştirilmesini inceleyen bilim dalı biyomalzeme bilimidir. Biyomalzeme yeni ve gelişmekte olan bir alan olmasına rağmen mısırdaki mumyalardan elde edilen yapay göz, dişler ve burun çok eskilere dayandığının kanıtıdır (Yılmaz Güven 2014).

Biyomalzemenin biyolojik olarak uyumlu olması en önemli gerekliliktir. Biyoyumluluğun temaslı buldukları doku ve organlar ile fiziksel kimyasal ve biyolojik olarak uygunluk göstermeleri durumudur.

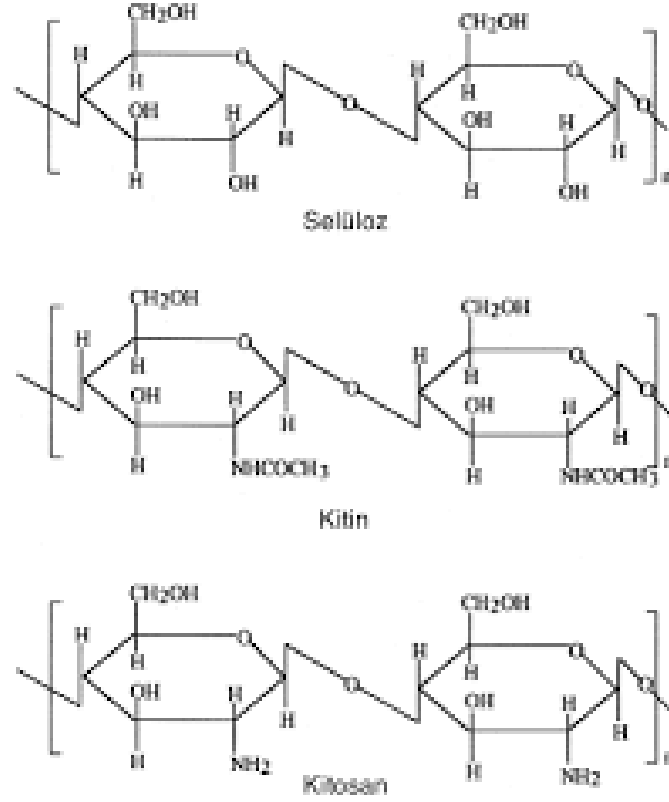
Biyomalzemeler üretimde kullanılan malzemelere bağlı olarak metaller, seramikler, polimerler ve kompozitler olmak üzere dört grupta incelenirler. Biyomalzemeler üretim yöntemi kullanım alanlarına göre özellikleri değişmektedir. Seramikler kullanılarak yapılan biyomalzemelerin biyo uyumluluk, korozyon direnci, basınç dayanımı iyiyken yoğunluk, esneklik, üretimi ve gevreklikleri oldukça zayıftır. Metallerde ise aşınma direnci, gerilme direnci, dayanıklılık iyiyken biyoyumluluk, yoğunluk, korozyon direnci düşüktür. Polimerlerde yoğunluk, esneklik ve üretim olarak iyiyken deformasyon ve bozulmaları daha yüksektir. Kompozitlerde biyo uyumluluk, korozyon direnci ve gerilme dirençleri iyiyken üretim aşamalarında zorluklarla karşılaşmaktadır (İpekoğlu 2001).

2.4.1 Biyobozunur malzemeler

Biyolojik olarak atmosfer koşullarında kendiliğinden çözünebilen malzemelere biyobozunur malzeme denir. Biyobozunur malzemelerin başarılı olabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir ve polimerler, metaller ve seramiklerden oluşurlar (Godavitarne ve diğ. 2017). Biyobozunur polimerler doğal ve sentetik olarak iki grupta incelenir. Polisakkaritler nişasta, aljinat, kitosan ve proteinler kollejen, fibrin jelleri gibi doğal olanlardır. Ancak yüksek fizyolojik aktivite, iticiliği, bilinmeyen bozunma oranları ve düşük orandaki mekanik özellikleri uygulamaların kısıtlanmasına sebep olabilmektedir. Sentetik polimerler ile başarılı olabilmek için bazı değişiklikler yapılarak daha iyi sonuçlar alınabilmektedir (Tan ve diğ. 2013).

2.4.2 Kitosan

Canlı organizmaların dış kabuklarında bulunan kitinden kitosan elde edilir. Doğada bol olarak bulunan kitosan, polisakkaritler içinde önem arz eden biyopolimerdir. Yapısal olarak birbirlerine benzeyen selüloz, kitin ve kitosan, polimerler içerisinde selülozdan sonra en çok bulunandır (Şekil 2.3).



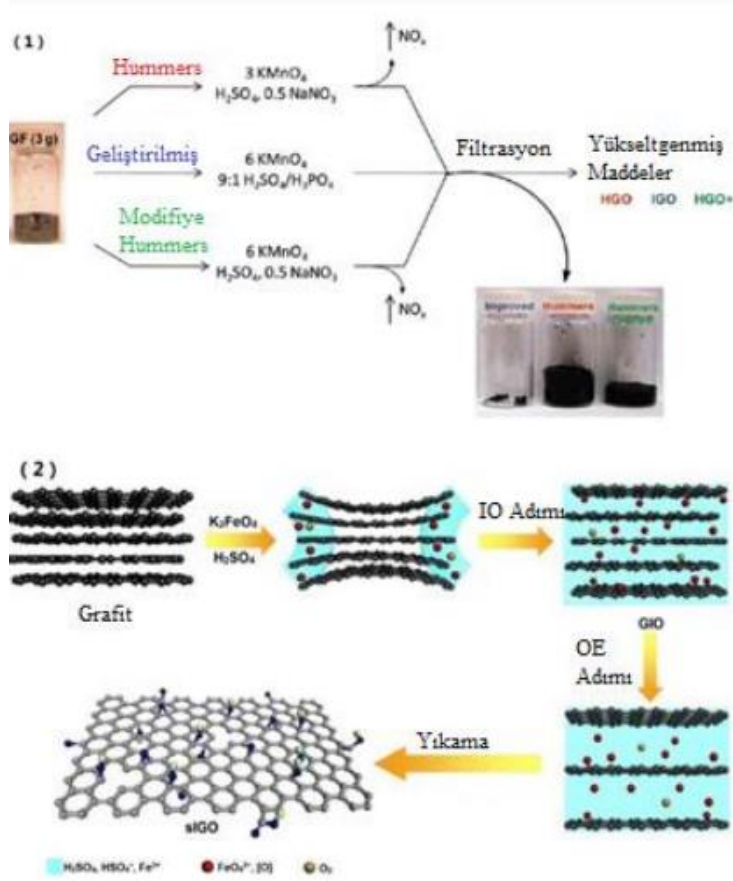
Şekil 2.3: Selüloz, kitin ve kitosan kimyasal yapısı.

Kitinin çözünbilmesi için toksik özellikli çözücülere gereksinin olmasına rağmen, kitosan seyreltilmiş asetik asit içerisinde kolaylıkla çözülebilmektedir. Kitosanın azot içeriği selüloz ile kıyaslandığında yüksektir ve bu özellik metal bağlayıcı olarak kitosana avantaj sağlamaktadır. Yüksek sıcaklıkta kitinin sodyum 11 hidroksit ve potasyum hidroksit içeren heterojen ortamda ve kitin deasetilaz enzimi ile deasetilasyon sonucu yapı kitosana (β -(1-4)2 amin-2deoksi D glukoz) dönüşür. Deasetilasyon derecesi %40 ile %98 aralığında kitosan elde edilmesi mümkündür (Shahidi ve diğ. 1999). Kitosanda bulun azotun deasetilasyon derecesi %5 ile %8 arasında değişebilir. Kitosanda bulunan amino grupları kimyasal modifikasyon için kitosanı uygun hale getirmektedir. Kitosan asidik ortamda amino gruplarının protonlaşmaya uğraması sonucu pozitif eylenebilir (Tajik ve diğ. 2008). Kitosan zayıf bazik gruplardan dolayı hidrofilik pozitif yüklü polimerdir. Pozitif yüklü olduğu için negatif yüklü polimerlerle ve polianyonlarla etkileşebilirler. Bunun yanı sıra su ve yağ bağlama özelliği oldukça iyi olup çok iyi film oluşturma özelliği vardır. Kitosanın özelliklerinin değişmesine molekül ağırlığı, viskozite, çözünürlük, deasetilasyon gibi

unsurlar sebep olurlar (Knaul ve diğ. 1999). Kozmetik, gıda endüstrisi, tekstil, medikal alan, ziraat vb. kullanım alanları vardır (Montazer ve Afjeh 2007).

2.4.3 Grafen oksit

Grafit oluşturan grafen katmanlarının üzerine hidroksit, karbonil, karboksil gibi oksijenli grupların bağlanması ile meydana gelen yapılardır (Butz ve diğ. 2016). Kimyasal etkileşim sonucu grafen katmanları ile aralarında negatif fiziksel bağ oluşturan kimyasal gruplar, yapının katman olarak bozulmasına neden olmaktadır (Nakajima ve Matsuo 1994). Grafitin oksitlenerek grafen oksit katmanlarına dönüşümü sonucu kahverengi sarı renkli, suda daha homojen dağılan grafen ve grafitten düşük seviyede elektriksel iletkenliğe olan malzeme elde edilebilir. Grafen oksit üretimi için Hummers metodu tercih edilir. Bu metot da kuvvetli asit etkisi ile grafen katmanları arasındaki çekimi azaltarak oksitli grupların grafen yüzeylere bağlanmasını sağlamaktır (Hummers ve Offeman 1958). Zaman içinde bazı değişiklikler yapılan bu yöntemin güncel görseli aşağıda yer almaktadır. (1) Hummers metodu, modifiye Hummers metodu ve geliştirilmiş Hummers metodu; (2) Potasyum ferrat ile grafitten tek tabakalı grafen oksit sente (Lin ve diğ. 2015). (1) Hummers metodu, modifiye Hummers metodu ve geliştirilmiş Hummers metodu; (2) Potasyum ferrat ile grafitten tek tabakalı grafen oksit sente (Lin ve diğ. 2015) (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Grafenin geliştirilmiş yöntemleri (Lin ve diğ. 2015).

2.4.4 Hidroksiapatit

Hidroksiapatit seramiklerin apatit grubunda yer alır. Apatit Yunanca kökenli olup ‘apate’ kelimesinin türetilmesidir. Renk ve biçim ayrımından ötürü bu adlandırma yapılmıştır. Apatit adlandırması ametist gibi renkli taşlar ve değerli mineraller ile karıştırılarak elde edilen kristal mineralini tanımlamak için 1788’ de Wemer tarafından kullanılmıştır. Hidroksiapatit doğal bir mineral olarak veya sentezlenerek elde edilebilir (Calicut 2001). Sentetik hidroksiapatit kimyasal yapısı ve özellikleri dişlerin ve kemiklerin yapısına benzediği bilinmektedir. Bu benzer özellikler hidroksiapatitin sert doku hasarı, diş uygulamaları, ilaç iletim sistemlerinde biyomalzeme olarak tercih edilir. Hidroksiapatitin insan dokusu ile gösterdiği biyo uyumluluk önemli tercih sebeplerinden birisidir. Hidroksiapatit tozları farklı üretim yöntemleri kullanılarak sentezlenebilmektedir (Şekil 2.5). Bu yöntemler çöktürme yöntemi, sol-jel yöntemi, hidrotermal yöntemler, katı faz reaksiyonları çoğunlukla tercih edilen yöntemlerdir.



Şekil 2.5: Hidroksiapatit kullanılan yöntemler.

2.5 Biyokompozitler

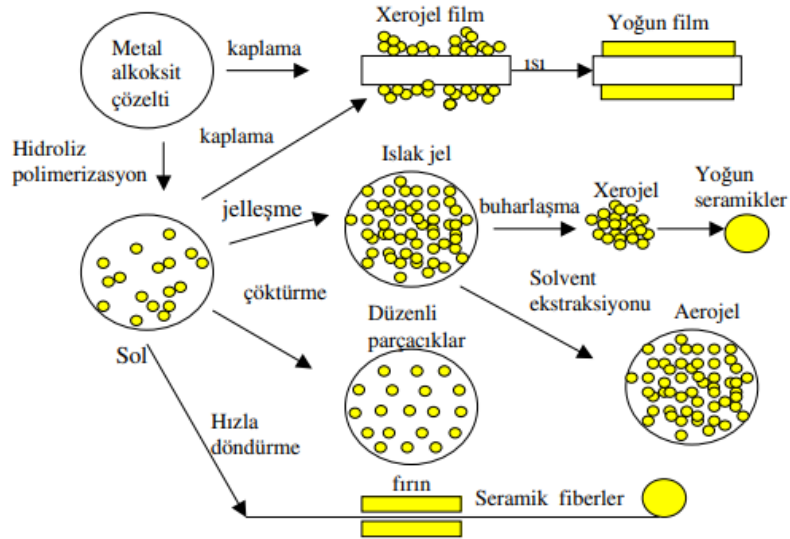
Kompozit terimi iki veya daha fazla malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinden faydalanarak üstün özelliğe sahip yeni malzemeleri tanımlamakta kullanılır (Kainer 2006). Kompozitler iki ve daha farklı parçadan oluşabilirler. Kompozitler farklı fazlardaki yapıların atomik boyuta kıyasla büyük ölçekte ayrıldıkları ve elastik modül gibi seçici özelliklerin homojen malzemelerle kıyaslandığında önemli ölçüde değiştirilebilme özelliği olan malzemelerdir. Biyouyumlu olarak üretilecek olan kompozitlerde kullanılan malzemelerin mekanik ve biyolojik özelliklerine dikkat edilmektedir. Biyouyumlu kompozitler, biyo-inert, biyo aktif veya çözünebilir özellikte olabilirler (Muhaffel 2010). Kompozit biyo malzemelerin kullanıldığı alanlar gün geçtikçe artmaktadır. Doku ve iskelet sistemi, sinir sistemleri, kalp kapakçıkları kemik dokusu gibi alanlarda kullanılmasının yanı sıra bu yapılara destek veren alternatif biyouyumlu kompozitlerde tercih edilmeye başlamıştır.

