

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İLETKEN POLİMER VE GRAFEN OKSİTLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ
NANOLİF TABANLI PİEZOELEKTRİK NANOJENERATÖRLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Faruk ÜNSAL

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2018

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İLETKEN POLİMER VE GRAFEN OKSİTLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ
NANOLİF TABANLI PİEZOELEKTRİK NANOJENERATÖRLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ömer Faruk ÜNSAL
(161080903)**

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU

ARALIK 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161080903 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ömer Faruk ÜNSAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “İLETKEN POLİMER VE GRAFEN OKSİTLE FONSIYONELLEŞTİRİLMİŞ NANOLİF TABANLI PİEZOELEKTRİK NANOJENERATÖRLER” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ali DEMİR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : **28 Aralık 2018**

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı Soyadı: Ömer Faruk ÜNSAL

İmzası:

X X X X X



Çabalayanlara,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında iletken polimer ve grafen oksitle fonksiyonelleştirilmiş piezoelektrik nanojeneratörlerin üretilmesi hedeflenmiştir.

Tez çalışması boyunca birikimini, değerli vaktini ve bilumum desteğini hiçbir zaman esirgememiş değerli tez danışmanı hocam Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez savunması jüri üyeliğini kabul ederek beni onurlandıran Prof. Dr. Ali DEMİR'e ve Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimin başından itibaren bildiklerini öğretmekten usanmayan ve dostluğunu esirgemeyen Arş. Gör. Yasin ALTIN'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini ve manevi desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Ahmet AYDIN'a, doktora öğrencisi Oğuz Emre AKSOY'a, yüksek lisans öğrencisi Batuhan ÇOBANOĞLU'na, Arş. Gör. Dr. Fatma DEMİRCİ'ye, Arş. Gör. Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR'a, doktora öğrencisi Ayşe SEZER HIÇYILMAZ'a Arş. Gör. Büşra ATEŞ'e, Öğr. Gör. Zeynep ORDU'ya ve Arş. Gör. Fatmanur PARIN'a teşekkür ederim.

İnanıldığım her şey için bana kefil olan ve desek olmaktan vazgeçmeyen kıymetli aileme, değerli dostum Ali GENÇSOY'a ve saygıdeğer büyüğüm eğitimci Halil ŞEKERCİ'ye minnet duygularımı sunarım.

Bu tez çalışması Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 172L01 proje numarası ile desteklenmiştir.

Aralık 2018

Ömer Faruk ÜNSAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanogeneratörler	1
1.1.1 Piezoelektrik Nanogeneratörler	1
1.1.2 Triboelektrik Nanogeneratörler	3
1.1.3 Piroelektrik Nanogeneratörler.....	4
1.2 Konjuge İletken Polimerler	5
1.3 Grafen ve Türevleri	6
1.3.1 Grafen Oksit (GO)	8
1.3.2 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO).....	9
1.4 Elektroüretim metodu ve Nanolifler.....	10
1.5 Literatür Araştırması	11
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	32
2.1 Malzeme	32
2.2 Yöntem	32
2.2.1 İletken katkı malzemelerinin sentezlenmesi	32
2.2.1.1 İndirgenmiş grafen oksit (rGO) üretimi	32
2.2.1.2 Polianilin (PANI) sentezi	33
2.2.1.3 Polianilin ile fonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (rPANIGO) üretimi	33
2.2.2 Katkısız, rGO katkılı ve rPANIGO katkılı PVDF nanoliflerin üretilmesi	34
2.2.2.1 Katkısız PVDF nanolif üretilmesi	34
2.2.2.2 rGO ve rPANIGO katkılı PVDF nanolif üretilmesi.....	34
2.2.3 Katkısız nanoliflerin rGO, PANI ve rPANIGO ile kaplanması	35
2.3 Karakterizasyon.....	37
2.3.1 FT-IR analizleri.....	37
2.3.2 Piezoelektrik ölçümler	38
2.3.3 Spektrofotometrik analizler.....	40
2.3.4 Termogravimetrik analizler.....	40
2.3.5 Mekanik testler.....	41

2.3.6 Temas açısı testleri.....	41
2.3.7 Optik mikroskop analizleri.....	41
2.3.8 Morfolojik analizler	41
3. BULGULAR	44
3.1 FT-IR Analizleri	44
3.2 Piezoelektrik Ölçümler.....	46
3.3 Spektrofotometrik Analizler.....	52
3.4 Termogravimetrik Analizler.....	56
3.5 Mekanik Testler.....	58
3.6 Temas açısı testleri	64
3.7 Optik Mikroskop Analizleri	67
3.8 Morfolojik Analizler	69
4. SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ.....	89



KISALTMALAR

CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
ICP	: İndüktif Olarak Eşlenmiş Plazma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
GO	: Grafen Oksit
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
PANI	: Polianilin
rPANIGO	: Polianilin İle Fonksiyonelleştirilmiş İndirgenmiş Grafen Oksit
PVDF	: Poliviniliden Florür
PDMS	: Polidimetilsiloksan

SEMBOLLER

V_{P-P}	: Tepeden Tepeye Voltaj
V_{OC}	: Açık Devre Voltaj
V_{rms}	: Karekök Ortalama Voltaj
I_{SC}	: Kısa Devre Akım
NR	: Nanoçubuk
NW	: Nanotel
r_{ort}	: Ortalama nanolif yarıçapı
d	: Özkütle



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin hazırlanış reçeteleri [56].	25
Çizelge 1.2: Dört numunenin piezoelektrik ölçüm sonuçları [60].	25
Çizelge 2.1: Katkısız, rGO katkılı ve rPANIGO katkılı nanoliflerin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin miktarları.	35
Çizelge 2.2: Katkılı ve katkısız nanolifli yapılara ait kütle ölçümleri	35
Çizelge 2.3: Nanoliflerden alınan tartımların sonuçları ve her birindeki %katkı miktarı.	37
Çizelge 2.4: Katkılı, katkısız ve kaplamalı nanolifli yapıların kalınlıkları ve polarıma aşmasında maruz kaldıkları voltaj değerleri.	38
Çizelge 3.1: Kaplamalı ve katkılı nanoliflerin piezoelektrik testlerde ürettikleri maksimum voltajlar.....	52
Çizelge 3.2: Kaplamalı ve katkılı numunelere ait maksimum uzama (%), gerilme (N/mm ²) ve young modülü (GPa) değerleri.....	63
Çizelge 3.3: Katkılı ve kaplamalı numunelere ait temas açısı değerleri.....	66
Çizelge 3.4: Nanolifli yapıların içerdiği lif sayıları.....	77
Çizelge 3.5: Nanolifli yapıların içerdiği %boşluk miktarları	77
Çizelge 3.6: Nanolifli yapıların birim hacim başına ve birim alan başına kütle değerleri	78
Çizelge 3.7: Nanolifli yapıların yüzey alanı ve birim yüzey alanı başına kütle hesaplamalarının sonuçları.....	79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: ZnO kristalinin yapısı ve piezoelektrik mekanizmanın işleyişi [5].....	2
Şekil 1.2: CVD metodunun ve cihazının şematik gösterimi [7].....	2
Şekil 1.3: ICP ile nanotel biriktirme metodunun işleyiş mekanizması [8].....	2
Şekil 1.4: Elektriksel polarlama ile β -faz PVDF oluşumu [10].....	3
Şekil 1.5: Temas mekanizmasına göre triboelektrik nanojeneratörlerin sınıflandırılması [14].....	4
Şekil 1.6: Piroelektrik etki ile enerji geri dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi [15].....	4
Şekil 1.7: (a) Polietilen zinciri. (b) Her C atomundan bir H atomu koparılarak π elektronlarının oluşturulması. (c) Poliasetilen molekülü [17].....	5
Şekil 1.8: Poliasetilen'in doplanması ve ortaya çıkan solitonlar [19].....	5
Şekil 1.9: Polianilin'in Emeraldin, perginranilin ve lökoemeraldin formları [21].....	6
Şekil 1.10: Grafitin mekanik olarak katmanlarına ayrılması ve grafen levhaların eldesi [28].....	7
Şekil 1.11: Grafitten yola çıkarak grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit üretilmesi [29].....	8
Şekil 1.12: Hidrate ve dehidrate grafit oksit'in yapısal modelleri [31].....	8
Şekil 1.13: (1)Hummers metodu, modifiye Hummers metodu ve geliştirilmiş Hummers metodu; (2) Potasyum ferrat ile grafitten tek tabakalı grafen oksit sentezi [34].....	9
Şekil 1.14: Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit [37].....	10
Şekil 1.15: Dikey ve yatay tasarlanmış elektroüretim mekanizmaları [38].....	11
Şekil 1.16: Hibrit piezoelektrik nanomalzeme ile piezoelektrik nanojeneratörün üretim şeması [43].....	12
Şekil 1.17: PET Yüzeyinde büyütülmüş ZnO-Grafen hibrit yapı [44].....	13
Şekil 1.18: Üretilen nanojeneratörün piezoelektrik ölçüm sonuçları [44].....	13
Şekil 1.19: Üretilen nanojeneratörlerin çıkış voltajlarının grafen konsantrasyonu ile değişimi [45].....	14
Şekil 1.20: PET üzerinde (Mavi Grafikler) ve sünger üzerinde (Turuncu grafikler) alınan piezoelektrik ölçüm sonuçları [46].....	14
Şekil 1.21: Farklı konsantrasyonlarda katkılanmış nanojeneratörlerin piezoelektrik ölçümleri [48].....	15
Şekil 1.22: Nanojeneratörlerin, NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonraki piezoelektrik ölçümleri [48].....	15
Şekil 1.23: Katkılı (mavi grafikler) ve katkısız (kırmızı grafikler) nanoliflerin (a) FT-IR spektrumları (b) Piezoelektrik ölçüm sonuçları [49].....	16
Şekil 1.24: CAS ve CAS/Grafen katkılı nanojeneratörlerin piezoelektrik çıkış voltajları [50].....	17

Şekil 1.25: Nanogeneratörün (a) Rüzgar etkisi ile ürettiği elektriksel sinyaller; (b) cihazın hava akımına maruz bırakıldığı düzenek; (c) farklı müzik enstrümanları kullanılarak gözlenen piezoelektrik sinyalleri [50].....	17
Şekil 1.26: Nanogeneratörün piezoelektrik katmanının üretilmesi [51].....	17
Şekil 1.27: Piezoelektrik/Plazmonik nanogeneratörün aydınlık ve karanlık ortamlardaki piezoelektrik çıkış voltaj değerleri [51].....	18
Şekil 1.28: Suyun kinetik enerjisinin farklı yüzeylerdeki enerji dönüşüm miktarları [52].....	18
Şekil 1.29: PVDF nanogeneratörün farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisinin akışıyla ürettiği çıkış voltaj sinyalleri [52]	18
Şekil 1.30: (a) Polarlanmamış PVDF-TrFE; (b) Polarlanmamış PVDF-TrFE/GO nanogeneratör ve (c) Polarlanmış PVDF-TrFE nanogeneratörler için piezoelektrik voltaj çıkışları [53]	19
Şekil 1.31: Grafen elektrotlu P (VDF-TrFE) nanogeneratörün üretim aşamaları [54]	20
Şekil 1.32: Nanogeneratörün (a) Düzenli mekanik etki uygulandığındaki piezoelektrik performansı; (b) düzensiz mekanik etki uygulandığındaki piezoelektrik performansı; (c) Farklı gerilmelerdeki piezoelektrik voltaj çıkış değerleri [54].....	20
Şekil 1.33: GO ilaveli ve sadece PVDF-TrFE nanogeneratörlerin (a) Uçtan uca ve (b) Yüzeyden yüzeye kontak alınarak ölçülen piezoelektrik çıkış voltaj değerleri [55].....	21
Şekil 1.34: Nanogeneratörlerde GO katkısının piezoelektrik performansa etkisi [56]	21
Şekil 1.35: HELLO ve BYE kelimelerini telaffuz eden kadın (kırmızı) ve erkek (mavi) seslerinin piezoelektrik nanogeneratör yardımıyla karakterizasyonu [56]	22
Şekil 1.36: Grafen elektrotlu piezoelektrik nanogeneratörlerin üretiminin şematik gösterimi [57]	22
Şekil 1.37: Cihazın (a) ve (c) test mekanizması ve (b) lazer aydınlatma etkisi ile oluşturduğu akım sinyalleri [58]	23
Şekil 1.38: Piezoelektrik nanopartikül takviyeli nanogeneratörlerin üretim şeması [59].....	23
Şekil 1.39: SU-8 içerisinde (a)ZnO katkılı nanogeneratörlerin ve (b) BaTiO ₃ katkılı nanogeneratörlerin piezoelektrik voltaj çıkışları [59].....	24
Şekil 1.40: Grafen katkısı yapılmış nanogeneratörlerin piezoelektrik ölçümlerine ait grafikler [59]	24
Şekil 1.41: Farklı katkı miktarlarında hazırlanan nanogeneratörlerin (a) çıkış voltaj değerleri; (b) çıkış akım değerleri [61]	25
Şekil 1.42: rGO katkılı ZnO/PU nanogeneratörün üretim aşamaları [62].....	26
Şekil 1.43: Piezo-ayraç katmanın piezoelektrik çıkış voltaj sonuçları [63]	27
Şekil 1.44: Üretilen kendini şarj edebilir kapasitörün şarj/deşarj eğrisi [63]	27
Şekil 1.45: (a) Grafen elektrotlu nanogeneratörün ve (b) Metal elektrotlu nanogeneratörün maruz kaldığı çekme ile frekanslarının (mavi noktalar) ve çıkış voltajlarının (kırmızı noktalar) değişimi [64]	27
Şekil 1.46: Katkısız, Cd katkılı ve Al katkılı nanogeneratörlerin çıkış voltaj/akım sinyalleri [65]	28
Şekil 1.47: PEDOT-co-PANI yüzeyde büyütülmüş ZnO nanotellerin SEM görüntüsü [66].....	29
Şekil 1.48: ZnS katkılı piezoelektrik nanogeneratörün üretim aşamaları [67].....	29

Şekil 1.49: Üretilen nanojeneratörlerin çıkış voltaj değerleri [67]	30
Şekil 1.50: Farklı elektronik cihazların piezoelektrik nanojeneratör ile çalıştırılması [67]	30
Şekil 1.51: PANI/PVDF-TrFE nanojeneratörün üretimi ve görselleri [68]	31
Şekil 1.52: Piezoelektrik nanojeneratörün çıkış voltaj ve akım değerleri [68]	31
Şekil 2.1: Katkısız nanolifin rGO kaplanması işlemini gösteren bir fotoğraf	36
Şekil 2.2: Nanoliflerin elektrik alanda polarlanmasının gösterimi	38
Şekil 2.3: Alüminyum elektrotlu PDMS filmlerin görüntüsü	39
Şekil 2.4: Nanojeneratörün şematik gösterimi	39
Şekil 2.5: Nanojeneratörün periyodik olarak bükülmesini sağlayan test mekanizmasının görüntüleri	40
Şekil 3.1: PVDF'de β faz oluşumunu gösteren FT-IR Spektrumları	44
Şekil 3.2: a)PANI, b)rGO ve c)rPANIGO kaplı PVDF nanoliflere ait FT-IR spektrumları	45
Şekil 3.3: a) rGO katkılı ve b) rPANIGO katkılı PVDF nanoliflere ait FT-IR spektrumları	46
Şekil 3.4: Saf PVDF nanolife ait piezoelektrik çıkış voltaj sinyalleri	47
Şekil 3.5: PANI kaplı nanoliflere ait voltaj çıkış sinyalleri	48
Şekil 3.6: rGO kaplanmış PVDF nanoliflere ait voltaj çıkış sinyalleri	48
Şekil 3.7: rPANIGO kaplanmış nanoliflere ait voltaj çıkış sinyalleri	49
Şekil 3.8: rGO katkılı nanoliflere ait çıkış voltaj sinyalleri	50
Şekil 3.9: rPANIGO katkılı nanoliflere ait çıkış voltaj sinyalleri	50
Şekil 3.10: rPANIGO katkılı nanoliflere ait çıkış voltaj sinyalleri	51
Şekil 3.11: PANI kaplı nanoliflere ait absorbands spektrumu	53
Şekil 3.12: rGO kaplı nanoliflere ait absorbands spektrumu	53
Şekil 3.13: rPANIGO kaplı nanoliflere ait absorbands spektrumu	54
Şekil 3.14: rGO, rPANIGO ve PANI kaplı nanoliflerin 2,25mg'lik numunlerine ait absorbands spektrumları	54
Şekil 3.15: rGO katkılı nanoliflere ait absorbands spektrumu	55
Şekil 3.16: rPANIGO katkılı nanoliflere ait absorbands spektrumu	55
Şekil 3.17: rGO kaplamalı PVDF nanoliflerin termogramları	56
Şekil 3.18: rPANIGO kaplamalı PVDF nanoliflerin termogramları	57
Şekil 3.19: PANI kaplamalı PVDF nanoliflerin termogramları	57
Şekil 3.20: rGO katkılı PVDF nanoliflerin termogramları	58
Şekil 3.21: rPANIGO katkılı PVDF nanoliflerin termogramları	58
Şekil 3.22: rGO kaplı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri	59
Şekil 3.23: PANI kaplı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri	60
Şekil 3.24: rPANIGO kaplı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri	60
Şekil 3.25: rGO, rPANIGO ve PANI kaplı nanoliflere ait ortalama uzama(%), ortalama gerilme(N/mm^2) ve ortalama young modülü(GPa) değerlerini gösteren grafikler	61
Şekil 3.26: rGO katkılı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri	62
Şekil 3.27: rPANIGO katkılı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri	62
Şekil 3.28: rGO ve rPANIGO katkılı nanoliflere ait ortalama uzama(%), ortalama gerilme(N/mm^2) ve ortalama young modülü(GPa) değerlerini gösteren grafikler	63
Şekil 3.29: a) rGO kaplı PVDF nanoliflere ait, b) PANI kaplı PVDF nanoliflere ait ve c) rPANIGO nanoliflere ait temas açısı testlerinin sonuçları	65
Şekil 3.30: a) rGO katkılı ve b) rPANIGO katkılı PVDF nanoliflere ait temas açısı testi sonuçları	66