2.6 Nano Biyokompozit Malzeme Hazırlama Yöntemi

Nano biyokompozit malzeme hazırlamada tercih edilen yöntemler alt başlıklarda anlatılacaktır.

2.6.1 Sol Jel Yöntemi

Bu yöntem kompozit malzeme hazırlamada tekrarlana bilirlilik ve basit işleme koşullarında dolayı inorganik ve organik hibrit malzemeler, gözenekli katılar ve filmler gibi alanlarda sol jel yöntemi kullanılmaktadır (Şekil 2.6). Sol jel yönteminin çok tercih edilmesi sahip olduğu kolaylık ve avantajlardan kaynaklanır (Fihri ve diğ. 2017). Bunlar; reaksiyonun gerçekleşmesi için karmaşık sistemler yerine daha çok küçük reaksiyon kapları kullanılır, inert bir ortama gerek duyulmadan atmosferik koşullarda yapılabilir, reaksiyonlar çözelti ortamında gerçekleştiği için parametrelerin kontrolü kolaydır, düşük sıcaklıklar tercih edildiği için buharlaşmadaki kayıplar önlenerek faz ayrılması önlenebilir, elyaf ve film gibi malzeme hazırlamada bu avantajlardan ötürü tercih edilirler.



Şekil 2.6: Sol – jel prosesiyle üretilen malzemeler (Lakeman ve Payne 1994).

2.6.2 Film Hazırlama Yöntemi

Filmlerin hazırlanması için en çok tercih edilen yöntemler arasında çözelti döküm yöntemi yer alır. Film hazırlama yöntemleri arasında düşük maliyetli ve işlem kolaylığından dolayı tercih edilirler. Üretim sürecinde öncelikle uygun çözücü seçilir ve polimer çözeltisi uygun sıcaklıkta hazırlanır. Çözelti bir kaba döküldükten sonra

Çözücünün buharlaşması sağlanır. Bu sayede istenilen filmlerin elde edilmesi sağlanır ve karakterize edilirler. Kuruma oranı, film kalınlığı, homojenliği ve yapısı elde edilen filmlerin yapısını etkilediğinden dikkate alınmalıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılmış olan malzemeler, kimyasallar, araç ve gereçler ve yöntem içindeki işlemler hakkında bilgi verilmiştir. Deneysel çalışmalar, filmlerin hazırlanması ve uygulamalar Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi malzeme araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyonlarının incelenmesi için Pamukkale Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında yapılmıştır.

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar aşağıdaki Tablo 3.1’de yer almaktadır.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar

Malzeme	Firma	Özellik
Grafen	Nanografi nano technology	7,5 μm kalınlığında 420 m^2/gr yüzey alanına sahip
Kitosan	Sigma Aldrich chemistry	Deniz canlılarının kabuğundan elde edilmiş.
Asetik Asit	Isolab chemicals	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ moleküler yoğunluk 60.50 g/mol
Gliserin		
Hidroksiapatit	Sigma aldrich	Parçacık büyüklüğü 200 nm den küçük
Glutardialdehyde (GA)	Merck Germany	%25 su solüsyonlu



Şekil 3.1: Hidroksiapatit ve glutaraldehit ambalajları.



Şekil 3.2: Kitosan ve asetik asit ambalajları.

3.1.2 Kullanılan Araç Ve Gereçler

Analitik terazi: Deneysel süreçte gerekli olan malzemelerin ölçülerek çözelti içerisine katılacak miktarın belirlenmesinde kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Hassas terazi.

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı: Cam beher içine katılan çözeltileri, manyetik alanın dönme etkisiyle karıştırarak aynı anda ısıtma işleminde kullanılır (Şekil 3.4). Çözeltinin homojen bir şekilde karışması için içerisine manyetik balık katılır. Cihazın içindeki motorla birlikte dönen mıknatısla birlikte manyetik balık karışım içinde dönerek çözeltinin homojen bir şekilde dağılması gerçekleşir.



Şekil 3.4: Isıticılı manyetik karıştırıcı.

Beher: Çözücü ve çözünenin katıldığı ve homojen bir karışım elde etmek için karıştırıcının üzerine konularak çözülmenin gerçekleştiği kaptır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Beher.

Manyetik balık: Çözeltinin içine katılıp homojen karışım oluşmasında yardımcı olan malzemedir (Şekil 3.6).



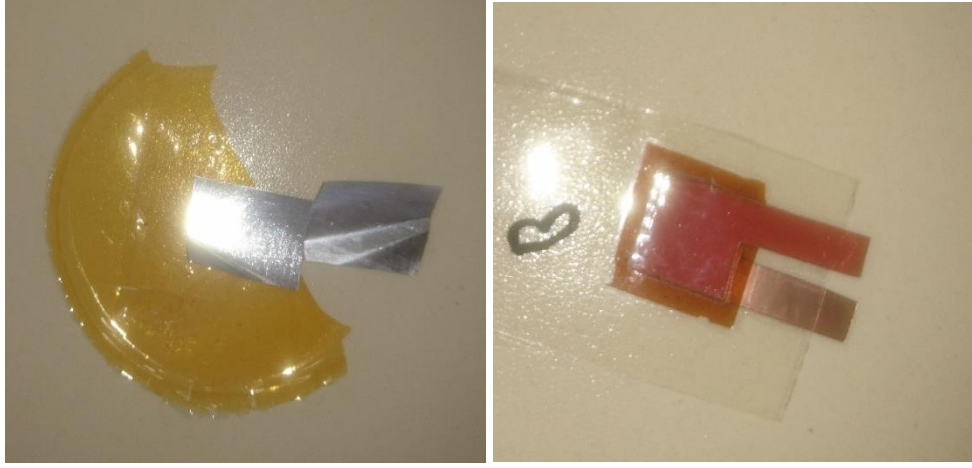
Şekil 3.6: Manyetik balık.

Cam ve plastik petri: Homojen hale gelmiş çözeltinin içine katılarak kurumanın sağlandığı ve ince filmlerin oluşturulduğu daire şeklindeki plastik malzemedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: Cam ve plastik petri.

Alüminyum ve bakır folyo: Piezoelektrik özelliği sağlamak için filmlerin iki yüzüne kaplamak için kullanılan malzemedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: Alüminyum ve bakır folyo ile yapılan örnekler.

3.1.3 Kullanılan Cihazlar

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi Cihazı (FT-IR): FT-IR spektrumunun incelenmesiyle, filmlerde mevcut olan yüzey özellikleri, kimyasal ve fiziksel aktivite özelliklerini belirleyen hangi fonksiyonel gruplara sahip olduğu anlaşılacaktır. Hazırlanan filmlerin FT-IR (Thermo Scientific Nicolet iS50) analizi Pamukkale Üniversitesi İleri Araştırma laboratuvarında yaptırılmıştır.

X-Işını Kırınım Cihazı (XRD): XRD analizi yardımı ile üretilen filmlerin yapısal özelliklerinin nasıl değişim gösterdiği incelenmiştir. XRD ölçümleri ile malzemelerin yapısal kalitesi, örgü parametresi, yapısal kusurları, taneciklerin yönelimi ve tanecik boyutu gibi özelliklerine bakılmıştır. Hazırlanan filmlerin yapısal karakterizasyonu Pamukkale Üniversitesi İleri Araştırma laboratuvarında yaptırılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektrometresi (SEM-EDS): Üretilen filmlerin yüzey morfolojisi analizleri, numunelerin mikro yapısına bakılmıştır. Filmlerin içerisindeki elementlerin istenilen stokiometriye sahip olup olmadığı ve yapı içerisinde kirlilik atomlarının bulunup bulunmadığına karar vermek için EDS analizleri yapılmıştır. Tanecik boyutunun gözlemlenmesi ve grafen içeren filmlerdeki dağılımı gözlemlenmek için Pamukkale Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarındaki SEM (Zeiss Supra 40VP) cihazı kullanılmıştır.

Piezoelektrik Ölçümler: Hazırlanmış olduğumuz bir düzenek yardımıyla örnekler üzerine etki eden kuvvete bağlı olarak üretilen voltaj ölçülmüştür.

Mikrometre: Hazırlanan filmlerin kalınlıkları Pamukkale üniversitesi teknoloji fakültesi takım tezgâhları atölyesinden alınan bir mikrometre (0-25 x0,01mm) yardımıyla ölçülmüştür (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: Mikrometre ölçüm cihazı.

Osiloskop: Hazırlanmış olan örnekler hantek marka bilgisayar bağlantılı bir osiloskop kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: Osiloskop cihazı

3.2 Yöntem

Bu bölümde tez çalışmasının sırasında yapılan deneme çalışmalarından bahsedilerek film oluşturma çalışmaları anlatılmıştır.

3.2.1 Tez Çalışması Öncesinde Yapılan Denemeler

Biyoyumlu kompozit piezoelektrik malzemelerin üretilmesi ve geliştirilmesi alanında yapılan yeterli literatür araştırması sonucunda bazı ön deney çalışmaları yapılmıştır. Tez çalışmasında yapılması planlanan piezoelektrik malzemede kullanılacak olan filmlerin deneme çalışmaları paylaşılarak, ilerleme süreci aşağıdaki alt başlıklarda görsellerden faydalanılarak anlatılmıştır.

1. Deneme: Kitosan kullanılarak film oluşturma.

Literatürdeki çalışmalara bakıldıktan sonra kitosan çözeltisini hazırlamak için ilk önce 49 ml saf su, 1 ml asetik asit, 1 g kitosan 25 °C'de 750 rpm de iki saat karıştırıcıda karıştırıldı. Çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için %20 glutaraldehit kullanıldı. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi çok ani bir katılaşma gerçekleşti. GA miktarını

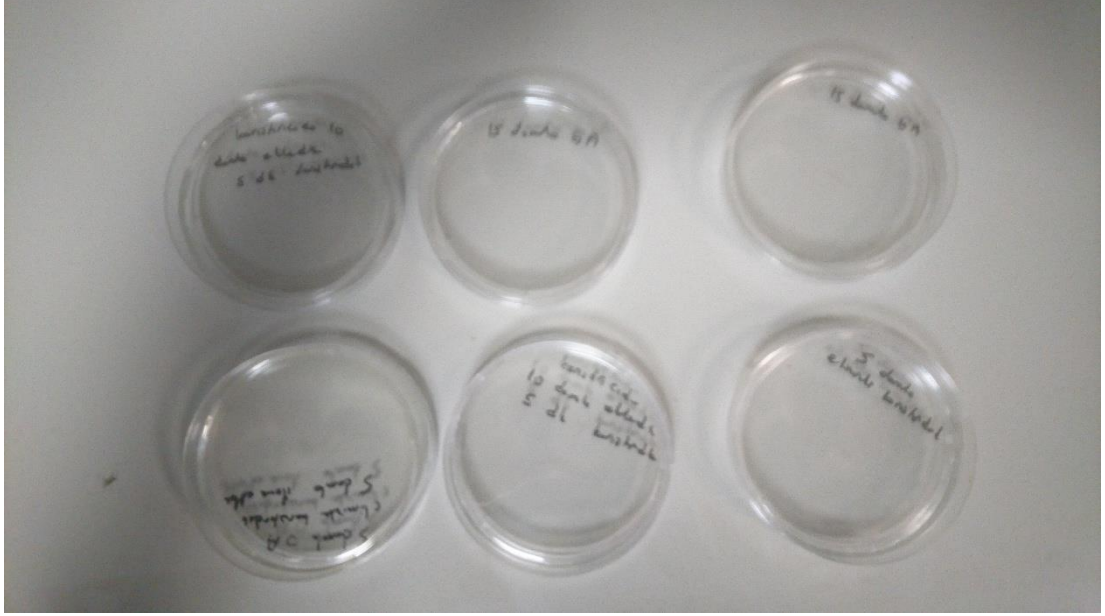
0,5 ml, 1ml ve kitosan miktarı 0,25 g, 0,75 g olacak şekilde farklı çözeltiler hazırlandı ve sonuç olarak 0,25 g kitosan ve 0,5 ml GA miktarının uygun olduğuna karar verilmiştir.



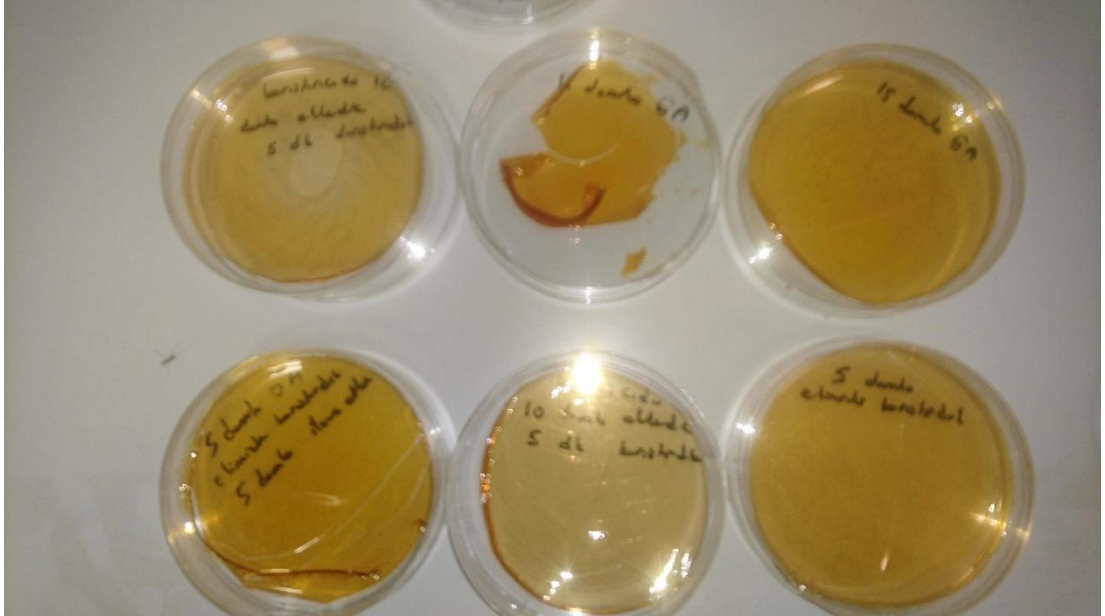
Şekil 3.11: Glutaraldehit miktarı fazla gelen örnekler.

İlk olarak 0,25 g kitosan 24,5 ml distile su ve 0,5 ml asetik asit çözeltisinde çözülmüştür. Çözelti 25 °C’de 750 rpm devir sayısında manyetik karıştırıcıda yaklaşık olarak iki saat karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için 8 ml GA çözeltiye yavaş bir şekilde ilave edilmiştir. Glutaraldehit miktarı fazla geldiği için çok ani katılaşma gerçekleşmiş ve Şekil 3.11’de görüldüğü gibi bir form elde edilmiştir. Film elde edilecek bir çözeltinin oluşmadığı gözlemlenmiş ve yine de gözlem amaçlı kurumaya bırakılmıştır. Sonraki çalışmada glutaraldehit daha az olacak şekilde üç farklı orana düşürüldü ve çözeltide çapraz bağlanmanın biraz daha uzun sürdüğü gözlemlendi ve oranın yüksek olanda çapraz bağlanmanın hızlı olduğu kanısına varıldı. Daha sonra glutaraldehit 0,5 ml düşürüldü ve manyetik karıştırıcıda sıcaklık 40 °C’ye ve 500 rpm olacak şekilde ayarlandıktan sonra iki saat sonunda glutaraldehit 1 dk boyunca çözeltinin içine yavaşça damlatıldı ve akışken bir formda çözelti elde edilerek plastik petrilerin içine eşit miktarda olacak şekilde ikiye

bölünerek döküldü (Şekil 3.12). Kurumaya bırakılan örneklerin dört günün sonunda kurumanın gerçekleştiği ve glutaraldehit miktarının fazla olanların renginin koyu olduğu gözlemlenmiştir. Oluşan filmlerin kuru ve kırılkan bir yapıya sahip olduğu ve bunun giderilmesi için sonraki denemede gliserin kullanılmaya karar verilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.12: Glutaraldehit miktarını ayarlamak için yapılan örnekler.



Şekil 3.13: Glutaraldehit miktarı ayarlamaya çalışılan örneklerin kurumuş hali.

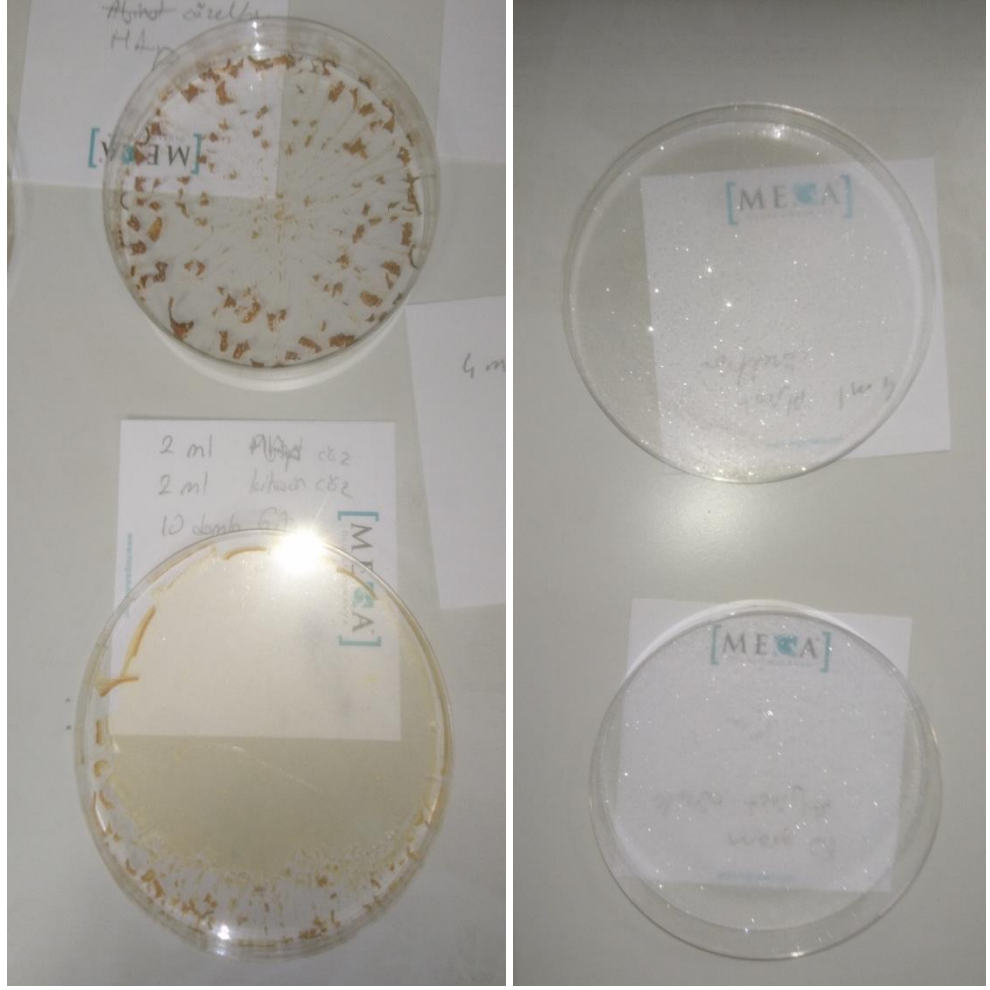
2. Deneme: Kitosan ve hidroksiapatit kullanarak film oluşturma.

Bu çalışmada ilk çözelti 24,5 ml saf su, 0,5 ml asetik asit, 0,25 g kitosan kullanıldı. İkinci özeltide aynı oranlar sabit tutularak sadece kitosan yerine hidroksiapatit kullanılarak iki farklı çözelti manyetik karıştırıcıda iki saat karıştırıldı. GA ilave edildikten sonra kurumaya bırakılan örneklerde Şekil 3.14’de görüldüğü gibi film oluşmadı.



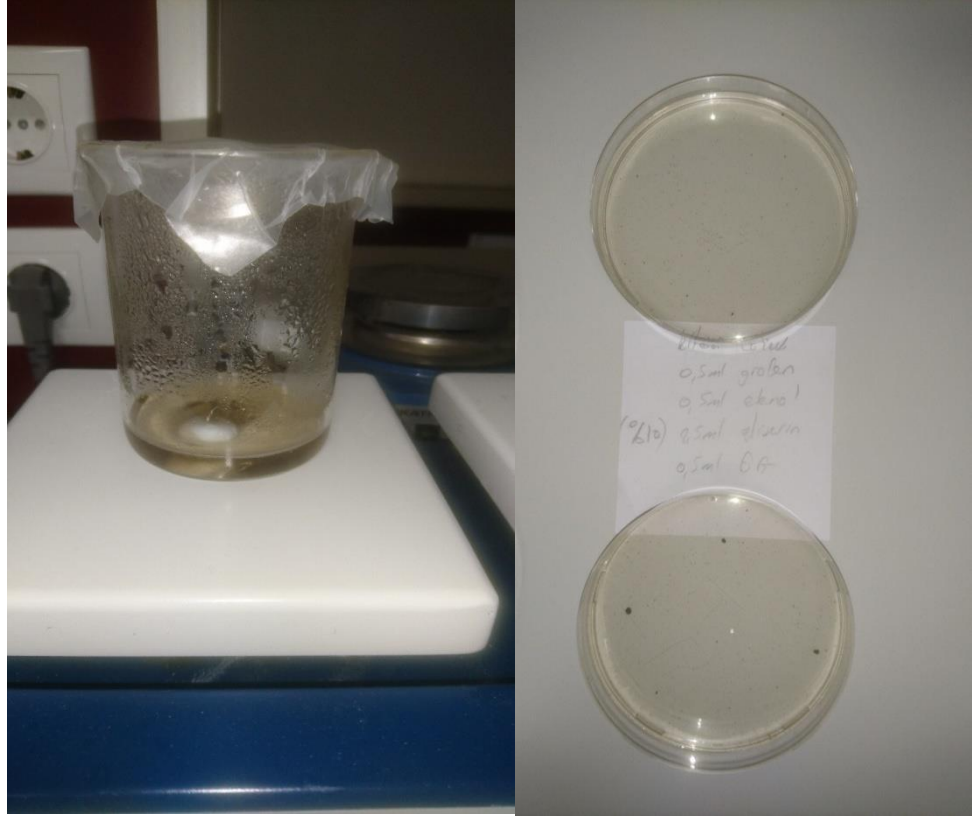
Şekil 3.14: Hidroksiapatit kullanılan örnekler.

Aynı anda yapılan bir çözeltiye hidroksiapatit 0,15 g toz olarak ilave edildi. Şekil 3.15’de görüldüğü gibi film oluşmadı.

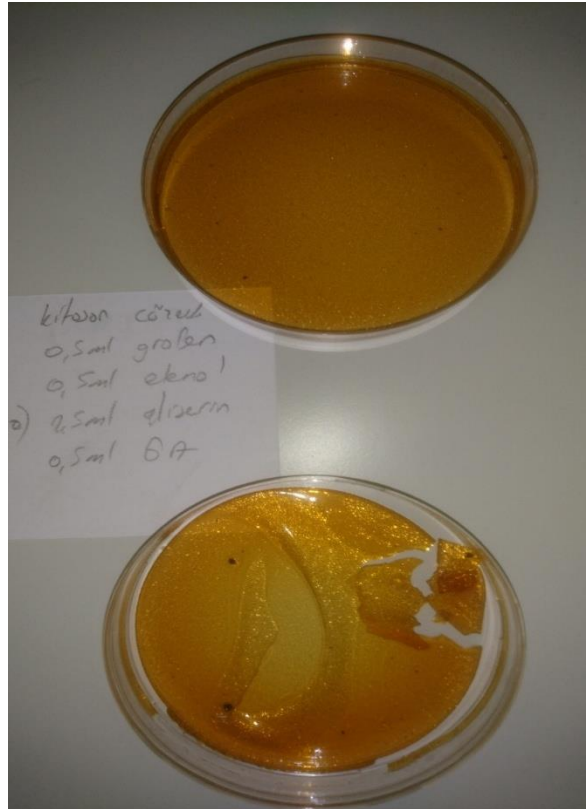


Şekil 3.15: Hidroksiapatit oranı değişik olan örnekler.

Aynı gün yapılan bir başka denemede kitosan çözeltisinin içerisine 0,5 ml (oranı 2 mg/ml) grafen katılarak deneme yapıldı. Çözelti içerisine 0,5 ml etanol grafenin daha iyi dağılması için ilave edildi (Şekil 3.16). GA katıldıktan sonra kurumaya bırakıldı. Oluşan filmlerin görsel olarak parçalanma olmadı gözlemlendi fakat filmlerde çapraz bağlanma sürecinin gerçekleşmediği ve kolay bir şekilde parçalandıkları gözlemlendi (Şekil 3.17).



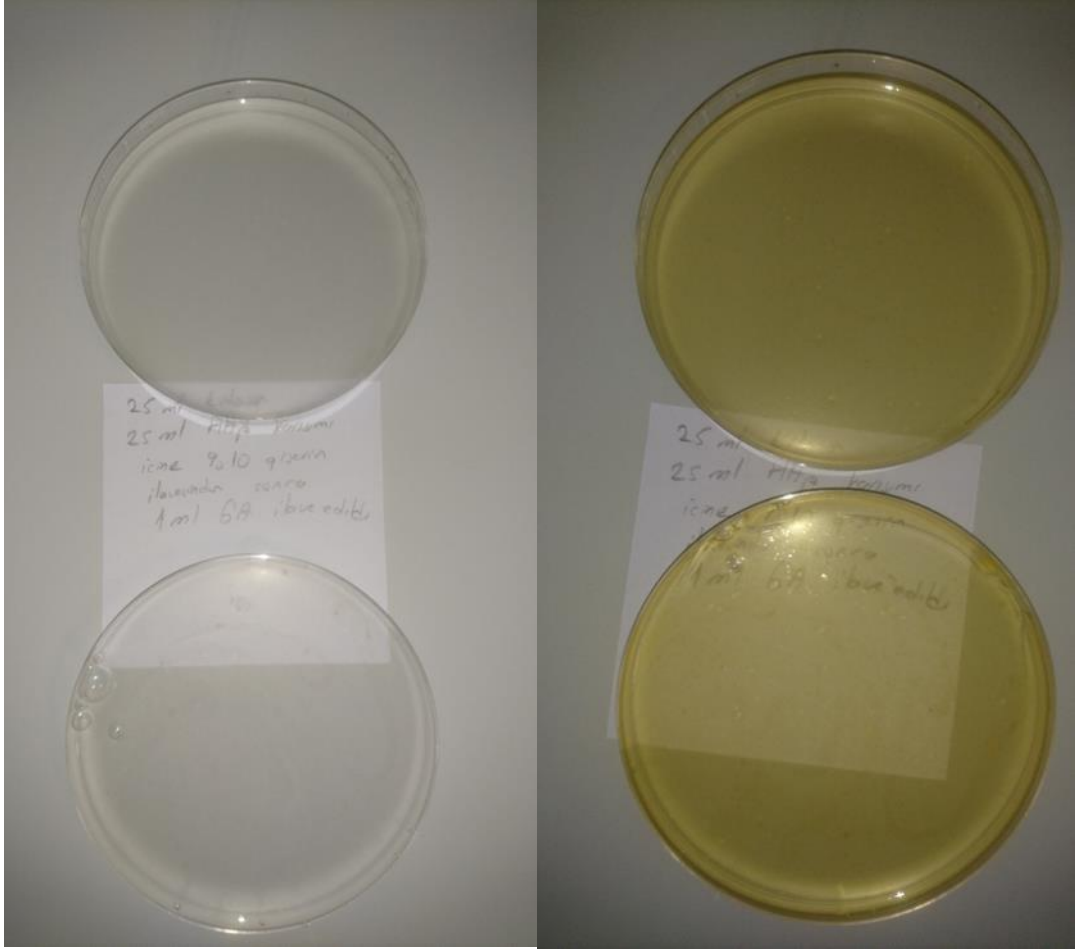
Şekil 3.16: Grafen kullanılan örnekler.