Şekil 3.31: Yüzey başına a) 0,75 mg, b) 1,25 mg, c) 1,75 mg ve d) 2,25 mg rPANIGO kaplanmış PVDF nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri.....	67
Şekil 3.32: Yüzey başına a) 0,75 mg, b) 1,25 mg, c) 1,75 mg ve d) 2,25 mg rPANIGO kaplanmış PVDF nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri.....	67
Şekil 3.33: Yüzey başına a) 0,75 mg, b) 1,25 mg, c) 1,75 mg ve d) 2,25 mg rPANIGO kaplanmış PVDF nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri.....	68
Şekil 3.34: a) Katkısız, b) %0,1 rGO, c) %0,5 rGO ve d) %1,0 rGO katkılı PVDF nanolifler	68
Şekil 3.35: a) Katkısız, b)%0,1 rPANIGO, c) %0,5 rPANIGO ve d)%1,0 rPANIGO katkılı PVDF nanolifler.....	69
Şekil 3.36: Katkısız nanolifli yapıya ait 7,5 kx büyütmeden alınan SEM görüntüleri	69
Şekil 3.37: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 7,5 kx büyütmeden %0,1 rGO katkılı, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden %0,5 rGO katkılı ve e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden %1,0 rGO katkılı PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri.....	70
Şekil 3.38: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 7,5 kx büyütmeden %0,1 rPANIGO katkılı, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden %0,5 rPANIGO katkılı ve e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden %1,0 rPANIGO katkılı PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri	70
Şekil 3.39: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 0,75 mg PANI kaplı, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,25 mg PANI kaplı, e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,75 mg PANI kaplı ve g) 1,0 kx büyütmeden ve h) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 2,25 mg PANI kaplı PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri	71
Şekil 3.40: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 0,75 mg rPANIGO kaplı, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,25 mg rPANIGO kaplı, e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,75 mg rPANIGO kaplı ve g) 1,0 kx büyütmeden ve h) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri.....	72
Şekil 3.41: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 15,0 kx büyütmeden yüzey başına 0,75 mg rGO kaplı, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,25 mg rGO kaplı, e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,75 mg rGO kaplı ve g) 1,0 kx büyütmeden ve h) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 2,25 mg rGO kaplı PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri.....	72
Şekil 3.42: Katkısız PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafiği.....	73
Şekil 3.43: a) % 0,1, b) %0,5 ve c) % 1,0 rGO katkılı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri.....	73
Şekil 3.44: a) % 0,1, b) %0,5 ve c) % 1,0 rPANIGO katkılı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri.....	74
Şekil 3.45: a) 0,75 mg PANI, b) 1,25 mg PANI, c) 1,75 PANI ve d) 2,25 mg PANI kaplı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri	75
Şekil 3.46: a) 0,75 mg rGO, b) 1,25 mg rGO, c) 1,75 rGO ve d) 2,25 mg rGO kaplı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri	76
Şekil 3.47: a) 0,75 mg rPANIGO, b) 1,25 mg rPANIGO, c) 1,75 rPANIGO ve d) 2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri	76

İLETKEN POLİMER VE GRAFEN OKSİTLE FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ NANOLİF TABANLI PİEZOELEKTRİK NANOJENERATÖRLER

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, kendi enerjisini üreten sistemler ve sensör teknolojilerinde kullanılabilecek, indirgenmiş grafen oksit (rGO), polianilin (PANI) ve polianilin ile fonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (rPANIGO) içeren polivinildenflorür (PVDF) piezoelektrik nanojeneratörler geliştirilmiştir. Çalışmanın birinci bölümünde, iletken malzemeler, piezoelektrik nanolifli malzeme içerisine katkılanmıştır. İkinci bölümde ise, iletken malzemeler nanolifli malzeme üzerine püskürtme yoluyla kaplanmıştır. Üretilen bu malzemelerin öncelikle piezoelektrik performansları ölçülmüştür. Ayrıca, numuneler üzerinde Fourier Transfer-İnfrared Spektrofotometrik (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA), mekanik test, temas açısı testi ve UV-görünür bölge (UV-VIS) spektrofotometrik analizler gerçekleştirilmiştir.

Piezoelektrik nanojeneratörde, esnek elektrot elde edilebilmesi için; indirgenmiş grafen oksit, geliştirilmiş Hummers metodu ile grafitten yola çıkılarak ve laboratuvar koşullarında sentezlenmiş; yerinde polimerizasyon yöntemiyle, anilin polimerize edilerek polianilin üretilmiş ve aynı metot ile anilin, grafen oksit varlığında sentezlenip indirgenerek hibrit organik iletken malzeme üretilmiştir. Bu malzemeler ayrı ayrı etil alkol içerisinde dispers edilmiş ve dispersiyonun konsantrasyonu belirlenmiştir. Piezoelektrik katman olarak, elektroüretim cihazında, PVDF nanolifli yapı, üretilmiş, iletken malzemeler, belirlenen miktarlarda nanolif içerisine entegre edilmiş veya nanolif yüzeyine püskürtülmüşlerdir. Numunelerin kurutulmasının ardından ise elektrik alanda polarlanmışlar ve piezoelektrik ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Üretilen nanolifli yapılarda, FT-IR analizi yardımı ile β ve γ kristalin faz tayin edilmiştir. Toz haldeki PVDF'de β ve γ kristalin faz pikleri gözlenmezken elektroüretim aşamasında polimerin piezoelektrik β ve γ kristalin faza geçtiği tespit edilmiştir. Ayrıca kaplama veya katkılama işlemlerinin FT-IR spektrumlarını etkilediği, fakat aslında kristalin fazlar arası geçişte rol oynamadığı saptanmıştır.

Ölçümler sonucunda, kaplamalı nanojeneratörlerin kaplama kalınlığı arttıkça, çıkış voltajının düştüğü, katkılı numunelerde ise katkı miktarı arttıkça çıkış voltajının yükseldiği saptanmıştır. Bunun yanı sıra, kaplama metodunun katkılama metoduna göre sinyal yoğunluğu bakımından yetersiz kaldığı belirlenmiştir. Fakat katkılama ve kaplama işlemlerinin her ikisinin de katkısız PVDF nanolif ile oluşturulan nanojeneratörden daha yüksek çıkış voltajı verdiği gözlenmiştir. Hibrit malzeme ile kaplı nanoliflerden oluşan nanojeneratör, 10,6 V çıkış voltajı üretmiştir. Bu değer, hem katkılı hem de diğer kaplamalı numunelerin ürettiği değerlerden yüksektir. Burada grafen ve polianilin arasında sinerjik bir etkinin oluştuğu görülmüştür. Tez çalışması kapsamında üretilen nanojeneratörler, ileride kendi enerjisini üreten sistemlerde, sensör teknolojilerinde ve atık enerji geri dönüşüm sistemlerinde kullanılabileceklerdir.

Anahtar kelimeler: Piezoelektrik, nanojeneratör, grafen, polianilin, elektroretim, poliviniliden florür.



CONDUCTIVE POLYMER AND GRAPHENE OXIDE FUNCTIONALIZED NANOFIBER BASED PIEZOELECTRIC NANOGENERATORS

SUMMARY

Within the scope of this thesis, polyvinylchloride (PVDF) piezoelectric nanogenerators have been developed ,which can be used in their own energy generating systems and sensor technologies, containing reduced graphene oxide (rGO), polyaniline (PANI) and polyaniline functionalized reduced graphene oxide (rPANIGO). In the first part of the study, the conductive materials are doped into the piezoelectric nanofiber material. In the second part, the conductive materials were coated by spraying onto the nanofiber material. Piezoelectric performance of the materials was primarily measured. In addition, Fourier Transfer-Infrared Spectrophotometric (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), mechanical test, contact angle test and UV-visible region (UV-VIS) spectrophotometric analysis were performed.

In order to obtain flexible electrodes on nanogenerators, reduced graphene oxide(rGO) was synthesized by improved Hummers method; polyaniline(PANI) was synthesized by in-situ polymerization of aniline; polyaniline functionalized reduced graphene oxide(rPANIGO) was produced by in situ polymerization of aniline presence of graphene oxide. These materials were dispersed separately in ethyl alcohol and the concentration of the dispersion was determined. PDVF nanofibers were produced in electrospinning machine as piezoelectric layer, decided amounts of organic conductive material was integrated into or sprayed onto the nanofibers. When the samples were dried, they were polarized under electrical field and piezoelectric tests were performed.

β and γ crystalline phases of PVDF were observed in FT-IR analysis of produced nanofibers. β and γ crystalline phase peaks were not observed on PVDF powder form and it was determined that the polymer passed to piezoelectric β and γ crystalline phase in the electrospinning stage. In addition, it was determined that coating or doping processes affected the FT-IR spectra but did not play a role in the transition between the crystalline phases.

As a result of piezoelectric measurements, output voltage decreased with incrementation of coat thickness while incrementation of doping amount was increasing the voltage. In addition, it was determined that the coating method was lacking in terms of signal intensity according to the doping method. Despite all these, both coating and doping processes provided higher output voltages than pure PVDF nanofiber's. The nanogenerator, which is consist of hybrid conductive coated PVDF nanofiber, yielded too high output voltage of 10,6 V, compared to other coated nanogenerators. A synergistic effect was observed between graphene and polyaniline. The nanogenerators, which are produced in thesis, will be able to used in

self-powered systems, sensor technologies and waste energy recycling systems in the future.

Keywords: Piezoelectric, nanogenerator, graphene, polyaniline, electrospinning, Polyvinylidene fluoride.



1. GİRİŞ

Nanojeneratörler, atıl durumdaki mekanik veya termal (radyatif) enerjiyi, fiziksel etkileşimlerle elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Hem doğada hem şehir hayatında atık mekanik enerjiye diğer enerji türlerine kıyasla daha sık ulaşılabilmektedir. Suyun yüksek debide aktığı bir akarsu yatağı, rüzgârın salladığı ağaç dalları, üzerinden araçların geçtiği bir köprü, yürüyen bir insanın eklem hareketleri ve zemine periyodik olarak uyguladığı basınç aslında birer atık mekanik enerji kaynağıdır[1]. Rüzgar enerjisi, hidrolik enerji gibi büyük miktarlarda mekanik enerji sağlanabilen sistemler aracılığıyla uzun yıllardır enerji dönüşüm işlemi yapılmaktadır. Son yıllarda daha küçük miktarlarda atık enerjinin dönüşümü ve kullanıma sunulmasını sağlayan nanojeneratörlere yönelik araştırmalar öne çıkmaya başlamıştır.

1.1 Nanojeneratörler

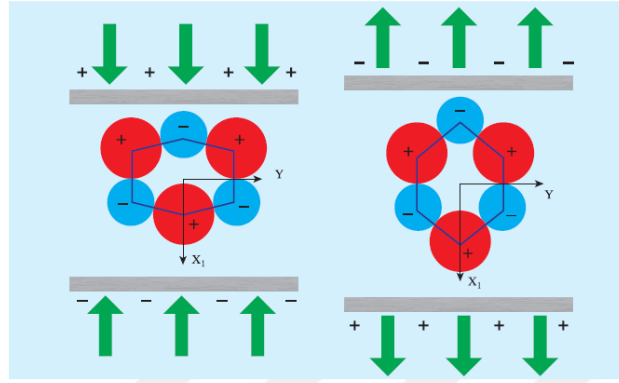
Nanojeneratörler mekanik ve termal enerjinin geri dönüşümünü sağlayarak kendi enerjisini üreten sistemlerde kullanılabilen cihazlardır. Bu mantıkla sensör, trafik ışığı veya sokak aydınlatmaları için sistemler üretilebilmektedir. Ayrıca tüm dünya için güncel bir sorun olan telefon şarj etmek amacıyla insan yürüyüşüyle elektrik üreten sistemler de piyasaya sürülmüştür [1].

Nanojeneratörler, mekanik enerji dönüşümünü basınç (piezoelektrik) etkisi [2] ile ve statik elektriklenme (triboelektrik) mekanizması [3] ile gerçekleştirebilmektedir. Nanojeneratörlerde termal enerjinin geri dönüşümü ise sıcaklık farkından faydalanarak (piroelektrik etki) ile gerçekleştirilmektedir [4].

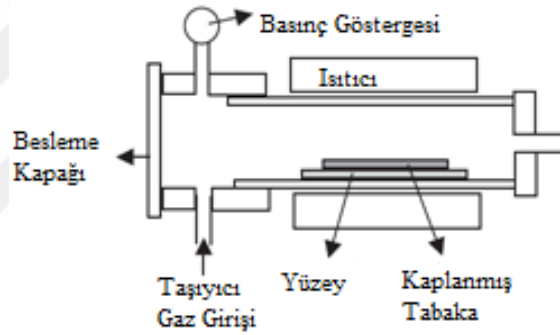
1.1.1 Piezoelektrik Nanojeneratörler

Piezoelektrik etki, mekanik olarak müdahaleye maruz kalan bir malzemenin elektriksel bir potansiyel fark ortaya çıkarmasıdır. Bu mekanizma ile ortaya çıkan potansiyel farkın kaynağı ise malzemedeki moleküler paketlemenin bir simetri merkezine sahip olmamasıdır (Şekil 1.1) [5]. Bu amaçla kullanılan ilk piezoelektrik

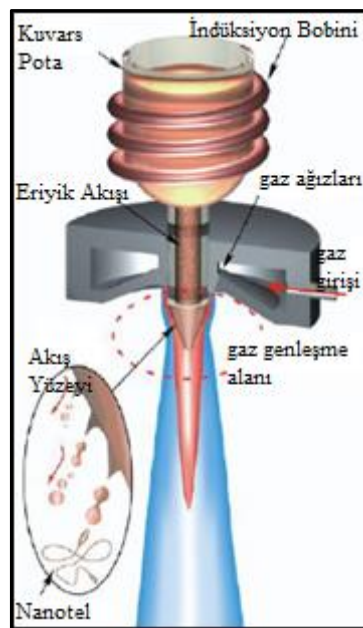
malzemeler, moleküler simetri merkezi olmayan metal oksit kristalleridirler. İnorganik piezoelektrik malzemeler kimyasal buhar biriktirme (CVD), indükdf eşleşmiş plazma (ICP) veya hidrotermal metotla belirlenen yüzeyde nanotel formunda üretilir (Şekil 1.2 ve Şekil 1.3) ve cihazlarda piezoelektrik tabaka olarak kullanılırlar [6,7,8].