Şekil 3.17: Grafen kullanılan örneklerin kurumuş hali.

3. Deneme: Kitosan ve hidroksiapatit kullanarak film oluşturma.

Bu çalışmada çözeltinin içine hidroksiapatit ilave edilerek film oluşturulmaya çalışılmıştır. İlk olarak iki beher içinde birisinde kitosan diğerinde hidroksiapatit iki saat boyunca 40 C'de 500 rpm de manyetik karıştırıcıda çözdürüldü. Daha sonra iki çözelti birbiriyle karıştırıldı ve eşit olacak şekilde ikiye bölündü. İlk karışımın içine gliserin ilave edilmeden glutaraldehit katıldı ve plastik petrilere alınarak çapraz bağlanma ve kurumunun gerçekleşmesi için konuldu (şekil 3.18). İkinci grup içine %10 olacak şekilde gliserin ilave edildi ve glutaraldehit ilave edilerek kurumaya bırakıldı. İlk grup örnekler de film yapısının gözlemlenmediği, ikinci grup örneklerde gliserinin fazla geldiği ve yapının oluşmadığı görülmüştür (şekil 3.19).



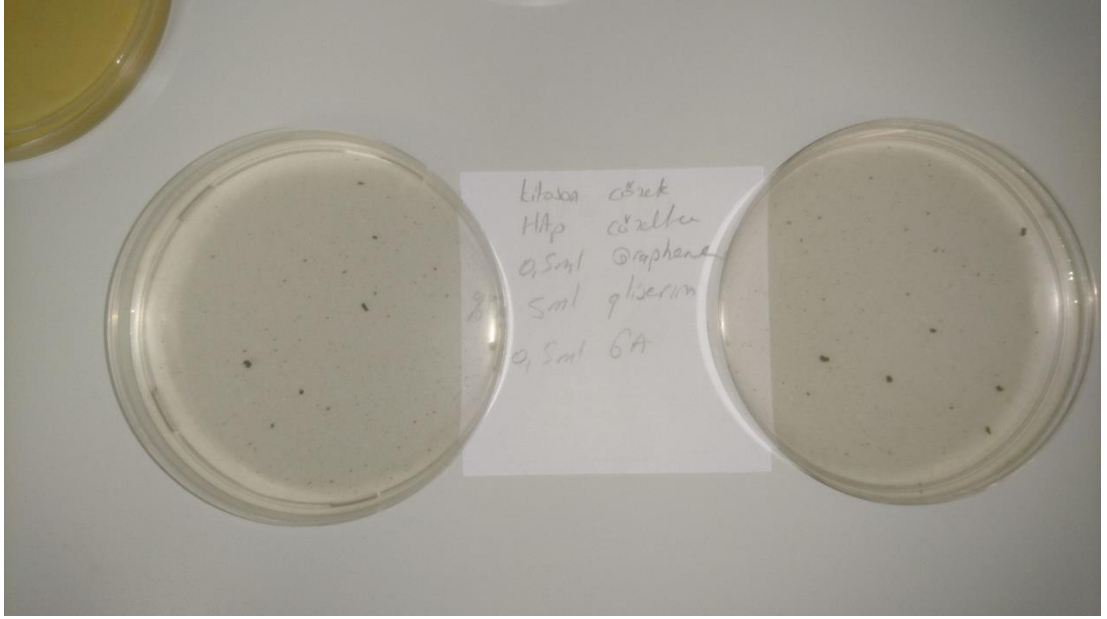
şekil 3.18: Kitosan ve hidroksiapatit olan örnekler.



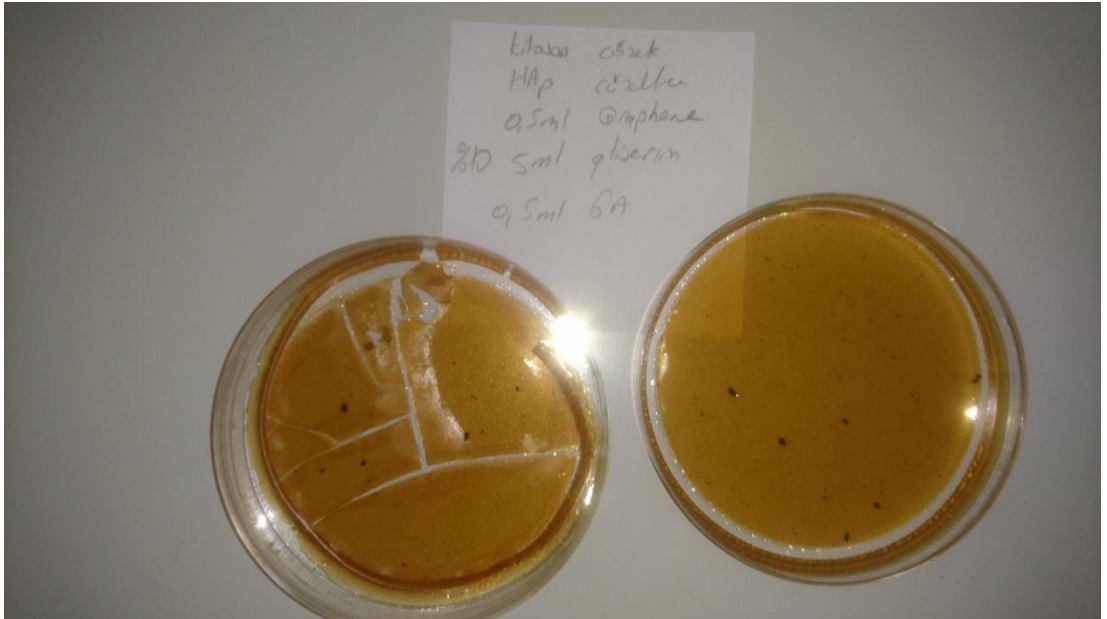
Şekil 3.19: Kitosan ve hidroksiapatit olan örneklerin kurumaya bırakılmış hali.

4. Deneme: Kitosan, hidroksiapatit ve grafen

Bu çalışmada birinci çözelti 24,5 ml saf su, 0,5 ml asetik asit, 0,25 g kitosan 40 °C’de 750 rpm de hazırlandı. İkinci çözelti 24,5 ml saf su, 0,5 ml asetik asit, 0,25 g hidroksiapatit 40 °C’de 750 rpm de hazırlandı. İki saatin sonunda çözeltiler birbiri ile karıştırıldı ve 0,5 ml grafen ilave edildi. Beş dakika karışıktan sonra GA ilave edildi ve kurumaya bırakıldı (Şekil 3.20). Kuruma gerçekleştikçe filmlerde parçalanmalar gözlemlendi (Şekil 3.21).



Şekil 3.20: Örneklerin kuruma öncesi görünüşleri.



Şekil 3.21: Örneklerin kuruma sonundaki görünüşü.

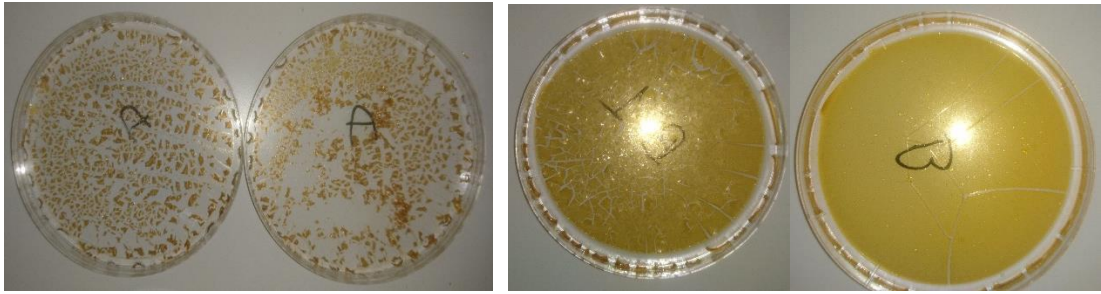
5. Deneme

İlk çözelti için hidroksiapatit 0,20 mg olacak şekilde azaltıldı. İkinci çözeltide kitosan aynı tutularak çözeltiler bir saat sonunda birbirini ile karıştırıldı. İki saate tamamlanmanın sonunda tekrar ikiye bölünerek Şekil 3.22'dekilere gliserin katılmadı. GA katılarak kurmaya bırakıldı ve filmlerin oluşmadığı gözlemlendi (Şekil 3.23). Diğer karışımdan iki örnek oluşturuldu ve gliserin oranları 0,2 ml ve 0,5 ml olacak şekilde

GA sonrası kurumaya bırakıldı. Gliserin oranı fazla olan örnekte parçalanmanın daha az olduğu gözlemlendi (Şekil 3.23).



Şekil 3.22: Hidroksiapatit kullanılan örneklerin kuruma öncesi görüntüleri.



Şekil 3.23: Hidroksiapatit kullanılan örneklerin kuruma sonucu görüntüleri.

6. Deneme

Bu denemede önceki çalışmalardaki sonuçlar değerlendirilerek hidroksiapatitin yapıyı bozduğu izlenimine varılmış ve 0,03 g hidroksiapatit Şekil 3.24'teki A örneğine katıldı. B örneklerine hidroksiapatit katılmadan bırakıldı ve kurumanın sonunda bu örneklerin daha düzgün bir şekilde film oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.24).



Şekil 3.24: Hidroksiapatitin karşılaştırma denemesi.

7. Deneme:

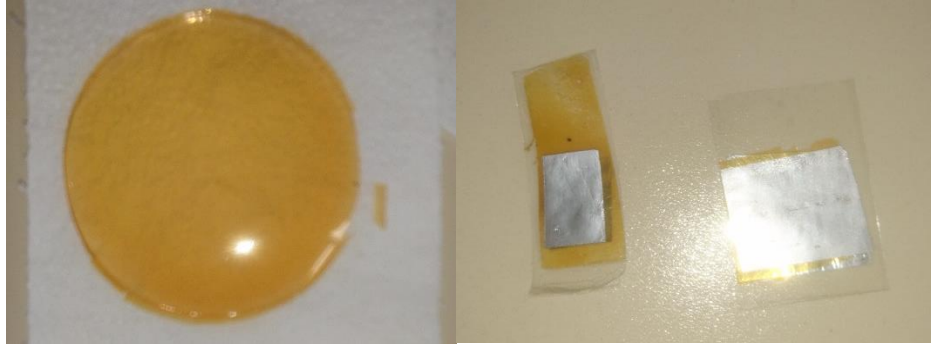
Bu denemede gliserinin çözeltiliye ne zaman katılmasının gerektiğine bakılmıştır. İlk denemelerde iki saatlik sürecin sonunda katılıyordu. Burada ilk bir saatlik süre sonunda gliserin çözeltiliye katılmıştır. Kurumanın sonunda filmlerin büzüştüğü görülmüştür (Şekil 3.25).



Şekil 3.25: Glutaraldehid katılarak yapılan deneme.

8. Deneme

Deneme çalışmaları sonucunda elde edilen filmler kullanılarak piezoelektrik malzemenin yapılmasına karar verilmiştir. Bakır elektrot yerine alüminyum elektrot kullanarak bir potansiyelin oluşmasına bakılmıştır (Şekil 3.26). İlk önce filmler plastik petriden çıkarılmıştır. İki alüminyum elektrot arasına film aralarında boşluk olmayacak şekilde preslendi. Dijital ölçü aleti ile yapılan ölçümde mikro volt seviyesinde bir potansiyel fark ölçüldü. Bu sayede deneyimizde doğru yolda ilerlediğimiz görüldü ve yeni filmler ve bakır elektrot kullanılarak yapılacak olan son aşamaya geçilmiş oldu.



Şekil 3.26: Kitosan kullanılarak yapılmış deneme.

3.2.2 Film Hazırlama Yöntemi

Filmlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve filmlere verilen kodlamalar tabloda verilmiştir (Tablo 3.2) (Tablo 3.3).

Tablo 3.2: Film hazırlamada kullanılan kimyasallar

Kimyasal türü	Kimyasal adı	Kimyasal kodu
Doğal polimer	Kitosan	NH ₂
Kimyasal bağlayıcı	Glutaraldehyd	C ₅ H ₈ O ₂
İletkenlik arttırıcı	Grafen	----
Çözme oranı	Asetik asit	CH ₃ COOH

Tablo 3.3: Filmleri hazırlamada kullanılan grafen miktarı

Filmlerin kodları	Kitosan miktarı	Grafen miktarı
C-Grf1	0,25 gr	0,25 ml
C-Grf2	0,25 gr	0,50 ml
C-Grf3	0,25gr	1 ml

Filmlerin hazırlanması için 24,5 ml saf su, 0,5 ml asetik asit ve 0,25 g kitosan oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda yaklaşık olarak iki saat 45°C’de 450 rpm de karıştırılarak kitosan çözeltisi elde edilmiştir. Kuruma sırasında filmlerin esnekliğini arttırmak için 0,10 ml gliserin katılmıştır. Çözeltide çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi için 0,5 ml GA yavaş bir şekilde çözeltiye ilave edilerek yaklaşık 5 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Hazırlanan karışım

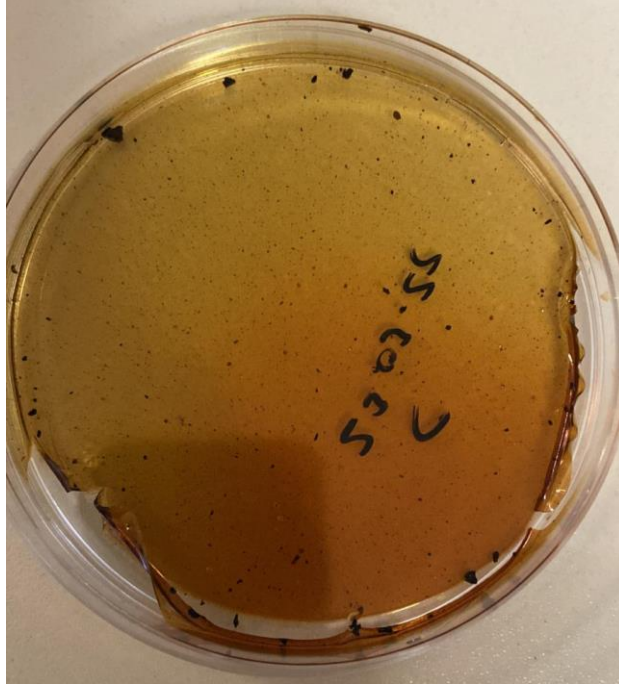
plastik petri kaplarına alınarak çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi ve kurumanın tamamlanması için oda sıcaklığında yaklaşık olarak üç dört gün kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.27, Şekil 3.28, Şekil 3.29). Kurumaya bırakılan saydam çözeltinin renginin kuruyan filmlerde acık kahverengiye döndüğü gözlemlenmiştir. Hazırlanan filmlerde iletkenliği arttırmak için ilave olarak grafen kullanılmıştır. Üç grup oluşturularak grafen oranı değiştirilerek iletkenlikteki değişim gözlemlenmiştir (Şekil 3.30, Şekil 3.31, Şekil 3.32).



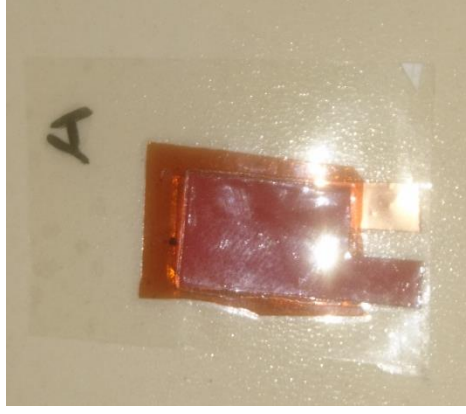
Şekil 3.27: Grafen oranı 0,25 ml olan film



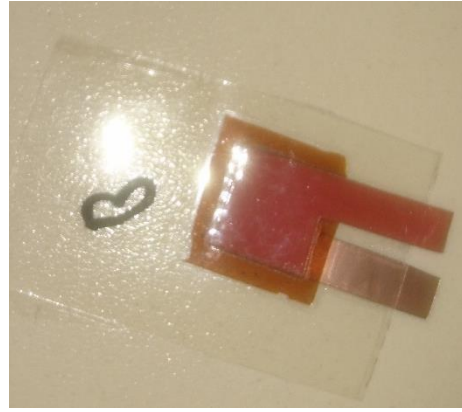
Şekil 3.28: Grafen oranı 0,50 ml olan film.



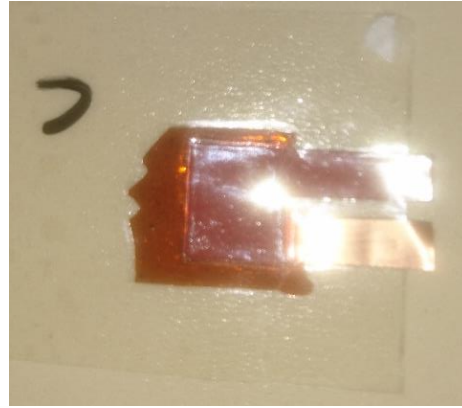
Şekil 3.29: Grafen oranı 1 ml olan film.



Şekil 3.30: C-Grf 1 örneği



Şekil 3.31: C-Grf 2 örneği



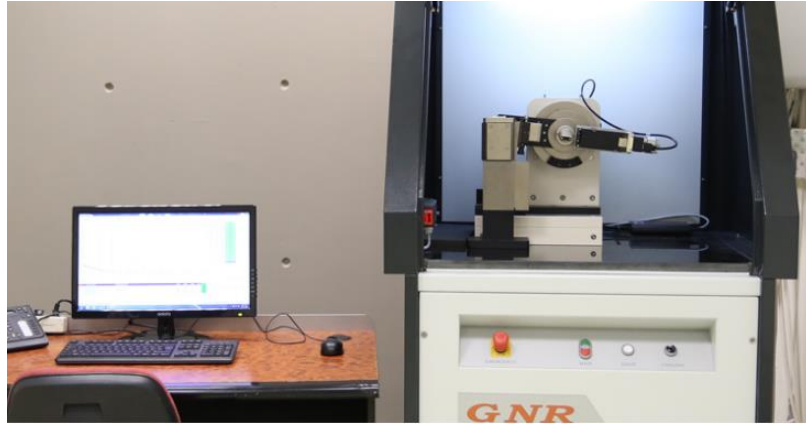
Şekil 3.32: C-Grf 3 örneği

3.3 Karakterizasyon Teknikleri

Bu bölümde hazırlanan malzemenin özellikleri incelemek için çeşitli karakterizasyon tekniklerine başvurulmuş ve elde edilen sonuçlardan bahsedilmiştir.

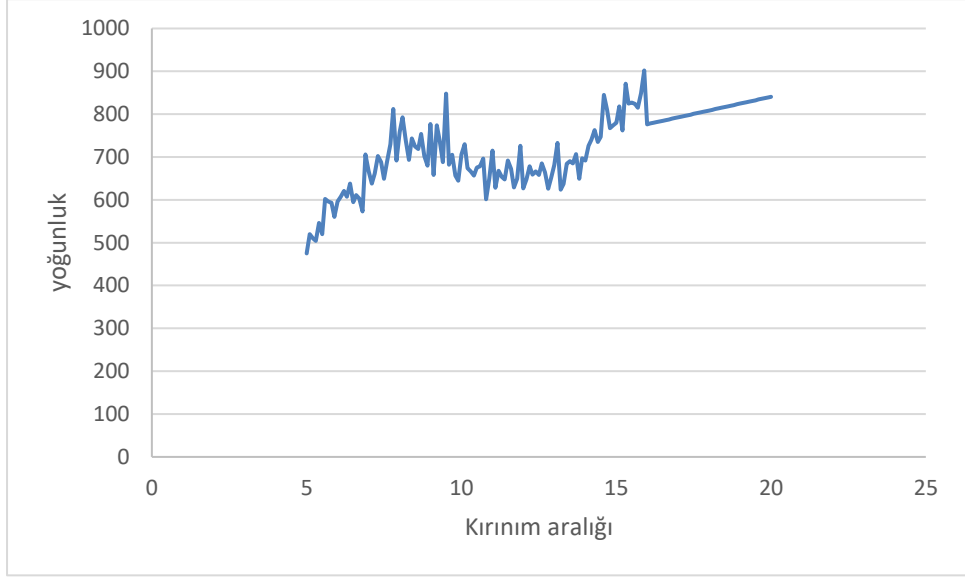
3.3.1 X Işını Kırınımı Analizi (XRD)

X-Işını demetindeki ışınların kristale çeşitli yönlerde uygulanan ışının kırınımı olayına dayanan, bir yöntemdir. Toz, ince film gibi malzemeler analiz edilebilmektedir. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasına olanak sağlar. Hazırlanan numunelerin analizinde Pamukkale Üniversitesi İleri Araştırma laboratuvarındaki XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.33). Sentezlenen malzemenin yapısal analizi, metal ve alaşım analizi, polimerlerin analizi, ince film kompozisyonu tayini gibi yöntemlerde tercih edilir.

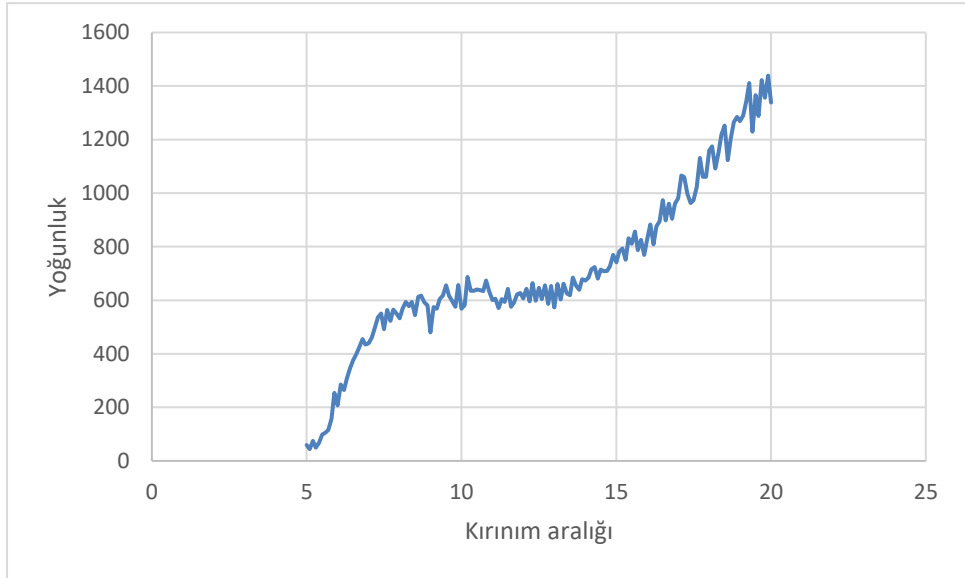


Şekil 3.33: XRD cihazı görünümü.

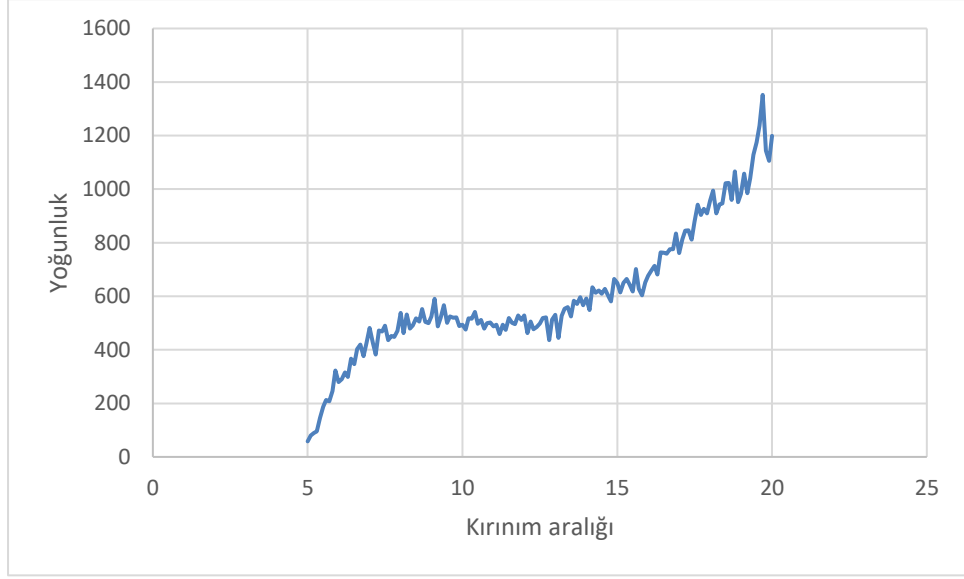
Yapılan çalışmada C-Grf 1, C-Grf 2, C-Grf 3 filmleri xrd analizi yapılarak 2θ kırınım açısı ile 5-90 derece arasında adım kullanılarak 0,01 saniye ve adım başına 800 saniye bekleme süresi tercih edilerek oluşturulmuş olan filmler tarandı. Elde edilen sonuçlar kullanılarak her bir filme ait grafikler çizilmiştir (Şekil 3.34, Şekil 3.35, Şekil 3.36). Literatürdeki verilerle uyumlu olmadığı gözlemlenmiştir (Wojtonisak ve diğ. 2012; Arbutov ve diğ. 2012). Deneysel süreçte kullanmış olduğumuz asetik asit, kitosan ve glutaraldehit gerçekleşen çapraz bağlanma esnasında çapraz bağ mesafelerinde değişikliğe sebep olabileceği, kitosanı çözdürmek için kullanılan asetik asitin de bazı kimyasal değişikliklere sebep olduğu düşünülmektedir (Ban ve diğ. 2012; Zhang ve diğ. 2005).



Şekil 3.34: C-Grf 1 örneği XRD grafiği.



Şekil 3.35: C-Grf 2 örneği XRD grafiği.



Şekil 1.36: C-Grf 3 örneği XRD grafiği.

Kitosan için N-H germe titreşimine karşılık gelen her iki amino grubu zirve piki $3425,58 \text{ cm}^{-1}$, N-H eğilme piki 1566 cm^{-1} ve K-H deformasyon piki $1404,18 \text{ cm}^{-1}$ dir (Gea ve diğ. 2018).

Yüksek yoğunluklu glisin kitosan çözeltisindeki keskin zirveler mükemmel kristalleşme olduğunu gösterir, sonuç olarak ta kitosanın glisin molekülleri ile etkili bir şekilde birleştiğini ortaya koyar (Hosseini ve diğ. 2020).

Isıl işlem görmüş TiO_2 örneğinin pik değerleri 25° , 38° , 48° , 55° , 56° zirveleridir (Köroğlu 2018).

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit için yapılan XRD analizi sonucunda grafen oksit için $10,5524^\circ$ piki elde edildiği, indirgenmiş grafen oksit için $26,1051^\circ$ pikinin elde edildiği ve grafen oksitin indirgeme işlem sonucu yapısında bulunan grupların (COOH, CO, OH, H_2O) uzaklaşması ile aralarındaki mesafenin $0,36 \text{ nm}$ düştüğü görülmüştür (Tiyek ve diğ. 2016). Kitosana ait pik değerleri $9,39$, $19,43$, $23,25$, $26,43$ ve $35,25^\circ$ nin karakteristik olduğu belirtilmiştir (Zhang ve diğ. 2005).