Şekil 1.1: ZnO kristalinin yapısı ve piezoelektrik mekanizmanın işleyişi [5]

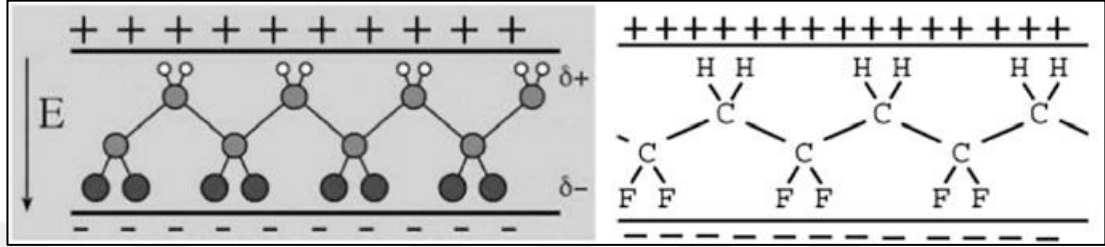


Şekil 1.2: CVD metodunun ve cihazının şematik gösterimi [7]



Şekil 1.3: ICP ile nanotel biriktirme metodunun işleyiş mekanizması [8]

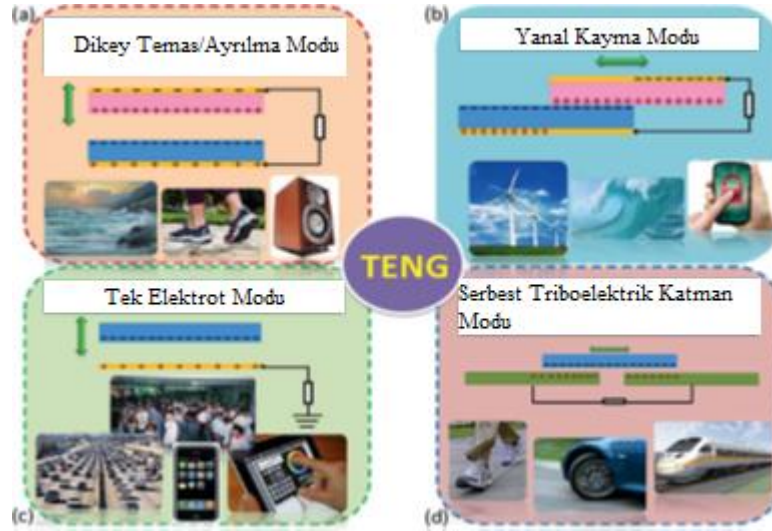
Son yıllarda bazı polimerlerin yüksek elektrik alanda polarize edilmesi ile yeni nesil piezoelektrik malzemeler ortaya çıkmıştır. Yüksek elektrik alana maruz kalan polimer zincirindeki yan gruplar, elektriksel karakterlerine göre pozitif veya negatif kutupta toplanarak β faz molekülü meydana getirirler (Şekil 1.4). β faza geçmiş makromolekül, mekanik bir etkiye maruz kaldığında zincirin farklı yüzlerinde farklı yük yoğunlukları meydana gelmektedir. Bu iki yüzey arası devre harici olarak tamamlandığında ise potansiyel fark gözlenmektedir [9].



Şekil 1.4: Elektriksel polarlama ile β -faz PVDF oluşumu [10]

1.1.2 Triboelektrik Nanogeneratörler

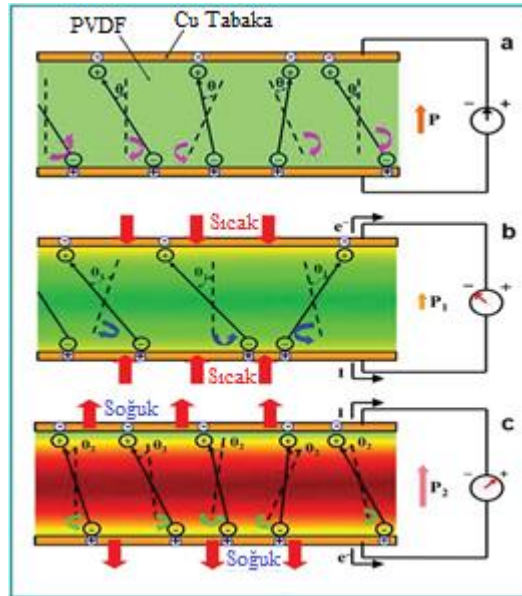
Triboelektrik etki, maddelerin temas yoluyla statik elektrik ile yüklenmesi prensibine dayanmaktadır. Bu prensipte iki farklı kimyasal türden oluşmuş materyal birbirine temas ettiğinde elektronegativitesi yüksek olan tür, diğer materyalin elektronlarının bir kısmını kendi üzerine yükleyecektir. Temas kesildiğinde elektropozitif tür elektron eksikliğinden dolayı kısmen pozitif, elektronegatif tür kısmen negatif yüklü olacaktır. Bu iki malzemenin bir elektrik devresi oluşturacak şekilde birbirine bağlanması ile oluşan potansiyel fark bir akım oluşturur [11]. Triboelektrik nanogeneratörlerin performansına etki eden iki önemli faktör bulunmaktadır; dielektrik malzemelerin temas yüzey alanları ve yük taşıyıcı karakterleri arasındaki fark [12,13]. Bunun yanı sıra triboelektrik nanogeneratörler, dielektrik yüzeylerin temas mekanizmalarına göre (Şekil 1.5) 4'e ayrılmaktadır [14]: dikey temas/ayrılma mekanizması, yanal kayma mekanizması, tek elektrotlu mekanizma veserbest triboelektrik katmanlı metot.



Şekil 1.5: Temas mekanizmasına göre triboelektrik nanojeneratörlerin sınıflandırılması [14]

1.1.3 Piroelektrik Nanojeneratörler

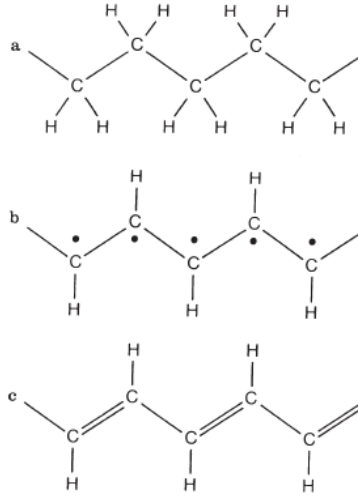
Piroelektrik özellik, belirli anizotropik katılarda elektronların polarizasyonun sıcaklık bağımlılığı olarak tanımlanır. Piroelektrik malzemelerde sıcaklık değişimi ile moleküler düzeyde net dipol momenti değişimi gözlenir. Piroelektrik nanojeneratörler yaygın olarak petrol arıtımı, çelik üretimi, cam yapımı gibi atık ısıyı olan endüstriyel işlemlerde atık ısıl enerjiyi veya doğadan elde edilen jeotermal ısı, volkanik ısı, güneş ısı gibi kaynakları kullanarak ısıl bir gradyan oluşturur (Şekil 1.6). Bu gradyan içerisinde dipol moment farkından dolayı elektriksel kutuplar meydana gelmektedir [15].



Şekil 1.6: Piroelektrik etki ile enerji geri dönüşüm mekanizmasının şematik gösterimi [15]

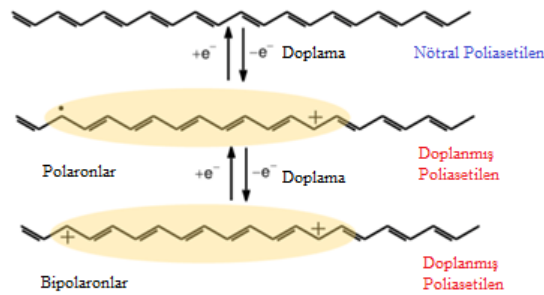
1.2 Konjuge İletken Polimerler

İletken polimerler, iletken dolgu, iyonik iletken katkı, elektron alıcı-verici içeren yük transfer polimer kompleksleri gibi metotlarla üretilebilen malzemelerdir. Fakat konjuge iletken polimerler, herhangi bir katkıya ihtiyaç duymadan elektriksel iletkenliğe sahip makro-moleküllerdirler. Polimer zincirinde yer alan üst üste çakışmış π orbitalleri, elektron transferine olanak sağlamaktadır. Bu prensip ile sentezlenen ilk makro-molekül poliasetilendir (Şekil 1.7) [16].



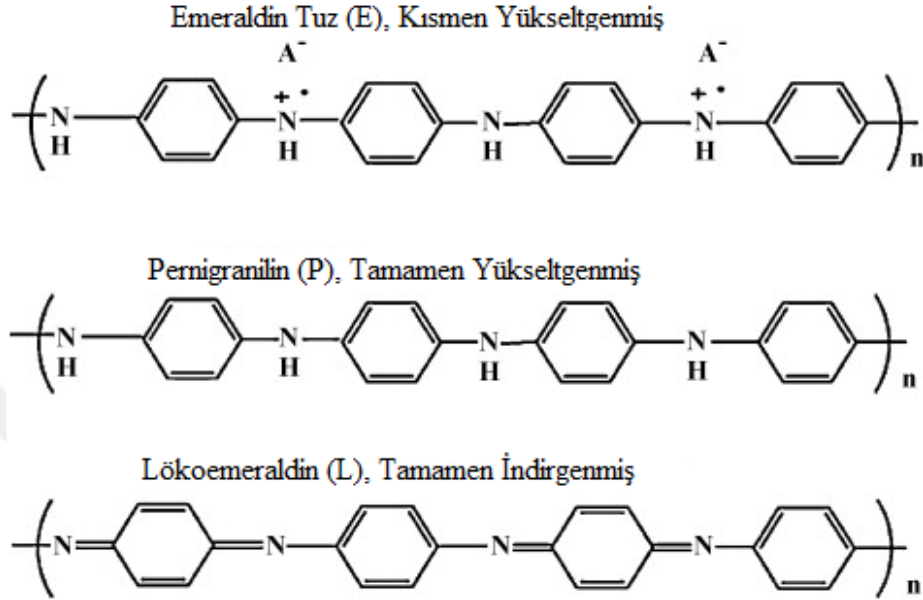
Şekil 1.7: (a) Polietilen zinciri. (b) Her C atomundan bir H atomu koparılarak π elektronlarının oluşturulması. (c) Poliasetilen molekülü [17]

Konjuge iletken polimerlerin elektrik iletiminde yeterli performansa ulaşabilmesi için son bir aşamadan daha geçmeleri gerekmektedir. Doplama prosesi, indirgeme veya yükseltgeme ile polimer zincirinden elektron koparılması veya elektron eklenmesi olayıdır (Şekil 1.8). Zincirden elektron koparılması ile elektron boşluğu doğuran elektron alıcı (akseptörü) doplama ajanlarına p-tipi dopantlar; zincire elektron vererek elektron fazlalığı ortaya çıkarak elektron verici (donörü) doplama ajanlarına n-tipi dopantlar adı verilir [18].



Şekil 1.8: Poliasetilen'in doplanması ve ortaya çıkan solitonlar [19]

Polianilin, kolay sentezlenmesi, ucuzluğu ve yüksek elektriksel iletkenliğinden dolayı en sık kullanılan konjuge iletken polimerlerdendir. Polianilin'in doplama aşamasındaki farklılıklarla üç farklı formu bulunmaktadır (Şekil 1.9). Bunlar indirgenmiş renksiz lökoemeraldin form, yarı-yükseltgenmiş yeşil emeraldin form ve yükseltgenmiş lacivert pernigranilin form [20].



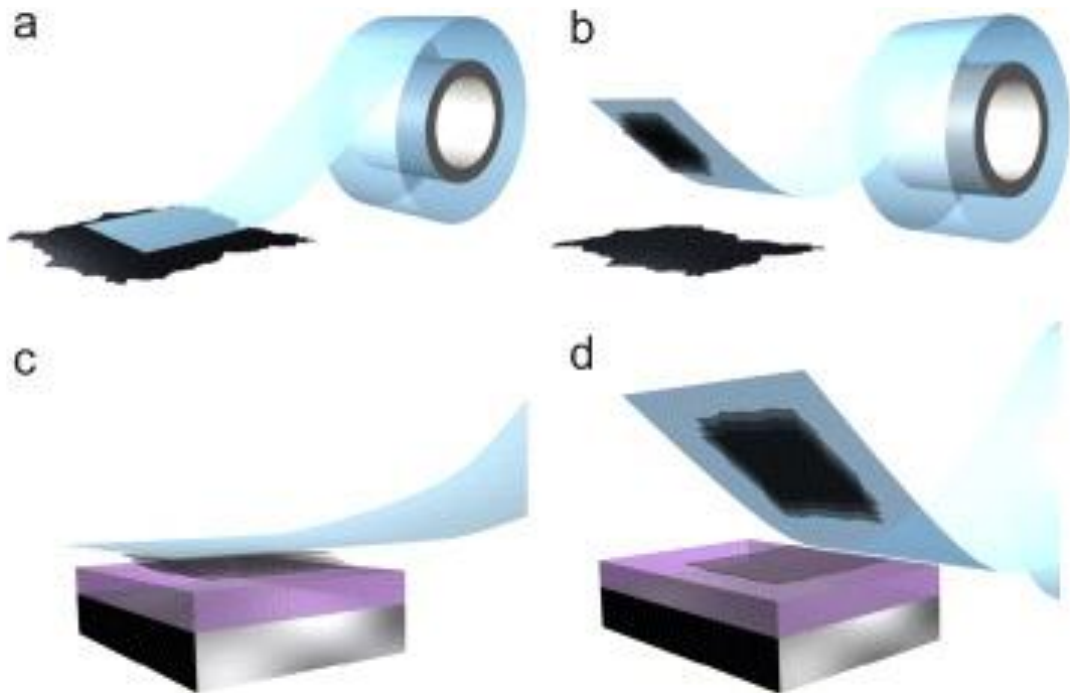
Şekil 1.9: Polianilin'in Emeraldin, pernigranilin ve lökoemeraldin formları [21]

Polianilin'in bu üç formu arasında emeraldin form, en yüksek elektrik iletkenliği sağlamaktadır. Lökoemeraldin veya pernigranilin formların halojenik asitler ile muamele edilmesi sonucu polimer zinciri halojenlenmiş olur. Halojenleme işlemi ile polimer zincirlerinin arasına yerleşen anyonlar elektriksel iletkenliği çarpıcı bir şekilde yükseltmektedir [22].

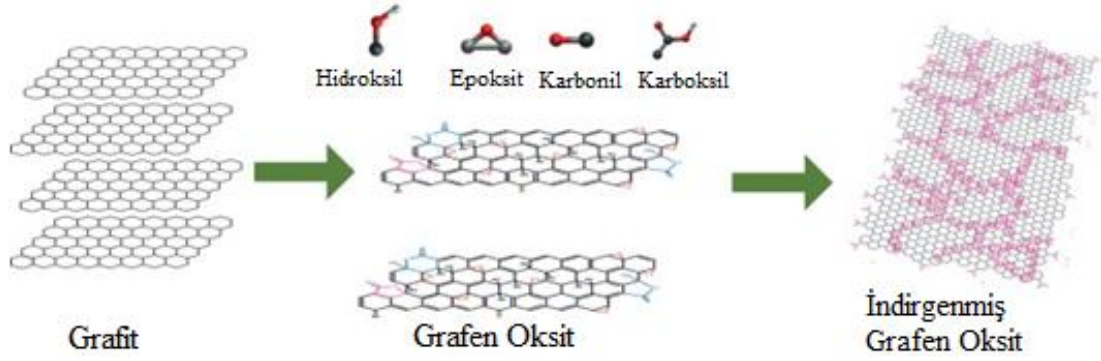
1.3 Grafen ve Türevleri

Grafen, bir atom kalınlığında, altıgen olarak dizilmiş sp^2 hibritleşmesi ile bağlı karbon atomlarının oluşturduğu yapıdır. Bir grafen levhanın kalınlığı karbon atomunun çapı kadar, levhanın boyu ise birkaç nanometre ile mikrometrelere kadar ulaşmaktadır [23]. Son dönemde üzerinde çokça çalışılan grafen, Konstantin Novoselov ve Andre Geim tarafından 2004 yılında keşfedilmiş ve Nobel Fizik Ödülü almalarını sağlamıştır. Grafen, dikkat çeken 2 boyutlu yapısının yanı sıra düşük elektriksel direnç ve ısı iletkenliği ($31\Omega/m^2$ öz direnç, 5300 W/m.K) [24], atomik seviyedeki kalınlığına nazaran gösterdiği yüksek mekanik özellikleri [25] ile de öne çıkmaktadır.