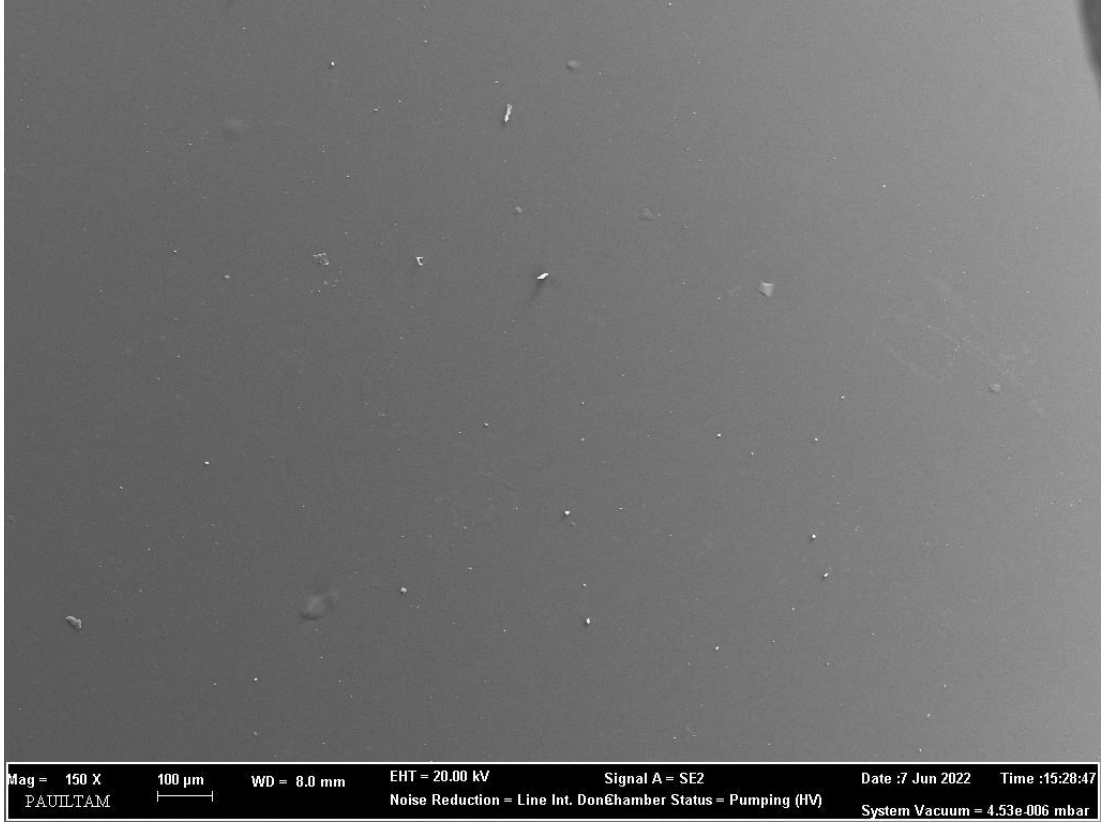
3.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu çeşitli çalışma alanlarında kullanılmaktadır. Numune boyutu açısından mikrometreden nanometreye kadar ki ölçeklerde organik ve inorganik maddelerin görüntüleme analizinin yapılmasında tercih edilmektedir. Numunelerin daha hassas görüntülerinin elde edilebilmesi için 300.000x den 1.000.000x'e kadar ulaşan büyütme özelliğine sahiptir. Genel olarak kullanılan bir SEM cihazı Şekil 3.37'de görülmektedir.



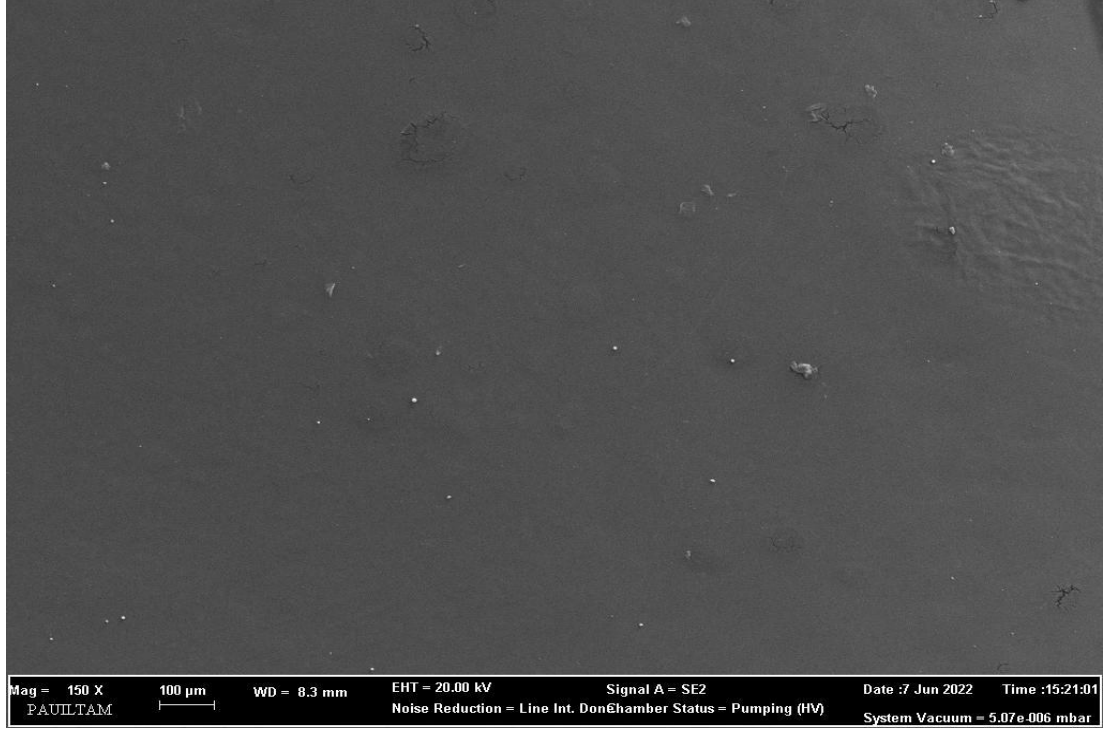
Şekil 3.37: SEM cihazı görünümü.

Üretilen malzemelerin karakteristiğini gözlemlemek için optik mikroskop analizi yapılmıştır. Şekil 3.38'de C-Grf 1 örneğinde kitosan ve grafen içeren film görülmektedir. Herhangi bir yapısal bozukluk görülmemektedir ve grafen oranı 0,25 ml olan örnektir. Resimdeki beyaz noktacıkların hava kabarcığı ve grafen parçacıkları olabileceği düşünülmektedir.



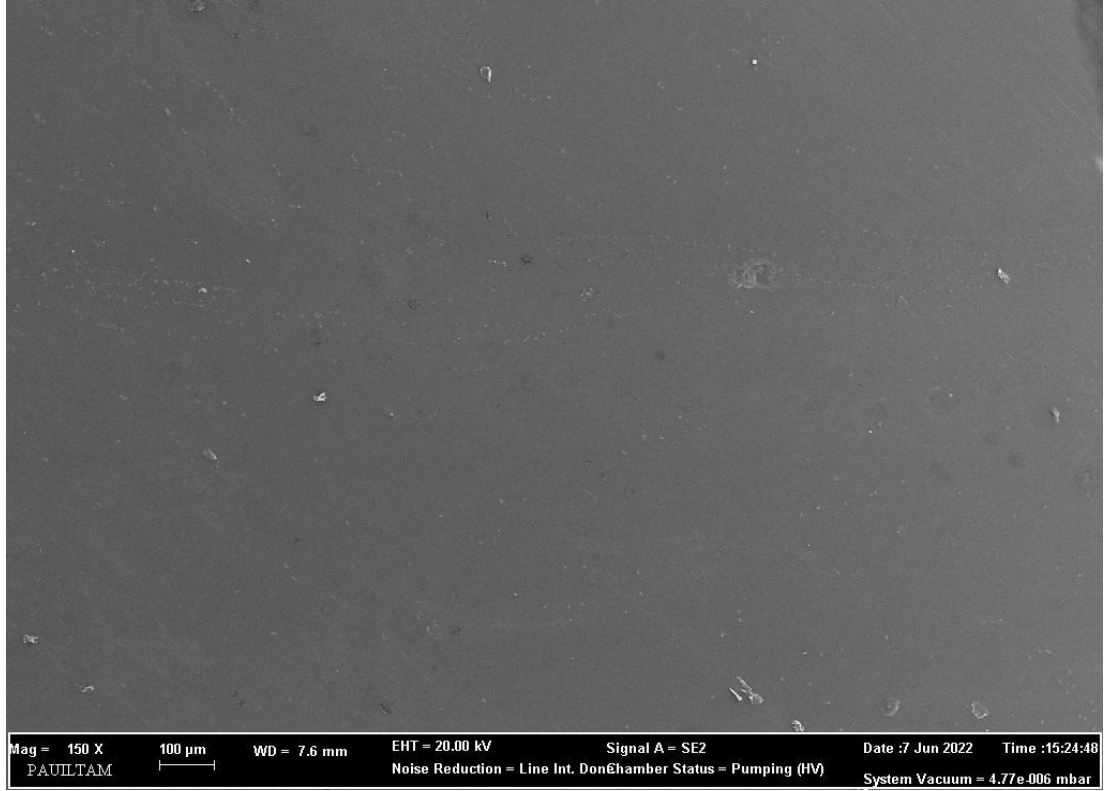
Şekil 3.38: C-Grf 1 örneği SEM görüntüsü

Şekil 3.39’da C-Grf 2 örneğine ait resim görölmektedir. Yapısal olarak bakıldığında bir değişiklik gözlenmemektedir ve bu örnekte 0,50 ml grafen kullanılmıştır. Beyaz noktacıkların hava kabarcıkları olabileceği ve bazı noktalarda kullanılan kaynağın şiddetinin artmasına bağlı olarak bozulmalar gözlemlenmiştir.



Şekil 3.39: C-Grf 2 örneği SEM görüntüsü.

Elde edilen SEM görüntülerinde kitosan grafen filmlerinin net bir şekilde küresel bir morfolojik yapıya sahip oldukları görülmektedir. Optik mikroskop görüntülerinde film yüzeylerinin pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kullanılmış olan asetik asit içinde çözünmüş kitosanın ve grafenin pürüzsüz bir yüzey oluşturduğu gözenek oluşturmadığı görülmektedir.



Şekil 3.40: C-Grf 3 örneği SEM görüntüsü.

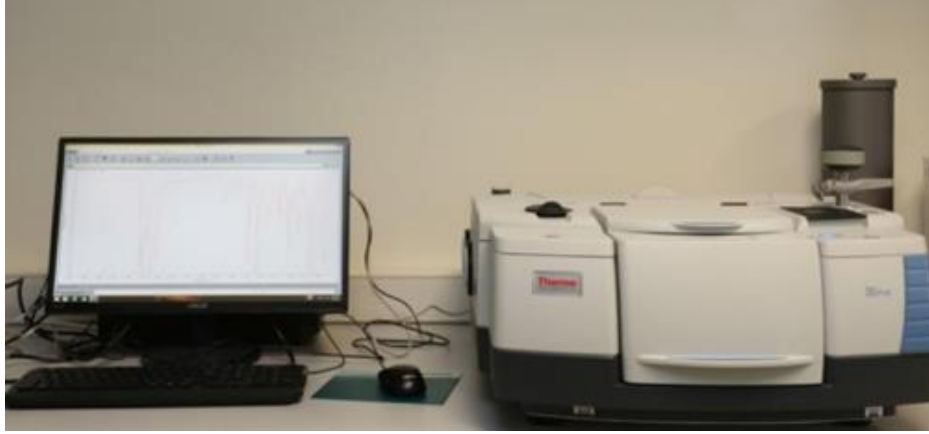
Şekil 3.40'de C-Grf 3 örneğine ait resim görülmektedir. Yapısal olarak incelendiğinde bir farklılık gözlenmemiştir. Bu örnekte 1 ml grafen kullanılmıştır. Görülen beyaz noktacıkların hava kabarcıkları olabileceği düşünülmektedir. Homojen bir film oluştuğu gözlemlenmiştir.

Film hazırlamada kullanılan cam yüzeyler diğer yüzeylere kıyasla daha pürüzsüz bir yapının oluşmasını sağlamıştır, mikroskopta görülen beyazlıkların nanofibrin liflerinin dışarı çıkması ve yapıda muhtemel film yapısında ayrılma olarak yorumlanabilir (Hanninen ve diğ. 2018).

3.3.3 Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrum Analizi (FT-IR)

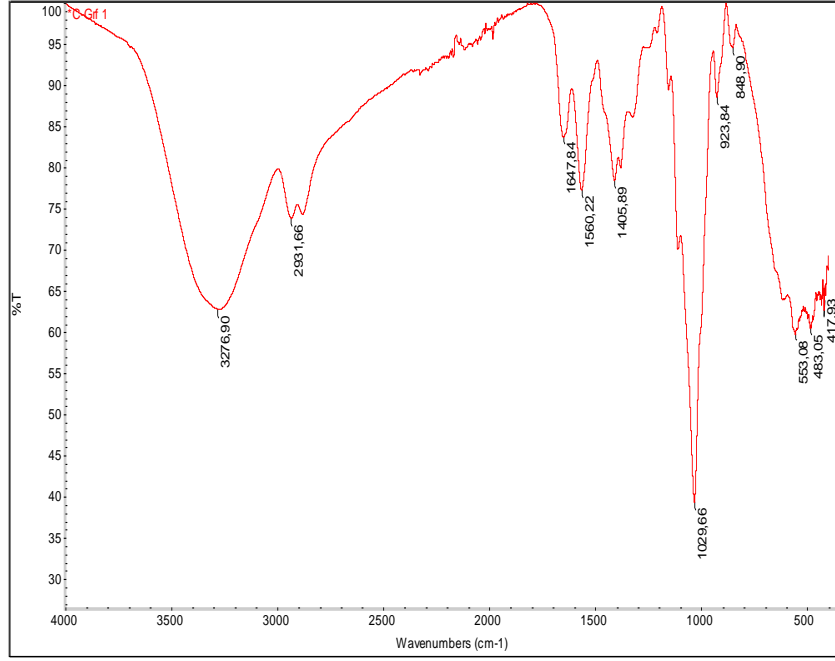
Fourier dönüşüm kızılötesi spektrum analizi kimya, biyoloji ve medikal uygulamalara başta olmak üzere çeşitli alanlarda örneklerin incelenmesi için tercih edilen bir yöntemdir. Numunelerin incelenmesi için Pamukkale Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarındaki cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.41). FT-IR Spektrum Cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. FT-IR her dalga boyunu tek tek

taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Spektrum aralığı 4000- 400 cm^{-1} ölçüm yapabilmektedir. Organik bileşik tanımlama, yüzde derişimi, malzeme tanımlama, polimer testi gibi özelliklerin analizinde tercih edilirler.