Grafen üretimi için en sık kullanılan metotlar mekanik eksfoliasyon, kimyasal buhar biriktirme (CVD), grafen oksitin indirgenmesi ve silisyum karbür (SiC) üzerinde büyütme metotlarıdır. Bunlar arasında “mükemmel grafen” mekanik eksfoliasyon veya CVD metotları ile mümkündür [26]. SiC üzerinde büyütme metodunda, SiC blok, 2000°C'e kadar ısıtılarak silisyum atomlarının serbest kalması sağlanır. Yüzeyde kalan karbon atomları ise grafeni meydana getirir. Fakat bu metotta SiC bloğun kalınlığı ile bağlantılı olarak birkaç tabakalı grafen üretilmektedir [27]. Mekanik eksfoliasyon, Novoselov ve Geim'e Nobel ödülünü kazandıran metottur (Şekil 1.10). Fiziksel etkileşimler ile birbirine tutunmuş grafen tabakaları grafiti oluşturmaktadır. Mekanik etki ile bu fiziksel kuvvetlerin kırılması ve grafen tabakalarının ayrışması işlemine mekanik eksfoliasyon adı verilmektedir. CVD metodu ise bir karbon bileşiğinin atomize edilerek taşıyıcı faz kullanılarak yüzeyde biriktirilmesi ilkesine dayanmaktadır. Fakat eksfoliasyon metodunun büyük çaplı üretime uygun olmayışı, CVD metodunun ise maliyetinin yüksek oluşu araştırmacıları yeni metotlara yönlendirmektedir. Grafen oksit indirgenmesi ile elde edilen grafen, indirgenmiş grafen oksit olarak adlandırılmaktadır. İndirgenmiş grafen oksit, “mükemmel grafen” yapılarına göre bazı kusurlara sahiptir (Şekil 1.11). Fakat metodun basitliği, ucuzluğu ve indirgenmiş grafen oksit'in “mükemmel grafen” ile benzer elementel ve elektriksel özelliklere sahip oluşundan dolayı tercih sebebi olmaktadır [26]. Bu nedenle, bu çalışmada, bu yöntem tercih edilmiştir.



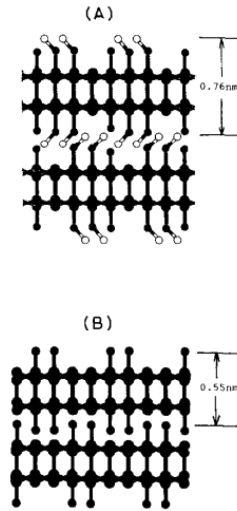
Şekil 1.10: Grafitin mekanik olarak katmanlarına ayrılması ve grafen levhaların eldesi [28]



Şekil 1.11: Grafitten yola çıkarak grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit üretilmesi [29]

1.3.1 Grafen Oksit (GO)

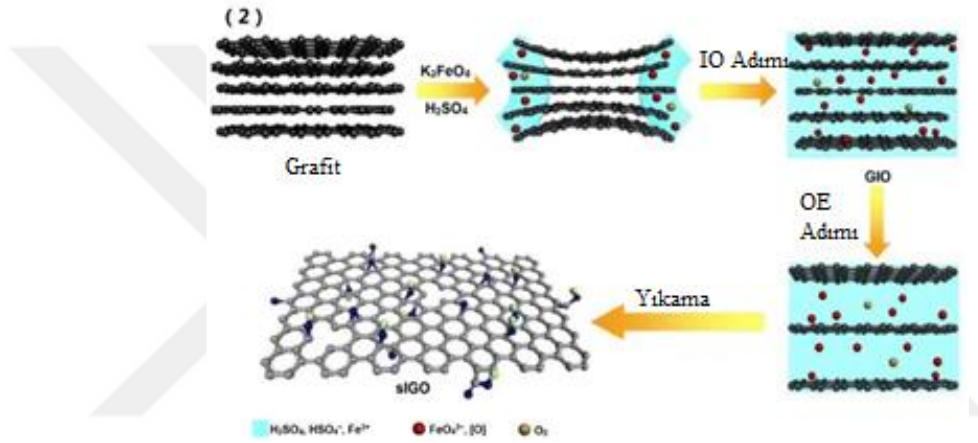
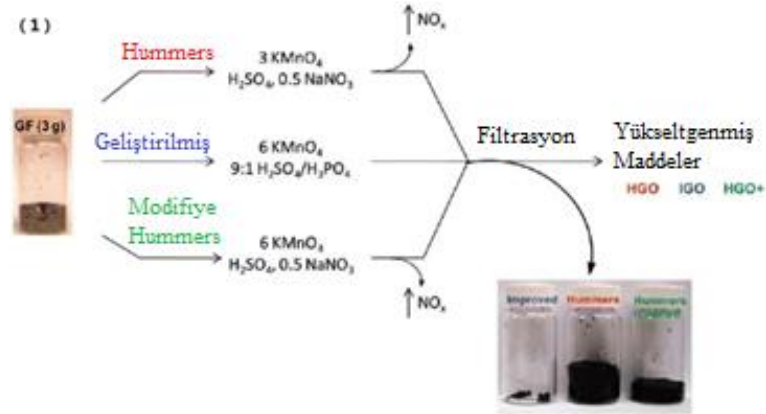
Grafen oksit, grafiti oluşturan grafen tabakalarının üzerine karboksil (-COOH), karbonil (-C=O), hidroksit (-OH) vb. oksijenli grupların bağlanması sonucu oluşan yapıya verilen addır (Şekil 1.12) [30]. Kimyasal muamele sonucu grafen tabakalarına bağlanan kimyasal gruplar arası negatif fiziksel bağlar, grafit yapısının bozulmasını ve tabaka tabaka ayrılmasını sağlamaktadır [31]. Grafitin oksitlenip grafen oksit tabakalarına dönüşmesi sonucu grafitten ve grafenden farklı olarak kahverengi-sarı renkte, suda iyi dağılan, grafitten ve grafenden daha az elektriksel iletkenliğe sahip bir malzeme elde edilmektedir.



Şekil 1.12: Hidrate ve dehidrate grafit oksit'in yapısal modelleri [31]

Grafen oksit üretimi için en sık kullanılan metod şu ana kadar Hummers metodu olmuştur. Bu metodun prensibi, kuvvetli asit etkisi ile grafen tabakaları arası çekimi zayıflatmak ve yükseltgeyici bir ajan vasıtası ile oksitli grupları grafen yüzeye bağlamaktır [32]. 1958 yılında oluşturulan Hummers metodu, zaman içerisinde optimize edilmiştir (Şekil 1.13). Hummers metodunun getirildiği en güncel noktada

havaya zehirli gaz salınımının önüne geçilmiş ve bu metoda Geliştirilmiş Hummers Metodu adı verilmiştir [33].

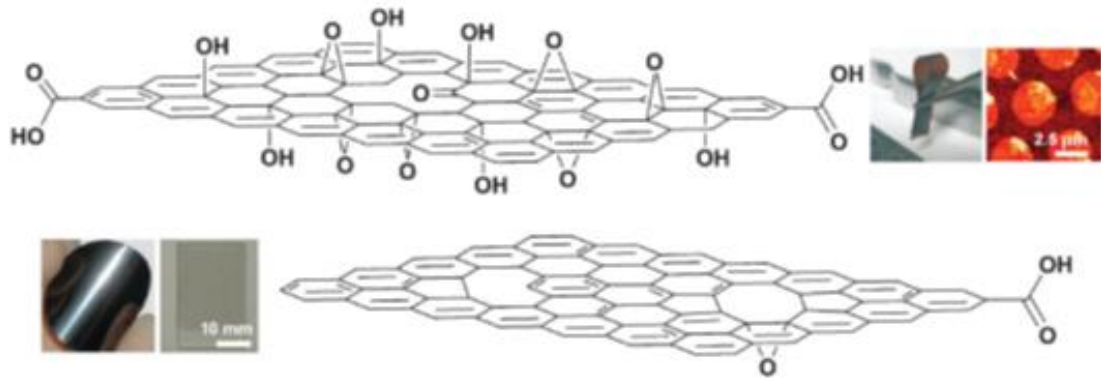


Şekil 1.13: (1)Hummers metodu, modifiye Hummers metodu ve geliştirilmiş Hummers metodu; (2) Potasyum ferrat ile grafitten tek tabakalı grafen oksit sentezi [34]

1.3.2 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)

Yüzeyinde oksijenli gruplar barındıran grafen oksit, bazı alanlarda (örn; kompozitler) oksit haliyle kullanışa elverişlidir. Fakat grafen formunda kullanılmak istendiğinde en azından yakın bir yapıya sahip olması için oksijenlerinden kurtulması gerekmektedir. Bu amaçla elde edilen grafen türevine, grafen ile aralarında çok az fark bulunmasa da ayırt edilebilmesi için indirgenmiş grafen oksit adı verilmektedir (Şekil 1.14).

Grafen oksit, birkaç farklı metot ile indirgenebilmektedir. En yüksek verimin alındığı yöntem hidrazin hidrat ($N_2H_4 \cdot H_2O$) muamelesidir. Bunun yanı sıra Sodyum bor hidrit ($NaBH_4$) ile muamele de sık kullanılmaktadır [35]. Çevreci bir yaklaşım olarak organik antioksidanlardan askorbik asit ile muamele de grafen oksitin indirgenmesini sağlamaktadır [36]. Kimyasal metot haricinde grafen oksit termal, mikrodalga, ışık ve elektriksel yöntemlerle de indirgenebilmektedir [26].



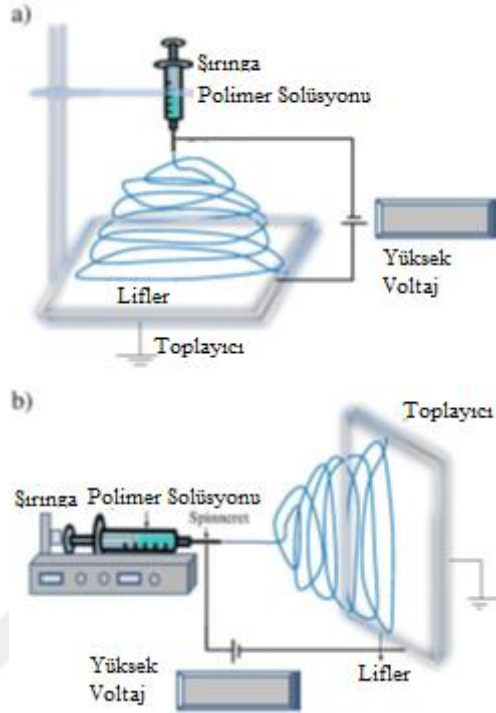
Şekil 1.14: Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit [37]

Çok yüksek karbon oranına sahip standart bir grafitten yola çıkılarak sentezlenen grafen oksit yapısında %36-40 arası oksijen ve yaklaşık %2 hidrojen bulunmaktadır [37]. Kimyasal metotlarla gerçekleştirilen indirgeme işlemiyle elde edilen indirgenmiş grafen oksitte oksijen miktarı %5 civarına, hidrojen miktarı ise %1 civarına inmektedir [35]. İndirgenmiş grafen oksit, “mükemmel grafen” ile arasındaki yüksek nitel benzerlik ve çarpıcı maliyet farkından dolayı oldukça benimsenmiş bir malzemedir.

1.4 Elektroüretim metodu ve Nanolifler

Elektroüretim (electrospinning) metodu, akışkan faza getirilmiş polimerin aralarında mesafe bulunan ve voltaj verilen iki elektrot arasında elektrik alanının uyguladığı kuvvetle yönlendirilmesi prensibine dayanmaktadır [38]. Elektroüretim metodunda, polimer, bir çözücüde çözülerek veya eritilerek akışkan faza getirilir. Ardından elektrik alan uygulanan elektrotlar arasında yönlendirilmek üzere elektrotlardan birinden diğerine doğru düzenli olarak beslenir (Şekil 1.15). Bir elektrottan diğerine yönlendirilen akışkan polimer karşı elektrota doğru koni benzeri bir şekil alır ve bu şekil “Taylor Konisi” olarak adlandırılır. Polimer, karşı elektrota ulaşana kadar oldukça incelik, çözücüsünü kaybeder veya katılaşır [39]. Bu sayede toplayıcı elektrotta çapı 1 μm 'nin altında lifler oluşturulmuş olur. Oluşan lifler, gözenekli ve filmsi bir yapı oluştururlar. Elektroüretim metodunda uygulanan voltaj, toplayıcı tipi ve çalışma parametresi (dönme hızı, solüsyon besleme hızı, sıcaklık gibi) parametreler oluşacak liflerin çapları, oryantasyonları gibi özelliklerini belirler [39].

Elektroüretim yoluyla üretilen nanolif yapılar özellikle filtrasyon işlemlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.15: Dikey ve yatay tasarlanmış elektroüretim mekanizmaları [38]

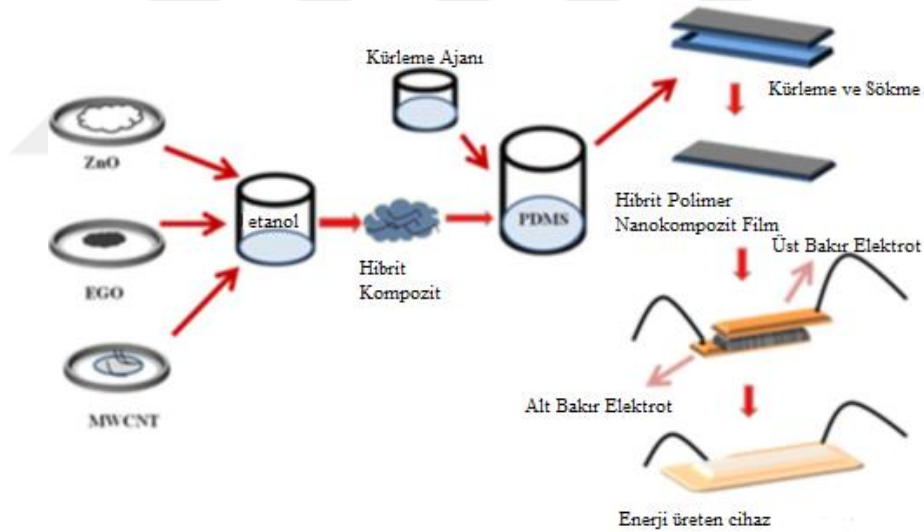
Nanolifli yapılar, polimer esaslı nanojeneratörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Örneğin PVDF ve kopolimerleri, piezoelektrik nanojeneratör çalışmalarında nanolif formunda çok sık kullanılmaktadır [40]. Elektroüretim tekniği nanojeneratör çalışmaları kapsamında üretilen nanojeneratörlere lifsi yapıdan dolayı esneklik ve gözenekli yapıdan dolayı filme nazaran daha yüksek performans sunmaktadır. Ayrıca elektroüretim sürecince piezo-polimere uygulanan elektrik alandan ve mekanik oryantasyondan dolayı piezo-polimerlere voltaj üretim karakteristiği katan β ve γ faz oluşumu tetiklenmektedir [41]. Bu sebeple piezoelektrik nanojeneratör uygulamalarında piezoelektrik polimerler film yerine nanolif formunda tercih edilirler.

1.5 Literatür Araştırması

Saravanakumar ve arkadaşları [42], kütlece eşit miktarda ZnO nanotel ve indirgenmiş grafen oksit içeren homojen bir solüsyon hazırlamış, ardından solüsyondan çözücü uzaklaştırarak kompozit toz elde etmiştir. Kompozit tozdan 0,2 g tartılarak 10 g PDMS reçineye ilave edilmiş ve homojen bir yapıya getirilmiştir. Kütleme işlemiyle piezoelektrik katman hazır hale gelmiştir. Alt ve üst elektrot

olarak PET yüzeye kaplı alüminyum folyo kullanılmıştır. Nanogeneratör, ayak tabanına yerleştirilerek 5,5 V gerilim ve 0,63 μ A akım ölçülmüştür. Üretilen alternatif akım, bir rektifiyer devre ve 100 μ F'lık bir kapasitör ile kullanılabilir forma sokularak iki farklı LCD ekranı çalıştırmayı başarmıştır. Bunun yanı sıra rektifiyerdan geçen çıkış voltajı ve akımı ise 35 V ve 4 μ A olarak ölçülmüştür.

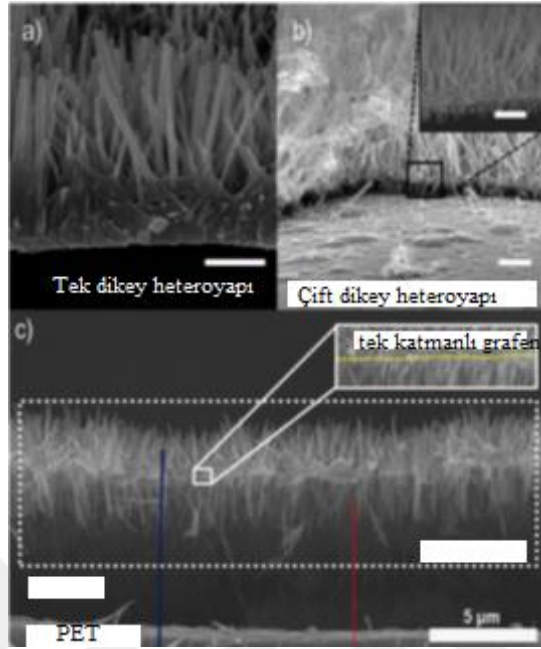
Benzer bir çalışmada ise [43] kütlece %20 ZnO nanotüp, %0,5 indirgenmiş grafen oksit ve %0,5 karbon nanotüp ile hazırlanmış hibrit toz, PDMS ile kompozit haline getirilmiş ve bakır folyo ile üst ve alt elektrotları oluşturulmuştur (Şekil 1.16). İletken dolgu, yalıtkan PDMS matris içerisinde üretilen voltajın bakır elektrotlara ulaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Tasarlanan cihazda piezoelektrik kısmı oluşturan ZnO nanotüpün yanı sıra bakır elektrotların nanokompozit filme sabitlenmemesinden dolayı triboelektrik bir etki de gözlenmiştir. Üretilen cihazdan basınç uygulanarak maksimum 8 V gerilim üretilirken evrensel titreşim aparatında 15,2 V gerilim üretilebilmiştir. Piezoelektrik-triboelektrik tabaka büyütülerek ayakkabı tabanına yerleştirilmiş ve adım atma sonucu 50 V gerilim ortaya çıkmıştır.



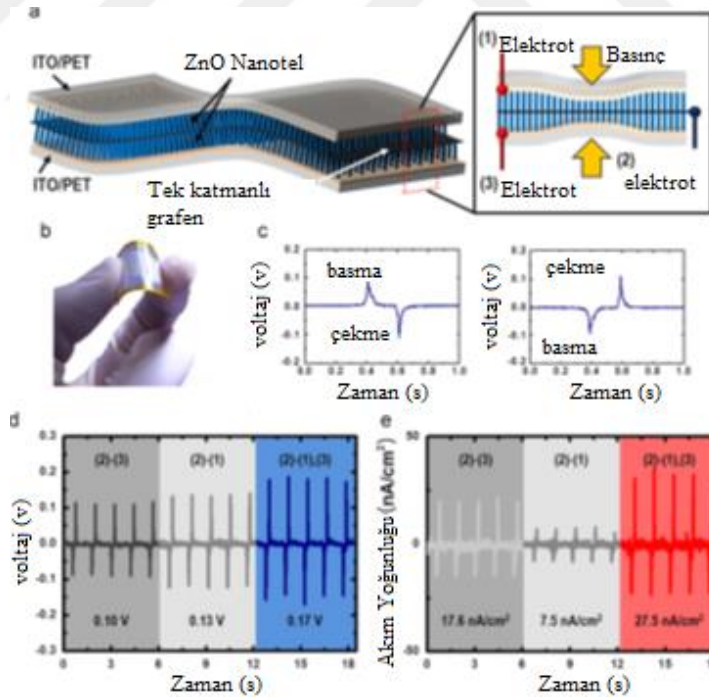
Şekil 1.16: Hibrit piezoelektrik nanomalzeme ile piezoelektrik nanogeneratörün üretim şeması [43]

Shin ve arkadaşları, grafen plaka üzerinde ZnO nanotel büyütmüşler ve bu yapıyı piezoelektrik enerji hasadı için kullanmışlardır [44]. İlk olarak PET substrat üzerine CVD metoduyla grafen kaplanmış, grafen yüzeyine tohum çözeltisi olarak $Zn(CH_3COOH)_2$ kaplanmış ve tavlantmıştır. Ardından, büyütme çözeltisinde 95 °C sıcaklıkta nanotel büyütme gerçekleşmiştir. Büyütme reaksiyon süresi uzatıldığında ise ZnO oluşumunun, grafen levha ile PET yüzey arasındaki mesafeyi artırdığı gözlenmiştir (Şekil 1.17). PET yüzeyde oluşturulan iki katlı ZnO/grafen/ZnO hetero

yapı PET yüzeyden sökülerek iki ITO kaplı PET folyo arasında yerleştirilmiş ve piezoelektrik ölçümler alınmıştır. Yapılan piezoelektrik testlerde maksimum 0,17 V gerilim ve 27,5 nA akım elde edilmiştir (Şekil 1.18).



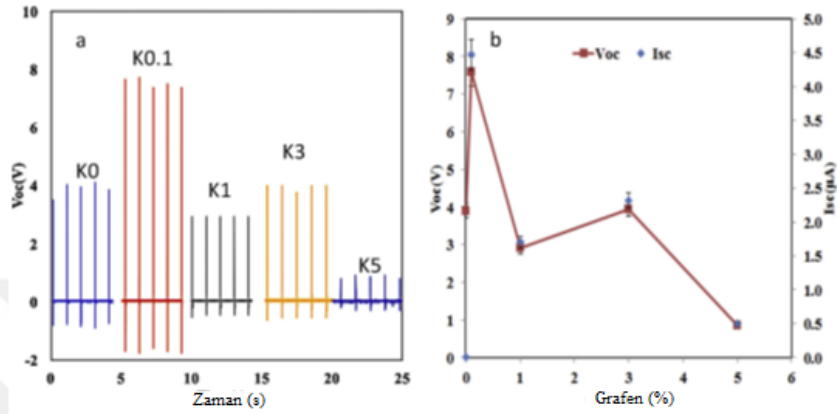
Şekil 1.17: PET Yüzeyinde büyütülmüş ZnO-Grafen hibrit yapı [44]



Şekil 1.18: Üretilen nanogeneratörün piezoelektrik ölçüm sonuçları [44]

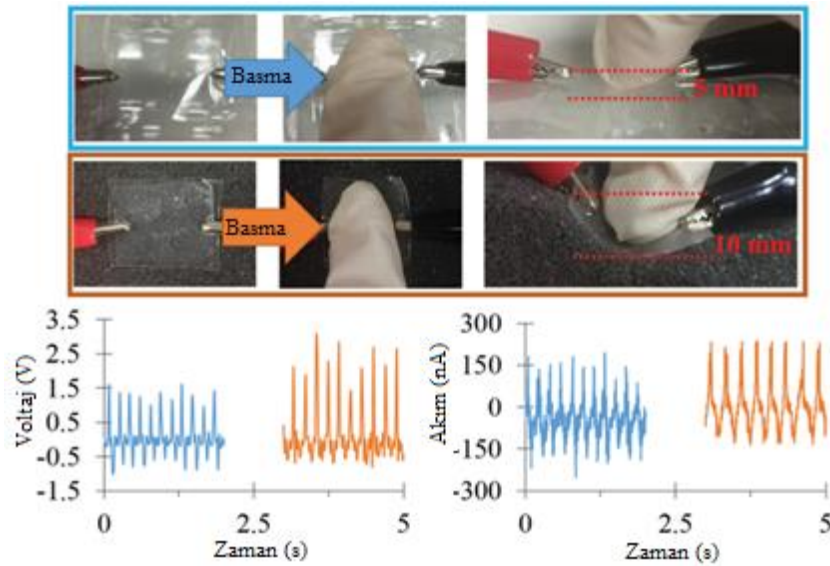
Piezoelektrik nanogeneratörler, 2006'da Z.L. Wang tarafından ortaya atıldığı tarihlerden sonra inorganik bileşikler üzerinden geliştirilmiştir [2]. Fakat inorganiklerin kırılma modülü ve kolayca şekil alamaması gibi sebeplerden dolayı farklı arayışlara girilmiştir. Piezoelektrik nanogeneratörlerde polimerlerin kullanımı

poliviniliden florür ile başlanmıştır [45]. Bu bağlamda Abdolhasani, PVDF/grafen kompozit nanolifler üretmiş ve piezoelektrik ölçümler almıştır. Kütlece %0, %0,1, %1, %3 ve %5 grafen katkılı piezoelektrik katmanlardan %0,1'lik olanı 7,9 V ve 4,5 μ A ile en yüksek performansı vermiştir (Şekil 1.19). Ayrıca nanoliflerde artan grafen konsantrasyonunun polimerin kristalinitesini ve β -faz oluşumunu azalttığı da tespit edilmiştir [45].



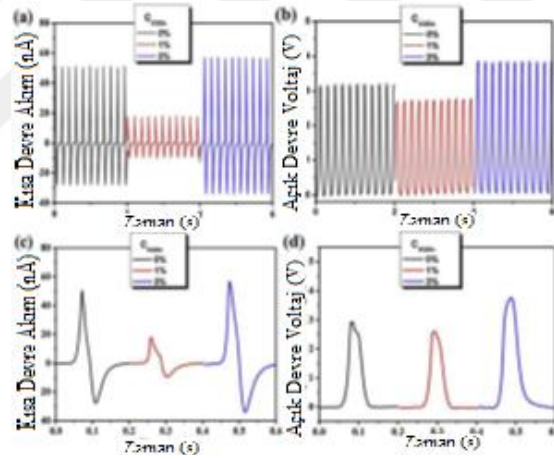
Şekil 1.19: Üretilen nanojeneratörlerin çıkış voltajlarının grafen konsantrasyonu ile değişimi [45]

Fuh ve arkadaşları [46], CVD metoduyla grafen sentezleyerek yüzdürme metoduyla PET substratlara transfer etmişlerdir. Piezoelektrik katman olarak üretilen PVDF nanolifler, yakın mesafeden üretilmiş ve bu sayede üretim esnasında polarizasyon işleminden de geçtiği öngörülmüştür. PET/grafen elektrotlar arasına alınan PVDF nanolif, PDMS reçineye daldırılıp kürlenmiştir. Üretilen nanojeneratör, bir PET şişe ve poröz köpük üzerinde konularak üzerine parmak ile basınç uygulanmıştır. Sünger üzerinde alınan ölçümlerde 2,5 V gerilim ve 250 nA akım üretmiştir (Şekil 1.20).

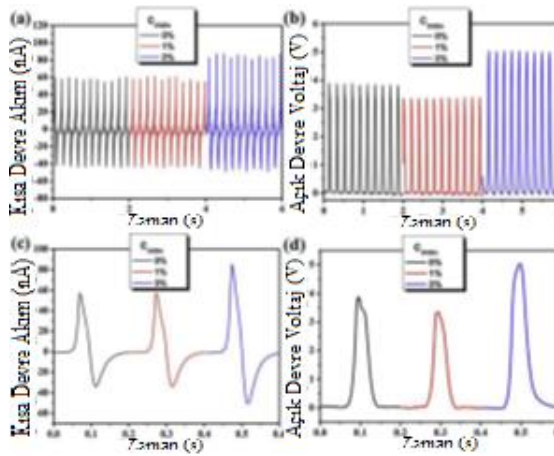


Şekil 1.20: PET üzerinde (Mavi Grafikler) ve sünger üzerinde (Turuncu grafikler) alınan piezoelektrik ölçüm sonuçları [46]

Nafion, politetrafloroetilen zincirine bağlanmış sülfonat uçlu perflorovinil eter gruplarından oluşmaktadır. Sıklıkla katalist olarak kullanılmasının yanı sıra sıradışı bir katyon iletkenidir [47]. Xu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada nafion, makro boyutta dipol oluşturmak amacı ile PVDF içerisine katılmıştır. Nafion haricinde grafen kuantum parçacıkları (GKP) da PVDF içerisine katılarak nafion öbeklerinin etrafının PVDF nanotel oluşturulması için öncü olmuştur [48]. Nafion ve PVDF oranları sabit tutulmuş, kütlece %0, %1 ve %3 GKP ilave edilmiş 3 farklı numune hazırlanmıştır. Numuneler, nafion varlığından ötürü oluşan makro-dipoller sayesinde polarlama işlemine tabi tutulmamışlardır. Piezoelektrik ölçümler sonucu %3'lük nanojeneratör maksimum performansı sergilemiştir (Şekil 1.21). Bu testin ardından numuneler 20 saat boyunca %10'luk NaCl çözeltisine daldırılmış ve kurutulduktan sonra tekrar piezoelektrik ölçümler alınmıştır. NaCl muamelesinin ardından en yüksek performans yine %3'lük nanojeneratörden alınmış, ayrıca NaCl muamelesi yapılmamış numunelere göre akım değerinde %40, voltaj değerinde %28 artış sağlanmıştır (Şekil 1.22).

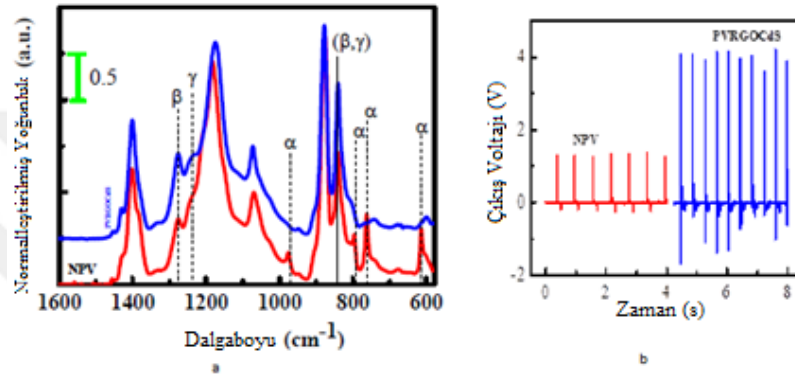


Şekil 1.21: Farklı konsantrasyonlarda katılmış nanojeneratörlerin piezoelektrik ölçümleri [48]



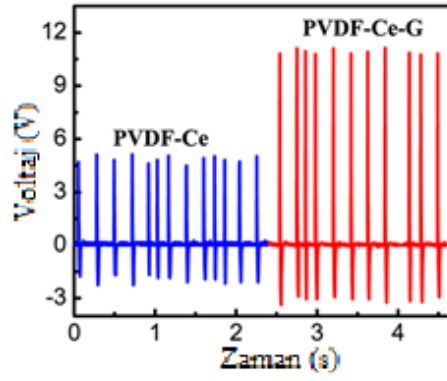
Şekil 1.22: Nanojeneratörlerin, NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonraki piezoelektrik ölçümleri [48]

Roy ve Mandal, benzer bir çalışma yaparak PVDF nanolifler üretmiştir. Fakat nanoliflere dolgu olarak kütlece %0,25 oranında CdS ile fonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (CdS/rGO) ilave ederek piezoelektrik etkin yoğunluğunu artırmayı hedeflemiştir [49]. Nanolif üretiminden sonra alınan FT-IR spektrumlarında 1275 ve 1233 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, elektroaktif β ve γ fazların varlığı; α fazın ise elimine edildiği kanıtlamıştır (Şekil 1.23a). Ayrıca piezoelektrik ölçümler sonucunda da CdS/rGO katkılı PVDF nanolifler, katkısız olanlara göre 3 kattan fazla bir performans göstererek yaklaşık 4 V gerilim üretmişlerdir (Şekil 1.23b).

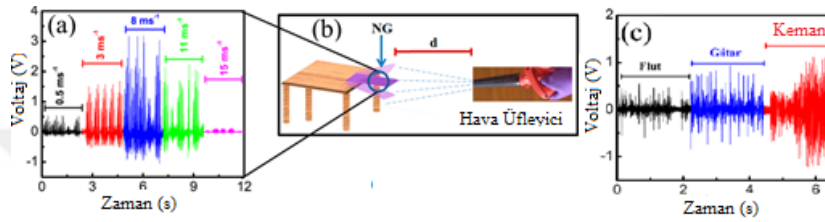


Şekil 1.23: Katkılı (mavi grafikler) ve katkısız (kırmızı grafikler) nanoliflerin (a) FT-IR spektrumları (b) Piezoelektrik ölçüm sonuçları [49]

Garain ve arkadaşları [50], PVDF'yi katkılamak için grafenin yanı sıra amonyum seryum sülfat dihidrat (CAS) kullanılmıştır. Çözücü olarak kullanılan DMF/aseton (6:4) içerisine alınan PVDF ve CAS, 4 saat boyunca karıştırılmış ve sonuç olarak seryum (III) –N-N, dimetilformamid-bisülfat kompleksi ortaya çıkmıştır. Son olarak solüsyona grafen ilavesi de yapılmış ve 6 saat daha karıştırılmıştır. Nihai çözelti, elektroüretim metodu ile nanolif üretiminde kullanılmıştır. Elektroüretim çözeltisinde PVDF, CAS ve grafen miktarları sırasıyla kütlece %12, %0,2 ve %1 olarak belirtilmektedir. Aynı çözelti, grafen ilavesi olmaksızın hazırlanmış ve bu çözeltiden de nanolifler üretilmiştir. Piezoelektrik ölçümler sonrasında 6,66 kPa basınç uygulanarak grafen katkısı olmayan numuneden 4,5 volt üretim alınırken bu rakam sadece %1 grafen katkısıyla 11 V'a çıkmıştır (Şekil 1.24). Ayrıca nanojeneratör, cihazın rüzgar enerjisinden elektrik enerjisi üretim performansını sergilemek için basit bir düzenek kurulmuş ve rüzgar enerjisi dönüşümü simüle edilmiştir (Şekil 1.25a-b). Son olarak Ce^{3+} katkısıyla yüksek hassasiyete sahip olduğundan farklı enstrümanlarla üretilen sesleri sinyale dönüştürebilmiştir (Şekil 1.25c).