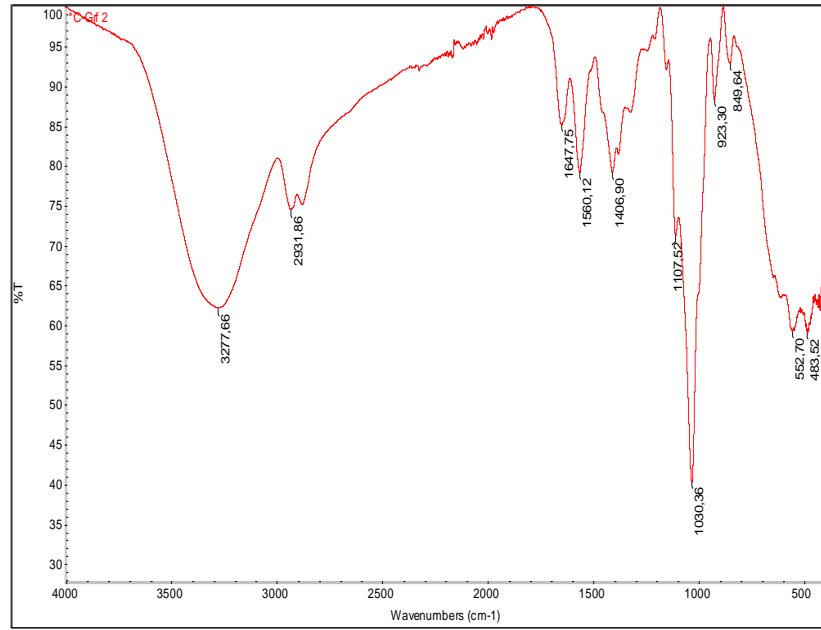


Şekil 3.41: FT-IR cihazı görünümü.

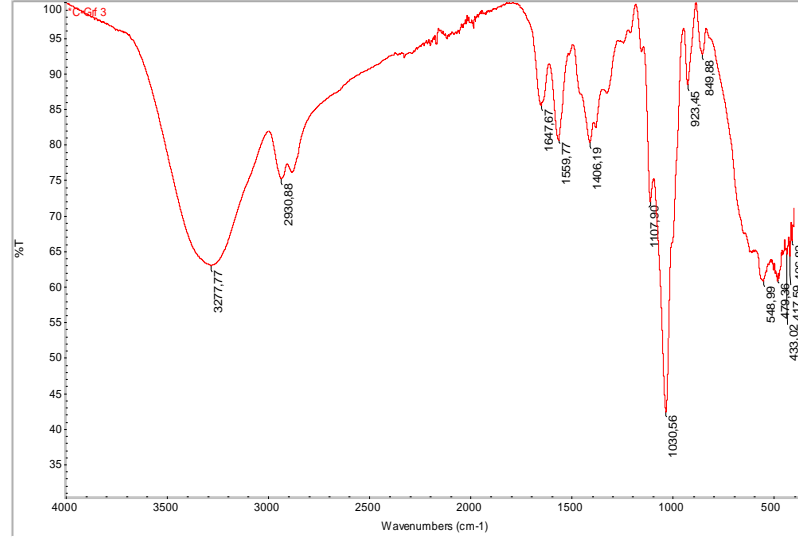
C-Grf 1, C-Grf 2, C-Grf 3 filmleri fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi kullanılarak örneklerde çapraz bağlanmanın nasıl gerçekleştiği ve grafenin nasıl bir katkı sağladığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.42, Şekil 3.43, Şekil 3.44). Literatüre uygun olarak C-Grf 1 örneğinde 3276,90 cm^{-1} piki O=H bağı, 1647,84 cm^{-1} C=O grubuna ait piki, 1405,89 cm^{-1} C-OH bağına ait piki, 1029,66 cm^{-1} C-O-C bağlarına ait pikleri görülmektedir. C-Grf 2, C-Grf 3 filmlerinin pik değerleri de literatürdeki veriler benzerdir (Topçu 2012; Arbuzov ve diğ. 2012; Ryu ve Shanmugaraj 2012; Karteri ve diğ. 2014).



Şekil 3.42: C-Grf 1 örneği FT-IR grafiği.



Şekil 3.43: C-Grf 2 örneği FT-IR grafiği.



Şekil3.44: C-Grf 3 örneği FT-IR grafiği.

Kitosanın FT-IR spektrumu -OH gerilme titreşim bandı piki $3436,48 \text{ cm}^{-1}$, primer aminin -NH gerilme titreşim bandı piki $3367,67 \text{ cm}^{-1}$, -CH₃ gerilme titreşimi olduğu gözlenmiştir. -NH bükülme titreşim pikleri $1655,51$ ve $1594,80 \text{ cm}^{-1}$ bantları ile bağdaşmaktadır (Güven, 2021).

Kitosanın hidroksil gruplarına gerilme titreşimlerine karşılık gelen pik değeri 3189 cm^{-1} dir. -CH₂OH ve -CH₃ gruplarına ait -CH₂ gerilmesinden kaynaklı pik zirveleri 2800 ve 3000 cm^{-1} görüldü. Kitosanda -NH₂ gruplarındaki N-H eğilme titreşimlerinin zirve noktaları 1500 ve 1640 cm^{-1} 'de, birincil alkol grubuna ait band pik değeri 1019 cm^{-1} ve ikincil alkol grubuna ait pik değeri 1152 cm^{-1} , -C-O-C- bağına ait pik değerinin 1152 cm^{-1} olduğudur (Bener 2016).

Kitosanın serbest hidroksil grubunun gerilme moduna karşılık gelen geniş absorpsiyon bandı spektrumu 3422 cm^{-1} 'dir. Çünkü saf kitosanın yapısı moleküller arası hidrojen bağları ile dengelenir. Glukozomin birimleri kitosana bir etkileşime girer ise o zaman amine grubu içeren kitosanda 14 cm^{-1} değişiklik olur (Praveen ve diğ. 2017).

Kitosana ait spektrum tepe noktası 905 cm^{-1} iken, sakkarit yapısına ait tepe noktası 1155 cm^{-1} ve amino yapısına ait tepe noktası 1578 cm^{-1} ile ilişkilendirilir, kitinin amidine karşı gelen 1651 cm^{-1} bandı vardır (Silva ve diğ. 2001).

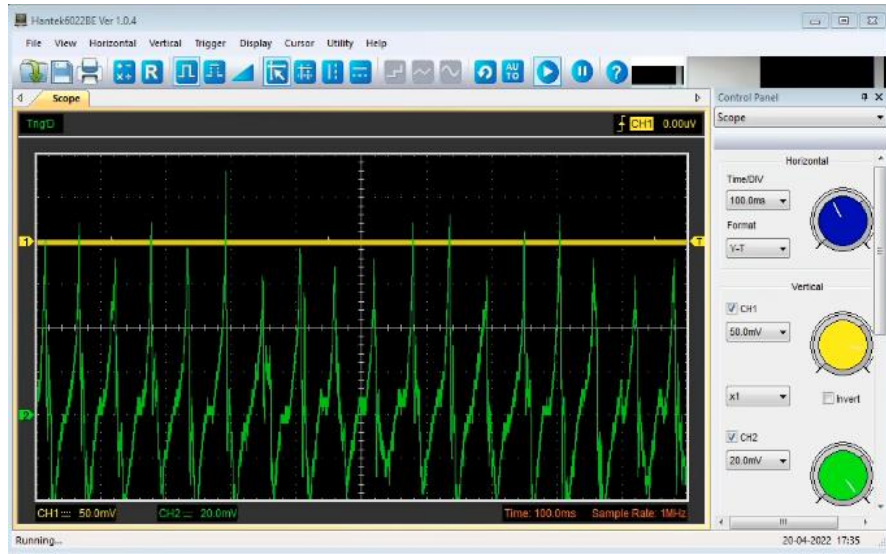
3.3.4 Piezoelektrik Ölçümler

Piezoelektrik örnekleri oluştururken bakır elektrotların 1 cm^2 ve $1,5 \text{ cm}^2$ olacak büyüklükte iki seçim yapılmıştır. İlk olarak 1 cm^2 olan örneklerin ölçümleri yapılmıştır. Şekil 3.45’de C-Grf 1A örneğinin çıkış voltajı ortalama olarak 20 mv ölçülmüştür. Pik değerlerinin 20 mv biraz daha fazla olduğu şekilde görülmektedir.



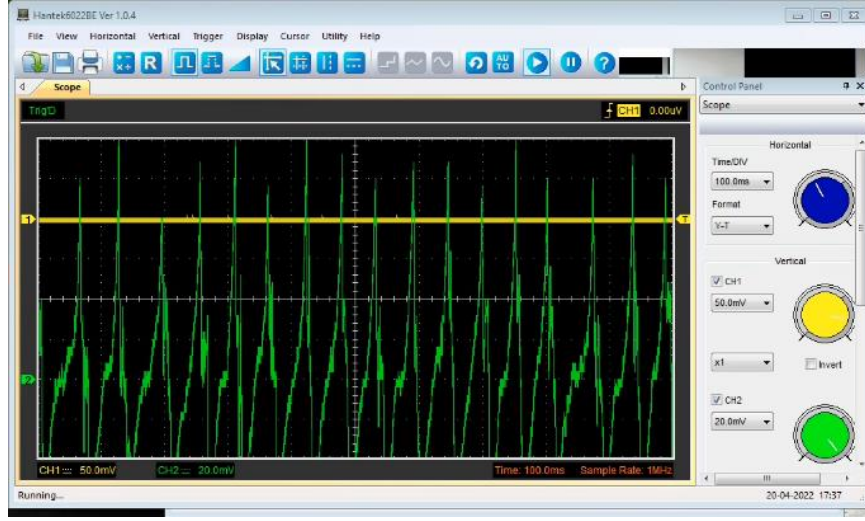
Şekil 3.45: C-Grf 1A örneği osiloskop ölçümü.

Şekil 3.46’da C-Grf 2A örneğinin çıkış voltajı ortalama olarak 40 mv ölçülmüştür. Pik değerlerinin bazıları bu değer altında kalmaktadır.



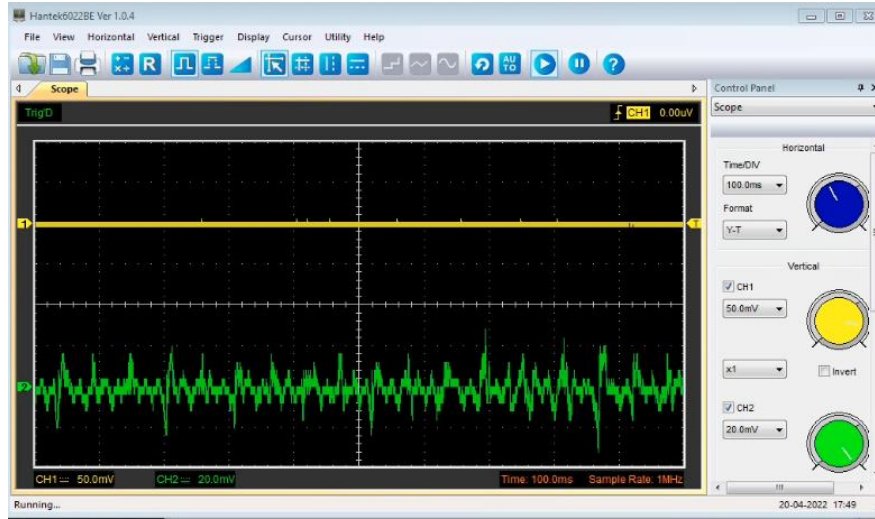
Şekil 3.46: C-Grf 2A örneği osiloskop ölçümü.

Şekil 3.47’de C-Grf 3A örneğine ait çıkış voltajı ortalama olarak 55 mv ölçülmüştür.



Şekil 3.47: C-Grf 3A örneği osiloskop ölçümü.

Piezoelektrik örnekleri oluştururken bakır elektrotların 1 cm^2 ve $1,5 \text{ cm}^2$ olacak büyüklükte iki seçim yapılmıştır. İkinci olarak $1,5 \text{ cm}^2$ olan örneklerin ölçümleri yapılmıştır. Şekil 3.48’de C-Grf 1B örneğinin çıkış voltajı ortalama olarak 5 mv ölçülmüştür. Pik değerlerinin 5 mv biraz daha az olduğu şekilde görülmektedir.



Şekil 3.48: C-Grf 1B örneği osiloskop ölçümü.

Şekil 3.49’da C-Grf 2B örneğinin çıkış voltajı ortalama olarak 10 mv ölçülmüştür. Pik değerlerinin bazıları bu değer altında kalmaktadır.



Şekil 3.49: C-Grf 2B osiloskop ölçümü.



Şekil 3.50: C-Grf 3B örneği osiloskop ölçümü.