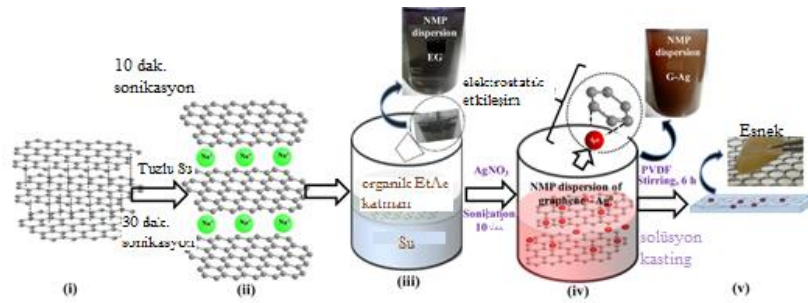


Şekil 1.24: CAS ve CAS/Grafen katkılı nanojeneratörlerin piezoelektrik çıkış voltajları [50]



Şekil 1.25: Nanojeneratörün (a) Rüzgar etkisi ile ürettiği elektriksel sinyaller; (b) cihazın hava akımına maruz bırakıldığı düzenek; (c) farklı müzik enstrümanları kullanılarak gözlenen piezoelektrik sinyalleri [50]

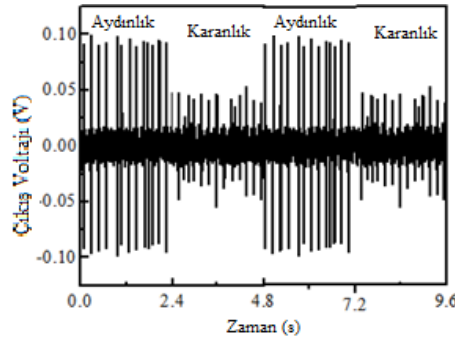
Benzer bir çalışmada [51] ise seryum (III) yerine gümüş iyonları kullanılarak plazmonik bir nanojeneratör üretilmiştir. Öncelikle grafit, aseto etan içerisinde alınarak 10 dakika boyunca sonike edilmiştir. Ardından yıkanmış kurutulmuş ve NMP içerisinde alınarak bir dispersiyon oluşturulmuştur. İkinci etapta ise gümüş nitrat ilave edilmiş ve karışım 20 dakika daha sonike edilmiştir. Son olarak belirlenen miktarda PVDF de solüsyona ilave edilmiş ve bir hafta boyunca karıştırılmış ve kasting metodu ile 80 µm kalınlığında film üretilmiştir (Şekil 1.26).



Şekil 1.26: Nanojeneratörün piezoelektrik katmanının üretilmesi [51]

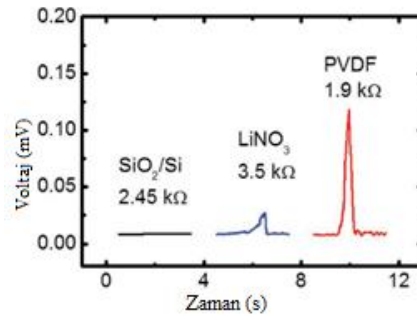
Nanojeneratörün üretilmesi için PVDF/G/Ag filmin üst ve alt yüzeyi elektrot olarak 30 nm kalınlığında Au ile kaplanmıştır. Üretilen piezoelektrik/plazmonik nanojeneratör, aydınlatma sağlanarak 5,2 kPa basınca maruz bırakıldığında 0,10 V gerilim değeri okunmuştur. Plazmonik etkiden dolayı foto-aktif malzeme olarak da

davranan nanojeneratör, aydınlatma sağlanmadığında yine 5,2 kPa basınca maruz bırakılmış ve bu sefer okunan değer 0,05 V civarına düşmüştür (Şekil 1.27).

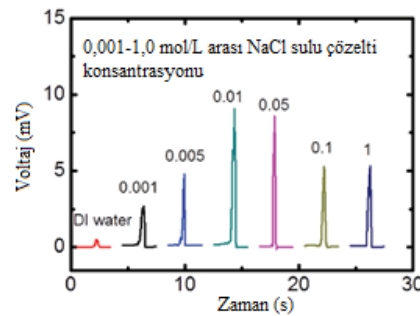


Şekil 1.27: Piezoelektrik/Plazmonik nanojeneratörün aydınlık ve karanlık ortamlardaki piezoelektrik çıkış voltaj değerleri [51]

Zhong ve arkadaşları [52], PVDF esaslı ve grafen elektrotlu bir nanojeneratör üreterek su akışındaki hareket enerjisini kullanarak elektrik enerjisi dönüşümü sağlamışlardır. Aynı zamana aktif katman PVDF haricinde LiNbO_3 ve SiO_2/Si levhalar da kullanılmış ve aktif yüzeyin etkisi araştırılmıştır. SiO_2/Si levhada ölçülebilir bir voltaj görülmemişken LiNbO_3 katmanda 0,028 mV gerilim değeri okunmuştur. Piezoelektrik katmanda ise bu değer 0,11 mV'a yükselmiştir (Şekil 1.28). PVDF nanojeneratöre uygulanan sıvı akışında sıvının etkisi araştırılmış ve bunun için farklı konsantrasyonlarda NaCl çözeltileri kullanılmıştır. Okunan voltaj değeri, 0,01 M NaCl için maksimum değere ulaşmıştır (Şekil 1.29)

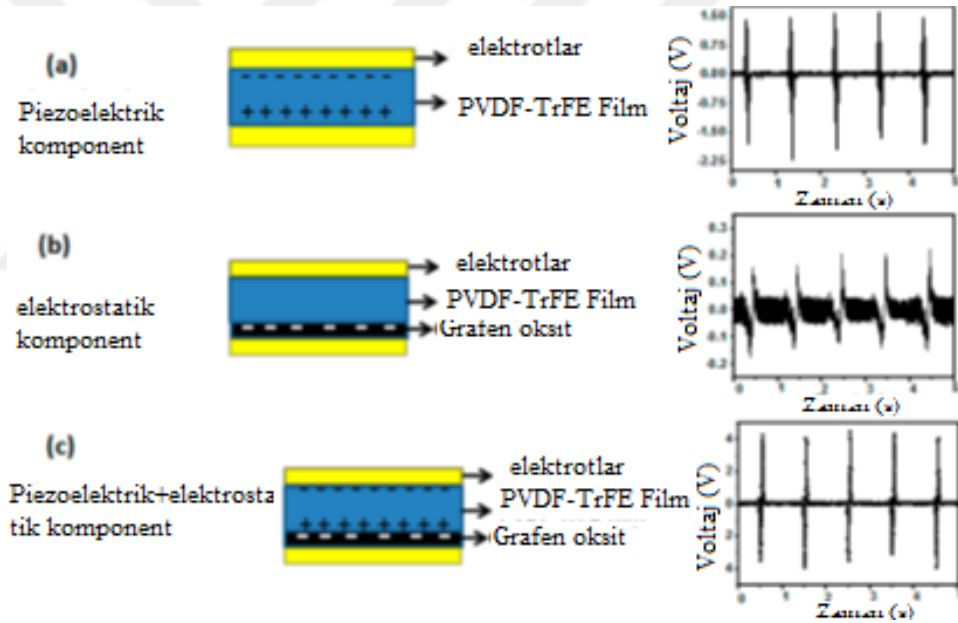


Şekil 1.28: Suyun kinetik enerjisinin farklı yüzeylerdeki enerji dönüşüm miktarları [52]



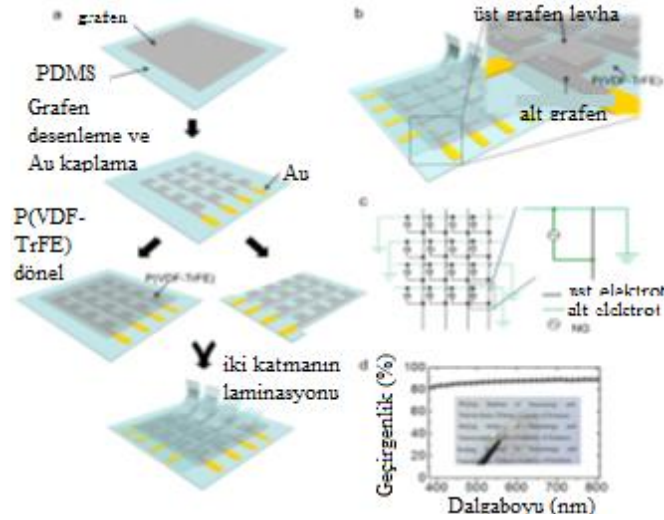
Şekil 1.29: PVDF nanojeneratörün farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisinin akışıyla ürettiği çıkış voltaj sinyalleri [52]

PVDF-TrFE kopolimer, piezoelektrik etki için kullanılan bir malzeme olmakla birlikte PVDF'den sonra en çok kullanılan piezo-polimerdir. Bhavanasi ve arkadaşları [53], hazırladıkları PVDF-TrFE solüsyonundan çözelti kaplama metodu ile 30 μm kalınlığında filmler oluşturulmuş ve 30 MV/m elektrik alanda polarlanmıştır. PVDF-TrFE filmlerin bir yüzeyine grafen oksit solüsyonu damlatılmış ve vakum eşliğinde kurutulmuştur. Elektroaktif katmanın alt elektrotu ITO, üst elektrotu Au kaplanarak sağlanmıştır. Çalışma kapsamında polarlama etkisi ve GO/PVDF-TrFE arayüz etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Polarlanmamış numunelerden elde edilen voltajın, piezoelektrik değil elektrostatik etki ile gözlemlendiği değerlendirilmiştir [53]. Alınan ölçümlerde polarlanmamış PVDF-TrFE film yaklaşık 1,9 V, polarlanmamış PVDF-TrFE/GO film ise yaklaşık 4,0 V gerilim üretmiştir. Bu rakam polarlanmamış PVDF-TrFE/GO filmde 0,3 V civarındadır (Şekil 1.30).



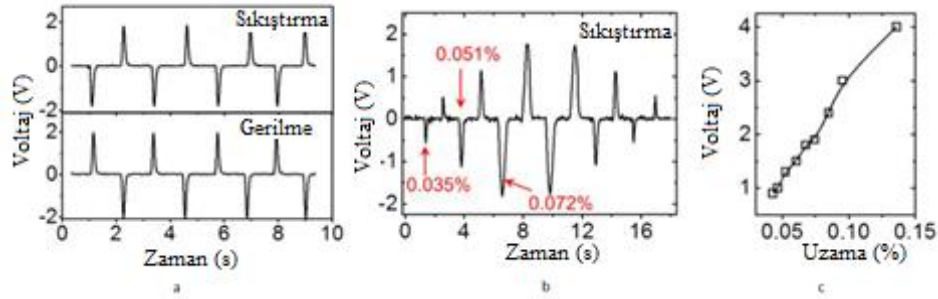
Şekil 1.30: (a) Polarlanmamış PVDF-TrFE; (b) Polarlanmamış PVDF-TrFE/GO nanojeneratör ve (c) Polarlanmamış PVDF-TrFE nanojeneratörler için piezoelektrik voltaj çıkışları [53]

Zhang, grafen elektrot ve P (VDF-TrFE) kullanarak piezoelektrik nanojeneratör esaslı bir hareket sensörü geliştirmiştir [54]. Öncelikle bakır folyo üzerine CVD metodu ile grafen kaplanmış ve PDMS tabaka üzerine aktarılmıştır. PDMS üzerindeki grafen tabaka, fotolitografi metodu ile belirlenen şablona uygun şekle dönüştürülmüştür. Grafen tabakanın temas noktalarına ise Au kaplamalar uygulanmıştır. P(VDF-TrFE) kopolimeri, DMF içerisinde çözülerek bir çözelti hazırlanmış ve bu çözelti kullanılarak PDMS/grafen elektrot üzerine dönele kaplama yoluyla kaplanmıştır (Şekil 1.31).



Şekil 1.31: Grafen elektrotlu P (VDF-TrFE) nanojeneratörün üretim aşamaları [54]

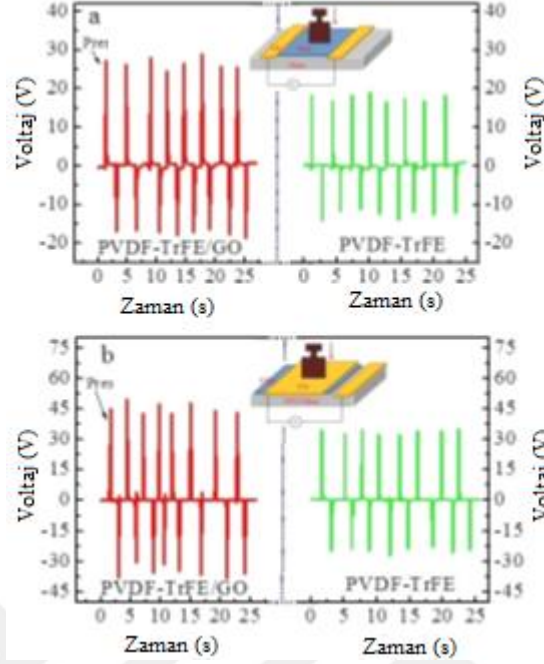
Üretilen nanojeneratöre, üst ve alt elektrotlarından 5 MV/cm elektrik alan uygulanarak piezo-polimerin polarlanması sağlanmıştır. Polarlama aşamasından sonra piezoelektrik ölçümler yapılmıştır. Cihaz maksimum 1,8 V çıkış voltajı üretmiştir (Şekil 1.32a). Ayrıca minimum %0,035 baskı uygulandığında sinyal üretildiği gözlenmiştir (Şekil 1.32b). Maksimum gerilim değeri ise %0,13 gerilimde 4 V olarak okunmuştur [54] (Şekil 1.32c).



Şekil 1.32: Nanojeneratörün (a) Düzenli mekanik etki uygulandığındaki piezoelektrik performansı; (b) düzensiz mekanik etki uygulandığındaki piezoelektrik performansı; (c) Farklı gerilmelerdeki piezoelektrik voltaj çıkış değerleri [54]

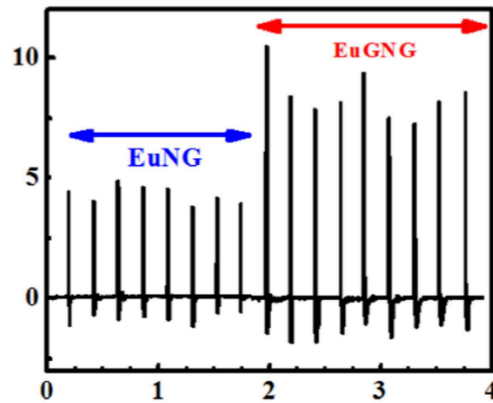
Wang ve arkadaşları [55], üstün piezoelektrik özelliklere sahip PVDF-TrFE içerisine GO katkılayarak kompozit filmler üretmişlerdir. Polimer çözeltisi, %1 konsantrasyonda butanon ile hazırlanmıştır. Hazırlanan eşdeğer bir çözeltiliye ise %0,1 konsantrasyonda GO ilave edilmiş ve sonikatörde homojen hale getirilmiştir. Çözeltiler kullanılarak ITO kaplı cam yüzeylere bir kat döner kaplama metodu ile film dökülmüş, ardından 135 °C sıcaklıkta tavlansmıştır. Üretilen filmlerden uçtan uca ve yüzeyden yüzeye piezoelektrik ölçümler alınmıştır. 3,06 kPa basınç uygulanarak alınan ölçümler neticesinde GO ilavesinin piezoelektrik voltaja %30 civarında katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. GO ilaveli piezoelektrik filmler uçtan

uca temas alındığında 27 mV gerilim üretirken yüzeyden yüzeye temas alındığında ise 49 mV değeri okunmuştur (Şekil 1.33)

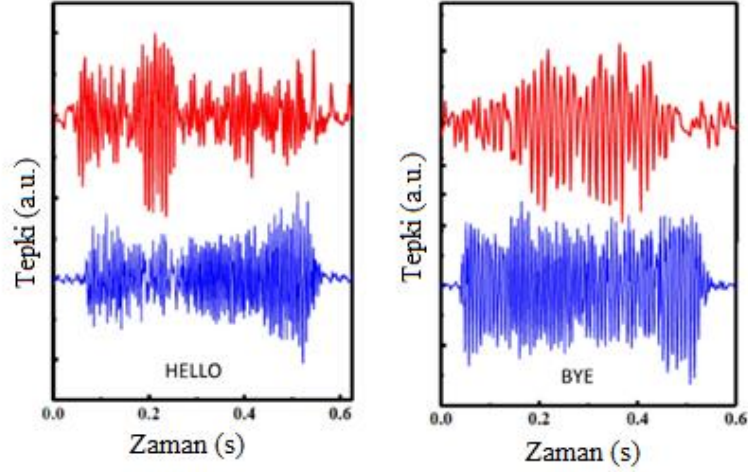


Şekil 1.33: GO ilaveli ve sadece PVDF-TrFE nanojeneratörlerin (a) Uçtan uca ve (b) Yüzeyden yüzeye kontak alınarak ölçülen piezoelektrik çıkış voltaj değerleri [55]

Adhikary, bir diğer PVDF türevi kopolimer olan poliviniliden-hekzafloropropilen (P(VDF-HFP)) içerisine Eu^{3+} iyonlarını katkılayarak bir ses sensörü tasarlamıştır [56]. DMF-aseton karışımı kullanılarak %12'lik P(VDF-HFP) çözeltisi hazırlanmış, ardından bu çözeltiliye 0,1 g $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiştir. Bu çözeltiden bir set daha hazırlanarak içerisine 0,01 g grafen eklenmiştir. Bu iki çözeltiden ayrı ayrı nanolifler üretilmiştir. Üretilen grafen katkılı nanolifler 5,6 kPa basınçta yaklaşık 9 V gerilim üretmiştir (Şekil 1.34). Bunun yanı sıra kadın ve erkek seslerinin karakterizasyonu için yapılan deneylerde, piezo-katmanın yeterli performansı sergilediği gözlenmiştir (Şekil 1.35).

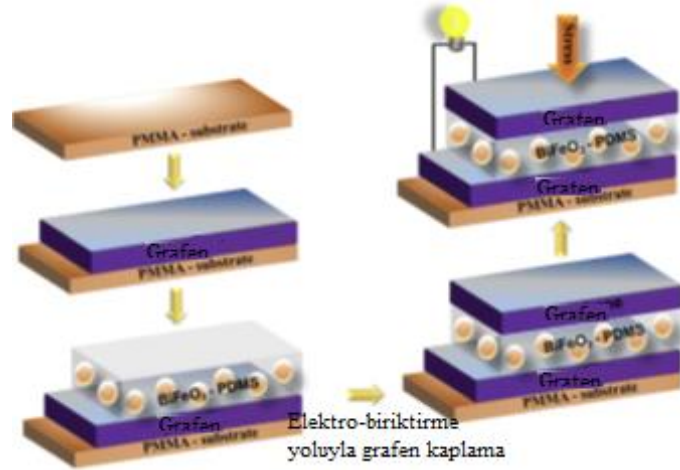


Şekil 1.34: Nanojeneratörlerde GO katkısının piezoelektrik performansa etkisi [56]



Şekil 1.35: HELLO ve BYE kelimelerini telaffuz eden kadın (kırmızı) ve erkek (mavi) seslerinin piezoelektrik nanojeneratör yardımıyla karakterizasyonu [56]

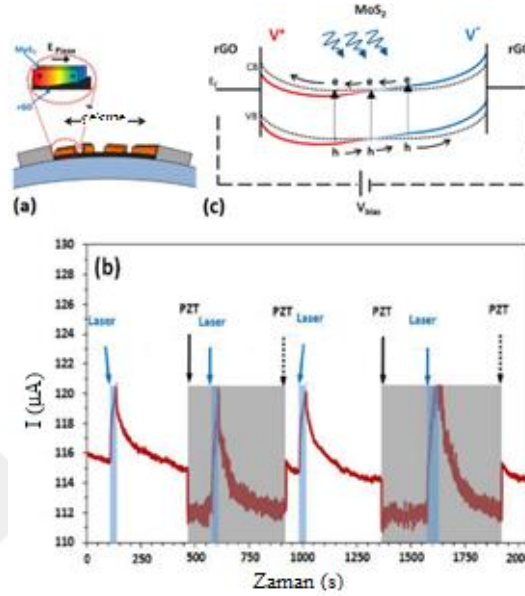
Piezoelektrik nanojeneratörlerde piezo-polimer ve metal oksit kullanımının haricinde perovskit olarak adlandırılan kompleks metal oksitler de kullanılmaktadır. Ganesh, 2017 yılında yayınladığı çalışmasında [57], $\text{BiFeO}_3/\text{PDMS}$ kompozit reçine hazırlamış ve bu filmi piezoelektrik tabaka olarak kullanmıştır. Piezoelektrik katmanın altına grafen kaplı polimetil (metakrilat) (PMMA) levha kullanılmıştır. $\text{BiFeO}_3/\text{PDMS}$ reçine PMMA elektrotun üzerine döner kaplama metodu ile kaplanmıştır. Üst elektrot olarak da piezoelektrik katmanın üzerine elektro-biriktirme metodu ile grafen kaplanmıştır (Şekil 1.36). Nanojeneratöre düzenli basınç ve düzensiz basınç uygulanarak iki ayrı test uygulanmış ve 0,4 V gerilim ölçülmüştür.



Şekil 1.36: Grafen elektrotlu piezoelektrik nanojeneratörlerin üretiminin şematik gösterimi [57]

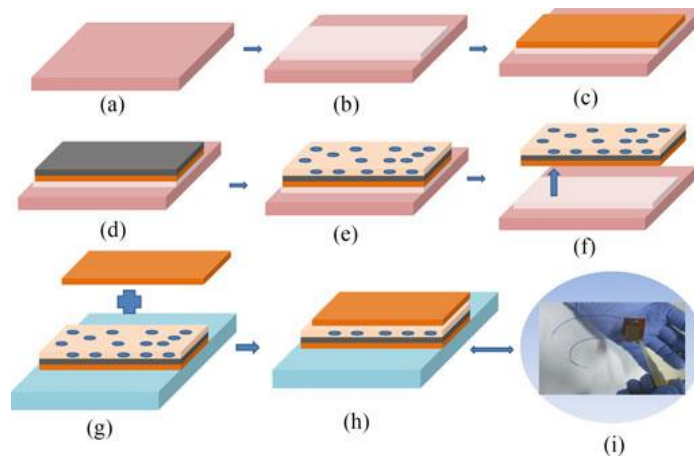
Javadi ve arkadaşları, indirgenmiş grafen oksit ve MoS_2 esaslı bir piezofototronik cihaz tasarlamışlardır [58]. MoS_2 , foton enerjisine elektriksel iletkenlikle cevap veren bir malzemedir ve bu çalışmada piezofototronik malzeme olarak seçilmiştir. Bir PET

yüzey üzerine boşluklu olarak kaplanmış gümüş elektrotların arasına önce rGO kaplanmış, ardından MoS₂ ilave edilmiştir. Cihaza 0,5 V sabit voltaj ve %0,03 gerilme uygulanmıştır (Şekil 1.37a-c). Gerilmiş ve iki uçtan 0,5 V gerilim uygulanmış cihazın bir lazer ile aydınlatılmasıyla elektrotlar arası akım değerinde çarpıcı yükseliş gözlenmiştir (Şekil 1.37b).

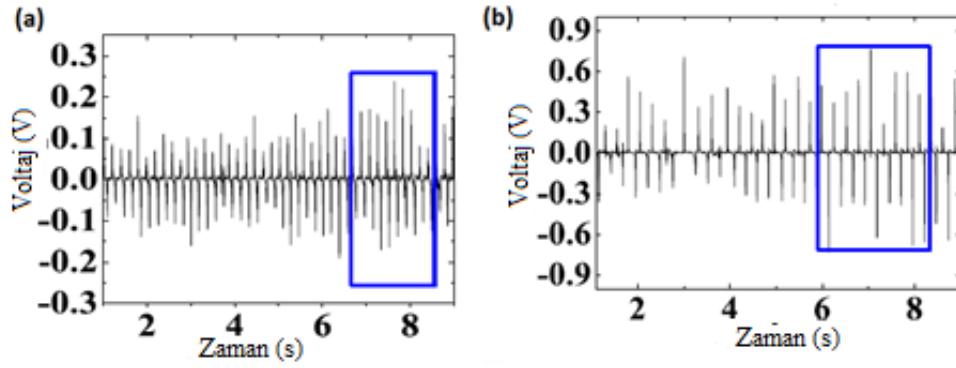


Şekil 1.37: Cihazın (a) ve (c) test mekanizması ve (b) lazer aydınlatma etkisi ile oluşturduğu akım sinyalleri [58]

İnsan hareketlerinden enerji kazanımı amacıyla yapılmış bir çalışmada [59], UV ışık ile kürlenebilir bir epoksi türü olan SU-8 ile iki farklı piezoelektrik inorganik (ZnO ve BaTiO₃) nanoparçacıklardan ayrı ayrı kompozit film üretilmiştir. Kompozit filmler, bakır folyo üzerine döner kaplama metodu ile kaplanmış, ardından ön ısıtma ve UV kütleme aşamaları ile çapraz bağlanma gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.38). Bu cihazlardan alınan voltaj değerleri ZnO kullanılan cihaz için 237 mV, BaTiO₃ kullanılan cihaz için 736 mV olarak kaydedilmiştir (Şekil 1.39).

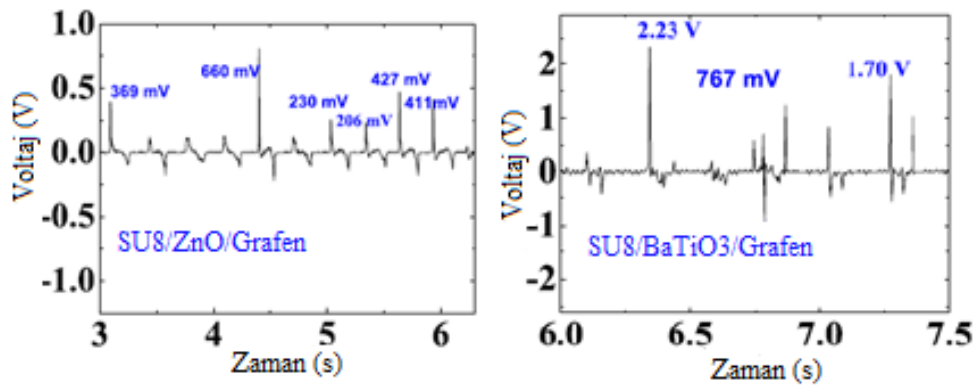


Şekil 1.38: Piezoelektrik nanopartikül takviyeli nanojeneratörlerin üretim şeması [59]



Şekil 1.39: SU-8 içerisinde (a)ZnO katkılı nanojeneratörlerin ve (b) BaTiO₃ katkılı nanojeneratörlerin piezoelektrik voltaj çıkışları [59]

Aynı kompozit filmlere 1:10 oranında grafen nano-plaka ilave edilerek aynı metotlar ile yeni nanojeneratör cihazlar üretilmiştir. Bu cihazlarla yapılan piezoelektrik testlerin sonucunda ise performansın yaklaşık 3 kat arttığı gözlenmiştir [59]. SU-8/ZnO/grafen nanojeneratör maksimum 600 mV, SU-8/BaTiO₃/grafen nanojeneratör ise maksimum 2,23 volt üretmiştir (Şekil 1.40).



Şekil 1.40: Grafen katkısı yapılmış nanojeneratörlerin piezoelektrik ölçümlerine ait grafikler [59]

Abu Bakar, yaptığı çalışmada piezoelektrik malzeme olarak bir piezo-polimeri (PVDF) ve bir perovskit bileşiği (BaTiO₃) birlikte kullanmıştır. Çalışmada 4 farklı numune hazırlanmış, bu numunelerde dört farklı parametrenin piezoelektrik özelliklere etkisi incelenmiştir [60]. Bunlar; perovskit miktarının etkisi, grafen kuantum parçacıklarının etkisi, elektroda uygulanan oksijen plazma muamelesidir. Öncelikle üç farklı cihaz için elektrot olarak kullanılmak üzere PET yüzeylerin seçilen kısmı 30 saniye oksijen plazmaya maruz bırakılmıştır. PET üzerine dönel kaplama metodu ile PEDOT:PSS kaplanmış ve 130 °C’de tavlantılmışlardır. Ardından Çizelge 1.1’de belirtilen numuneler hazırlanmıştır. Piezoelektrik ölçümler sonucunda tepeden tepeye (peak-to-peak) maksimum çıkış voltajı C numunesinde 1,29 V olarak ölçülmüştür (çizelge 1.2).

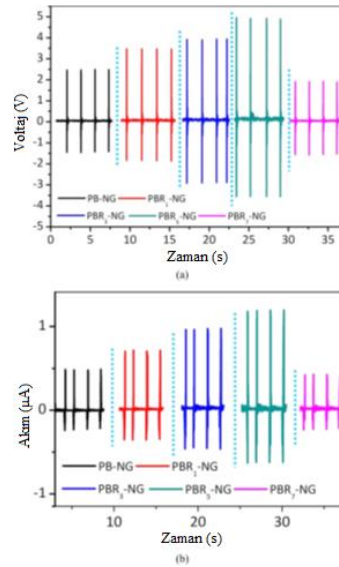
Çizelge 1.1: Çalışma kapsamında hazırlanan numunelerin hazırlanış reçeteleri [56].

Çözelti	Numune	Katmanlar	İçerdiği Malzemeler					PET yüzeye uygulanan ön işlem
			BaTiO ₃		PVDF		GQD	
			Kütle (mg)	Mol	Kütle (mg)	Mol	mg/ml	
BP-A	A1	PET/PEDOT/BaTiO ₃ /PVDF	13	5.57E-05	5	4.86E-05	n/a	n/a
	A2	PET/PEDOT/BaTiO ₃ /PVDF						O ₂ Plazma
BP-B	B	PET/PEDOT/BaTiO ₃ /PVDF/GQD	13	5.57E-05	5	4.86E-05	0.1	O ₂ Plazma
BP-C	C	PET/PEDOT/BaTiO ₃ /PVDF/GQD	26	1.11E-04	5	4.86E-05	0.1	O ₂ Plazma

Çizelge 1.2: Dört numunenin piezoelektrik ölçüm sonuçları [60].

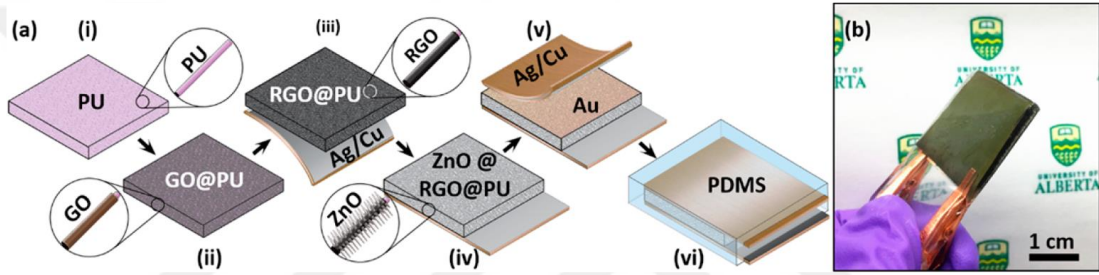
Numune	V _{rms} (mV)	V _{pp} (V)
A1	14.15	0.2
A2	41.31	0.45
B	45.30	0.55
C	125.87	1.29

Benzer bir çalışmada [61] ise üstün piezoelektrik özelliklere sahip P (VDF-TrFE) kopolimeri ve BaTiO₃ perovskit kullanarak bir nanojeneratör üretilmiştir. Üretilen nanojeneratöre ekstra olarak aynı piezoelektrik elementlerle oluşturulan aktif katmana farklı oranlarda rGO ilavesi yaparak (%0,1-0,3-0,5-0,7) bir set dizi nanojeneratör daha tasarlayarak rGO etkisi değerlendirilmiştir. Üretilen nanojeneratörlerde ferroelektrik etkinin artırılması için 100 °C’de 50 kV/cm elektrik alan uygulanarak polarlama işlemi yapılmıştır. Nanojeneratörlerde rGO takviyesi %0,5’e kadar artan bir eğri çizse de %0,7 katkılamada performans çarpıcı şekilde düşmüştür. Nanojeneratörlere standart olarak 2 N kuvvet uygulanarak elde edilen sinyallerde %0,5 katkılanmış nanojeneratör tepeden tepeye 8,5 V gerilim ve 2 µA akım üretmiştir (Şekil 1.41).