Şekil 3.50’de C-Grf 3B örneğinin çıkış voltajı ortalama olarak 20 mv ölçülmüştür. Pik değerlerinin bazıları bu değer altında kalmaktadır. Piezoelektrik malzeme yapımında kullanılacak bakır elektrotlar 1 cm^2 ve $1,5 \text{ cm}^2$ olacak şekilde iki grup oluşturulmuştur. İlk grup üzerine 1,041 pascal basınç, İkinci grup üzerine 0,694 pascal basınç uygulanarak çıkış voltajları karşılaştırıldığında grafen oranı %1, %2, %4 olan örneklerden %4 olanın çıkış voltajının daha yüksek olduğu ve elektrot yüzey alanı büyük olan örneklerde çıkış voltajının düştüğü gözlemlenmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz bu çalışmada çözücü olarak asetik asit kullanılarak grafen oksit kitosan çözeltisinin içine başarılı bir şekilde dahil edildi. Kitosan grafen kompozit filmi oluşturulmadan önce ilave olarak hidroksiapatit kullanılarak kompozit filmin iletkenlik özelliğini arttırmak düşünülmüştü. Fakat hazırlanan kitosan hidroksiapatit çözeltisinde film yapısının oluşmadığı gözlemlenmiştir. Sonrasında kullanılan kimyasalların parametrelerinde bazı değişiklikler ve düzenlemeler yapılmasına rağmen hidroksiapatitin film yapısını oluşturacak çapraz bağlanmanın oluşmasını engellediği için kullanılmamıştır. Dolgu malzemesi olarak kullanılan grafen oksit ile yapılan kitosan grafen oksit çözeltisinin öncelikle çapraz bağlanma sonucu kullanılabilir film yapısı oluşumuna bakılmıştır ve istenilen özellikli filmler oluşmuştur. İletkenliğin artmasına katkı sağlayan grafen oksitin özelliğinden faydalanarak %1, %2, %4 oranında grafen oksit kullanılarak üç grup film oluşturulmuştur. Bu filmler malzeme yüzeyinde ve kesitinde hataların olup olmadığı, yapının yüzeyinde kırıkların olup olmadığı, gözenekli yapıya, parçacık boyutunun nasıl olduğuna SEM analiz yöntemi kullanılarak bakılmıştır. Sentezlenen malzemenin yapısal analizi, çapraz bağlanmanın analizi, ince film kompozisyonunun tayini için XRD analiz yöntemi kullanıldı. Organik bileşiklerin tanımlanması, malzemenin tanımlanması ve belirlemek için FT-IR analiz yöntemi kullanıldı. Tüm bu sonuçlara bakıldığında homojen bir film yapısı olduğu gözlenmiştir ve piezoelektrik malzemenin yapımına geçilmiştir. Piezoelektrik malzeme yapımında kullanılacak bakır elektrotlar 1 cm^2 ve $1,5 \text{ cm}^2$ olacak şekilde iki grup oluşturuldu. İlk grup üzerine 1,041 pascal basınç uygulandı. İkinci grup üzerine 0,694 pascal basınç uygulanarak çıkış voltajı elde edildi. Elde edilen voltajlar karşılaştırıldığında grafen oranı %1, %2, %4 olan örneklerden %4 olanın çıkış voltajının daha yüksek olduğu ve elektrot yüzey alanı büyük olan örneklerde çıkış voltajının düştüğü gözlemlenmiştir.

XRD sonuçlarının literatürdeki veriler ile uyumlu olmadığı, bunun sebeplerinin ise kullanılmış olan asetik asit, çapraz bağlanma esnasında bağlar arasındaki mesafelerin değişmesi, kitosanı çözdürmek için kullandığımız asetik asitin kimyasal değişikliklere neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

FT-IR sonuçlarının literatür pik değerlerine benzer olduğu ve filmlerin $3276,90\text{ cm}^{-1}$ piki O=H bağı, $1647,84\text{ cm}^{-1}$ C=O grubuna ait piki, $1405,89\text{ cm}^{-1}$ C-OH bağına ait, piki, $1029,66\text{ cm}^{-1}$ C-O-C bağlarına ait pikleri görülmektedir.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında piezoelektrik özellikli nano biyokompozit malzemenin üretiminde kitosan ve iletkenliği artırması için grafen tercih edilmiştir. Grafenin iletkenliğinin artmasına olumlu katkı sağladığı görülmüştür. Bakır elektrot yüzeylerinin artması iletkenliği olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Yapılacak olan çalışmalarda iletkenliğinin artmasına sağlamak için farklı oranlarda toz grafen tercih edilebilir. Kitosan oranında değişiklik yapılabilir. Daha düşük oranlarda hidroksiapatit tercih edilerek uygun film yapısının oluşması sağlanabilir. Bakır elektrot yüzey alanının azalması iletkenliğinin artmasına sebep olmuştur, ilerleyen çalışmalarda bakır elektrot yerine altın elektrot tercih edilebilir. Yapılan çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleşmiştir, farklı sıcaklıklarda çıkış voltajındaki değişimler gözlemlenebilir. Yapılacak olan çalışmalarda piezoelektrik özelliğe sahip biyopolimer filmlerin kırılma özelliği üzerine araştırmalar ve kullanılan malzemelerin piezoelektrik üzerindeki etkisinin ne olacağı da araştırılmalıdır.

5. KAYNAKÇA

- Akgün Mensur, “Piezoelektrik Özellikli, Polimer Nano Kompozit Malzeme Geliştirilmesi Ve Titreşim Sensörü Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi,” (Yüksek Lisans Tezi) Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı, (2018).
- Alluri, N. R., Selvarajan, S., Chandrasekhar, A., Saravanakumar, B., Jeong, J. H., & Kim, S. J., “Piezoelectric BaTiO₃/alginate spherical composite beads for energy harvesting and self-powered wearable flexion sensor”, *Composites Science and Technology*, 142, 65–78, (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.02.001>
- Arbuzov A.A., Tarasov P.B. Ve 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 Uniye, Sumy, Ukraine, (2012).
- Baur, C., Apo, D. J., Maurya, D., Priya, S., & Voit, W. , *Downloaded via 78.190.189.232 on* (Vol. 15), (2022). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Ban F. Y., Majid S.R., Huang N. M., Lim H. N., Graphene oxide and its electrochemical performance. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 4345-4351, (2012).
- Bayramol, D. V., “Piezoelektrik Akıllı Malzemeler ve Tekstilde Kullanımları”, In *Electronic Journal of Textile Technologies* (Vol. 8, Issue 3), (2014). www.teknolojikarastirmalar.com
- Butz, B., Dolle, C., Halbig, C. E., Spiecker, E., & Eigler, S., “Nahezu vollständig intaktes und sauberes oxo-funktionalisiertes Graphen - Synthese und elektronenstrahlinduzierte Reduktion”, *Angewandte Chemie*, 128(51), 16003–16006, (2016). <https://doi.org/10.1002/ange.201608377>
- Calicut, S., “*Production and Characterisation of Reticuiated Giass Reinforced Hydroxyapatite Foams for Hard Tissue Surgery*”, (2001).
- 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 BaTiO₃ whiskers”, *Journal of Materials Science*, 39(9), (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000025825.04281.89>
- İpekoğlu, M., “Production Of Antibacterial Hydroxyapatite”, In *Mechanical Engineering*, (2001).
- Esterly, D. M., Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties, Virginia Polytechnic Institute and State University Masters of Science in Materials Science and Engineering Blacksburg, Virginia, (2002).

- Fihri, A., Len, C., Varma, R. S., & Solhy, A., “Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. In *Coordination Chemistry Reviews*” (Vol. 347), (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009>
- Godavitarne, C., Robertson, A., Peters, J., & Rogers, B., “Biodegradable materials, *Orthopaedics and Trauma*”, 31(5), 316–320, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.mporth.2017.07.011>
- Gusarov, B. “*PVDF piezoelectric polymers : characterization and application to thermal energy harvesting*”, (2015). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01241414>
- Hänninen, A., Rajala, S., Salpavaara, T., Kellomäki, M., & Tuukkanen, S., “Piezoelectric Sensitivity of a Layered Film of Chitosan and Cellulose Nanocrystals”, *Procedia Engineering*, 168, 1176–1179, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.397>
- Hänninen, A., Sarlin, E., Lyyra, I., Salpavaara, T., Kellomäki, M., & Tuukkanen, S., “Nanocellulose and chitosan based films as low cost, green piezoelectric materials”, *Carbohydrate Polymers*, 202, 418–424, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.001>
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E., “Preparation of Graphitic Oxide”, *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), (1958). <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Jacob, J., More, N., Kalia, K., & Kapusetti, G., “Piezoelectric smart biomaterials for bone and cartilage tissue engineering”, In *Inflammation and Regeneration* (Vol. 38, Issue 1), (2018). <https://doi.org/10.1186/s41232-018-0059-8>
- Kainer, K. U., “Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering”, In *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*, (2006). <https://doi.org/10.1002/3527608117>
- Karteri İ., Karataş Ş., Ve Yakuphanoglu F., “Electrical characterization of graphene oxide and organic dielectric layers based on thin film transistor”, *Applied Surface Science*, no. 318, 74-78, (2014).
- Kim, K., Ha, M., Choi, B., Joo, S. H., Kang, H. S., Park, J. H., Gu, B., Park, C., Park, C., Kim, J., Kwak, S. K., Ko, H., Jin, J., & Kang, S. J., “Biodegradable, electro-active chitin nanofiber films for flexible piezoelectric transducers”, *Nano Energy*, 48, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.056>
- Knäul, J. Z., Hudson, S. M., & Creber, K. A. M., “Crosslinking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanism”, In *J Polym Sci B: Polym Phys* (Vol. 37), (1999).
- Korkmaz, Z., “Mems Teknikleri Kullanılarak Esnek Piezoelektrik Dokunsal Algılayıcı Dizini Üretimi”, (Yüksek Lisans Tezi) (2015).

- Lakeman, C. D. E., & Payne, D. A., “Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics.” In *Materials Chemistry and Physics* (Vol. 38, Issue 4), (1994). [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)90207-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)90207-0)
- Lin, F., Tong, X., Wang, Y., Bao, J., & Wang, Z. M., “Graphene oxide liquid crystals: synthesis, phase transition, rheological property, and applications in optoelectronics and display”, In *Nanoscale Research Letters* (Vol. 10, Issue 1, pp. 1–16). Springer New York LLC, (2015). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1139-1>
- Montazer, M., & Afjeh, M. G., “Simultaneous X-linking and antimicrobial finishing of cotton fabric.”, *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 178–185, (2007). <https://doi.org/10.1002/app.25059>
- Muhaffel, F., “Mikro Ark Yöntemiyle Titanyum Esaslı İmplantların Yüzey Özelliklerinin Geliştirilmesi” (Yüksek Lisans Tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2010).
- Muralidhar, C., & Pillai, P. K. C., “Dielectric behaviour of barium titanate (BaTiO₃)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite.”, *Journal of Materials Science Letters*, 6(3), (1987). <https://doi.org/10.1007/BF01729348>
- Nakajima, T., & Matsuo, Y., “Formation process and structure of graphite oxide.”, *Carbon*, 32(3), (1994). [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90168-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90168-6)
- Ponnamma, D., Ogunleye, G. J., Sharma, P., & AlMaadeed, M. A., “Piezo- and Thermoelectric Materials from Biopolymer Composites.”, In *Biopolymer Composites in Electronics* (pp. 333–352). Elsevier Inc, (2017). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00012-7>
- Praveen, E., Murugan, S., & Jayakumar, K., “Investigations on the existence of piezoelectric property of a bio-polymer-chitosan and its application in vibration sensors.”, *RSC Advances*, 7(56), 35490–35495, (2017). <https://doi.org/10.1039/c7ra04752e>
- Rajala, S., Siponkoski, T., Sarlin, E., Mettänen, M., Vuoriluoto, M., Pammo, A., Juuti, J., Rojas, O. J., Franssila, S., & Tuukkanen, S., “Cellulose Nanofibril Film as a Piezoelectric Sensor Material.”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(24), 15607–15614, (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03597>
- Ryu S.H. and Shanmugaraj A.M.,”Influence of long-chain alkylamine-modified graphen oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites”, *Chemical Engineering Journal*, no. 244,pp 553-560, (2014).
- S.Sakka; “ Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future”; *Am. Ceram. Soc. Bull*; 64[11] 1463-66, (1985).

- Shahidi, F., Kamil, J., Arachchi, V., & Jeon, J. “Food applications of chitin and chitosans”, 37-51,(1999).
- Silva, C. C., Lima, C. G. A., Pinheiro, A. G., Góes, J. C., Figueiró, S. D., & Sombra, A. S. B., “On the piezoelectricity of collagen-chitosan films”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(18), 4154–4157, (2001). <https://doi.org/10.1039/b100189m>
- Tajik, H., Moradi, M., Rohani, S. M. R., Erfani, A. M., & Jalali, F. S. S., “Preparation of chitosan from brine shrimp (*Artemia urmiana*) cyst shells and effects of different chemical processing sequences on the physicochemical and functional properties of the product”, *Molecules*, 13(6), 1263–1274, (2008). <https://doi.org/10.3390/molecules13061263>
- Tan, L., Yu, X., Wan, P., & Yang, K., “Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review”, *Journal of Materials Science and Technology*, 29(6), 503–513, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.03.002>
- Tichy, J. Erhart, J. Kittinger E. Prívratská, J., “Fundamentals of Piezoelectric Sensorics Mechanical, Dielectric and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials”, Springer Heidelberg Dordrecht London New York (1,176), (2010).
- 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, Koç University, (2012).
- Vijaya, M.S., *Piezoelectric Materials and Devices Applications in Engineering and Medical Sciences* M. Newyork, USA (1,161) (2013).
- Yılmaz Güven, Ş., “Biyoyumluluk ve Biyomalzemelerin Seçimi”, *Suleyman Demirel University Journal of Engineering Sciences and Design*, 2(3), 303–311, (2014).
- Yuan, H., Lei, T., Qin, Y., He, J. H., & Yang, R., “Design and application of piezoelectric biomaterials”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(19), (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab0532>
- Zhang y., Xue C., Xue Y., Gao R., Zhang X., Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydr*, 1914-1917, (2005).
- Wojtoniszak M., Chen X., Kalenczuk R. J., Wajde A., Lapczuk J., Kurzewski M., Drozdziak M., Chu X., Browiak-Palen E., “Synthesis, dispersion and cytocompatibility of graphene oxide and reduced oxide”, *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 79-85, (2012).