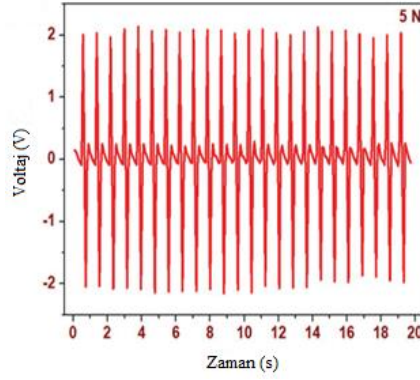
Şekil 1.41: Farklı katkı miktarlarında hazırlanan nanojeneratörlerin (a) çıkış voltaj değerleri; (b) çıkış akım değerleri [61]

2018'deki bir çalışmada, nanojeneratör poliüretan sünger üzerine tesis edilmiştir [62]. Öncelikle sünger, grafen oksit (GO) dispersiyonuna daldırılarak GO kaplanmış ve çözücü yapıdan uzaklaştırılmıştır. İletkenliği kabul edilebilir seviyelere getirebilmek adına PU-GO kompozit askorbik asit ile indirgenmiştir. rGO sünger yüzeyinde ZnO nanotel büyütülmesi için hidrotermal metot kullanılmıştır. Elde edilen ZnO/rGO/PU gözenekli katman, 20 nm kalınlığında altın ile kaplanmış, altın kaplı yüzeylere Ag-Cu/kapton bant yapıştırılmıştır. Son olarak yapının kompakt hale gelmesi amacıyla PDMS reçineye elektrot temas noktaları bırakılacak şekilde daldırılmış ve kürlenmiştir (şekil 1.42). Üretilen cihazın piezoelektrik ölçümleri, 5 saniye bükülmesi esnasında alınmıştır. Test sonucu yaklaşık 0,5 V gerilim ve 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu gözlenmiştir.

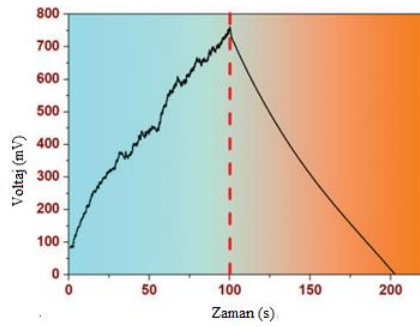


Şekil 1.42: rGO katkılı ZnO/PU nanojeneratörün üretim aşamaları [62]

Pazhamalai ve arkadaşları [63], kendini şarj edebilen bir süperkapasitör geliştirmişlerdir. Cihazın kendini şarj edebilme özelliği piezoelektrik karaktere sahip PVDF/ NaNbO_3 nanolifler ile sağlanmıştır. Süperkapasitörün elektrotları, molibden diselenit (MoSe_2) nanopartikül, karbon siyahı ve PVDF'in (85:10:5) NMP içerisinde çözülmesi; elde edilen macun kıvamındaki malzemenin ise paslanmaz çelik bir substrata kaplanması ve kurutulması ile elde edilmiştir. İyonojel elektrolit için ise PVDF-co-HFP ve tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF_4) kullanılmıştır. Piezo-ayraç katmanın iki alüminyum elektrot arasına alınarak 5 N periyodik kuvvet uygulandığında tepeden tepeye 4 V gerilim üretilmiştir (Şekil 1.43). Piezo-ayraç katman nanoliflere bu elektrolit uygulanmış ve elektrotlarla birleştirilmiştir. Cihaz 25 N kuvvet uygulanarak yaklaşık 1,5 dakikada şarj edilmiş ve sabit akımla boşaltılmışlardır (Şekil 1.44).

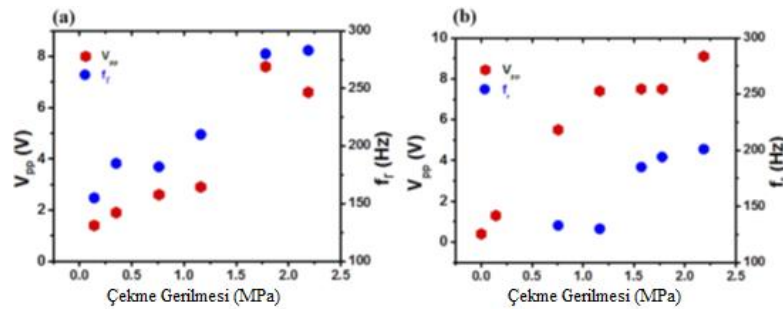


Şekil 1.43: Piezo-ayraç katmanının piezoelektrik çıkış voltaj sonuçları [63]



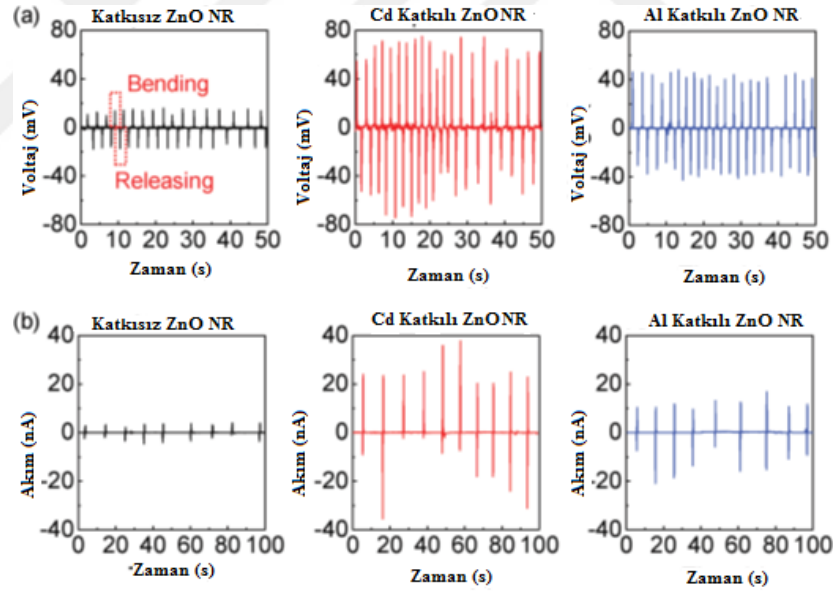
Şekil 1.44: Üretilen kendini şarj edebilir kapasitörün şarj/deşarj eğrisi [63]

Park ve arkadaşları [64], piezoelektrik PVDF filminden bir nanojeneratör üretmişler ve elektrot olarak filmin iki yüzünü grafen kaplamışlardır. Bar-kaplama metodu ile üretilen film, 60 °C fazla çözücünün uçurulması için tavlanmıştır. Ardından piezoelektrik efekti artırmak amacıyla 140 °C’de 2 saat bekletilmiştir. Elektrot üretiminde ise bakır bir folyo üzerine CVD metoduyla grafen kaplanmış, yüzdürme yoluyla PVDF filmin iki yüzüne kaplanmıştır. Ayrıca grafen elektrot etkisini kıyaslamak için farklı PVDF filmlerin iki yüzüne 50 nm Al kaplama yapılmıştır. Piezoelektrik karakterizasyonda elde edilen verilere göre grafen elektrotta titreşim frekansı artmış fakat üretilen tepeden tepeye voltaj 1.5 V kadar azalmıştır (Şekil 1.45).



Şekil 1.45: (a) Grafen elektrotlu nanojeneratörün ve (b) Metal elektrotlu nanojeneratörün maruz kaldığı çekme ile frekanslarının (mavi noktalar) ve çıkış voltajlarının (kırmızı noktalar) değişimi [64]

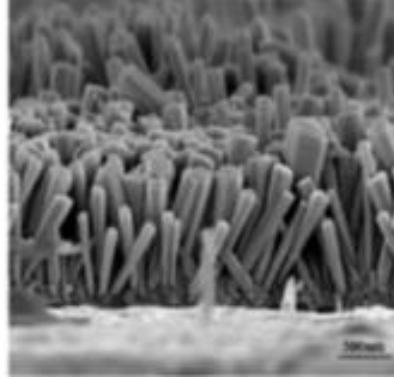
Son ve arkadaşları [65], dikey yönlendirilmiş ZnO nanotellerin iki ucuna grafen levhaların kaplanmasıyla bir nanojeneratör üretmişlerdir. Bakır folyo üzerinde üretilen grafen tabaka, öncelikle PDMS elastomere transfer edilmiş, ardından PET tabaka da yapıya eklenerek PET/PDMS/grafen yapılar elektrot olarak oluşturulmuştur. Ardından altın kaplı bir silisyum levha üzerine ZnO nanotel büyütme üzere tohumlama işlemi yapılmış ve hidrotermal metotla ZnO nanoteller dikey yönelimli olarak sentezlenmiştir. ZnO nanotellerin şeklinin kontrol edilmesi amacıyla $Al_2(SO_4)_3$ ve $CdSO_4$ ilave edilmiştir. PET/PDMS/grafen elektrot, ZnO/Au/Si tabakaya ZnO yüzeyinden birleştirilmiş, ardından altın kaplamanın da aşındırılması ile bir PET/PDMS/grafen elektrot da açıkta kalan yüzeye eklenmiştir. ZnO, Al katkılı ZnO ve Cd katkılı ZnO nanotellerden üretilen nanojeneratörlerden alınan piezoelektrik ölçümlerde Cd katkılı ZnO nanojeneratör en yüksek performansı göstermiştir (70 mV, 38,6 nA). Katkısız ZnO nanojeneratör, 12,9 mV gerilim ve 4,87 nA akım üreterek metal iyonu katkılamanın farklılığını ortaya koymuştur (Şekil 1.46).



Şekil 1.46: Katkısız, Cd katkılı ve Al katkılı nanojeneratörlerin çıkış voltaj/akım sinyalleri [65]

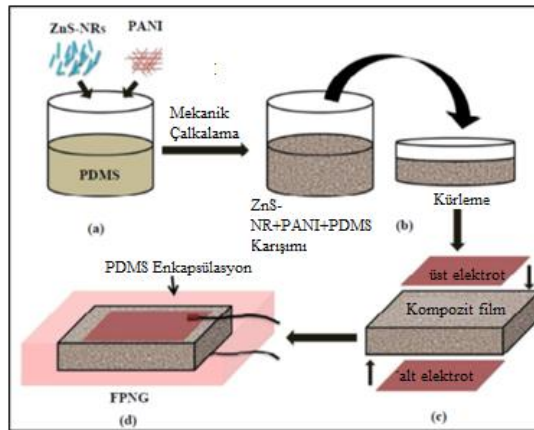
İletken polimerlerin kullanıldığı bir çalışmada, üst elektrot olarak altın kaplı bir poliüretan substrat elektrot olarak seçilirken alt elektrot olarak iletken bir kopolimer seçilmiştir [66]. Çalışma kapsamında 3,4-etilen dioksitiyofen (EDOT) ve anilin monomerleri 5:1 oranında karıştırılarak polimerize edilmiş ve bir cam yüzeye kaplanmıştır. Piezoelektrik katman olarak camın iletken yüzeyinde ZnO nanoteller büyütülmüştür (Şekil 1.47). Elektriksel ölçümler için cihazın üst ve alt elektrotları

Schottky bariyerinden geçirilerek DC formda ölçülmüştür. Cihaz 5,5 volt kadar gerilim üretirken 1,1 nA/cm² akım yoğunluğu gözlenmiştir.



Şekil 1.47: PEDOT-co-PANI yüzeyde büyütülmüş ZnO nanotellerin SEM görüntüsü [66]

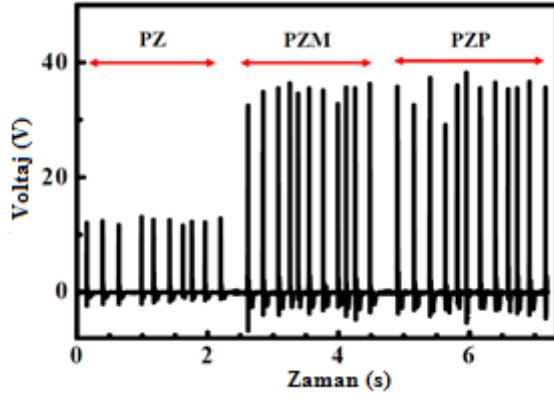
Benzer bir başka çalışmada ise piezoelektrik malzeme olarak ZnO değil ZnS kullanılmıştır [67]; ayrıca polianilin ise elektrot malzemesi olarak değil iletken dolgu olarak kullanılmış ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile kıyaslanmıştır. ZnS nanoteller ile iletken dolgular (PANI ve MWCNT) ayrı ayrı kütlece 2:1 oranında karıştırılmış ve katı dolgu/PDMS oranı 3:100 olacak şekilde karıştırılmıştır. Kompozit reçine kürlenerek kompozit film elde edilmiştir. Kompozit film, iki yüzeyine Al folyolar üst ve alt elektrotlar olarak yerleştirilerek tekrar PDMS ile kaplanmış ve kompakt bir sistem oluşturulmuştur (Şekil 1.48).



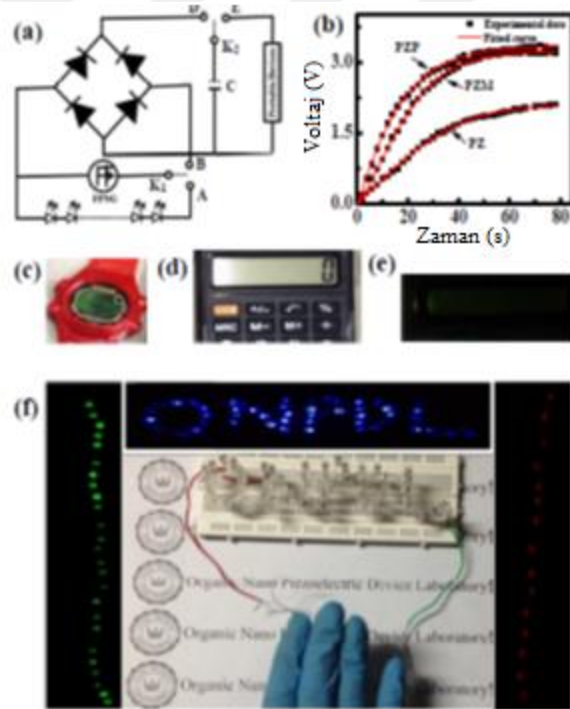
Şekil 1.48: ZnS katkılı piezoelektrik nanogeneratörün üretim aşamaları [67]

Piezoelektrik üretim, cihaza parmakla basınç uygulanarak gerçekleşmiş ve buradan çıkan voltaj bir osiloskop yardımı ile kaydedilmiştir. İletken katkı kullanılmamış ZnS/PDMS nanogeneratör (PZ) 12 V ve 4,7 nA voltaj ve akım üretirken iletken dolgu kullanıldığında voltaj değeri yaklaşık 3 kat, akım değeri ise yaklaşık 16 kat artmıştır. Her iki iletken dolgu uygulamasında da üretilen voltaj 35 V (Şekil 1.49) olarak

okunurken akım değerleri de PANI katkısı için (PZP) 77,7 nA ve MWCNT katkısı için (PZM) 75,4 nA olmuştur. Ayrıca PZP cihaz, bir Schottky bariyerine bağlanmış ve devrenin sonuna bir kapasitör ilave edilerek üretilen enerji depolanmıştır. Kapasitörün elektrotları bir kol saatine, bir hesap makinesine ve bir dizi LED devresine bağlanarak bu sistemleri çalıştırdığı gözlenmiştir (Şekil 1.50)

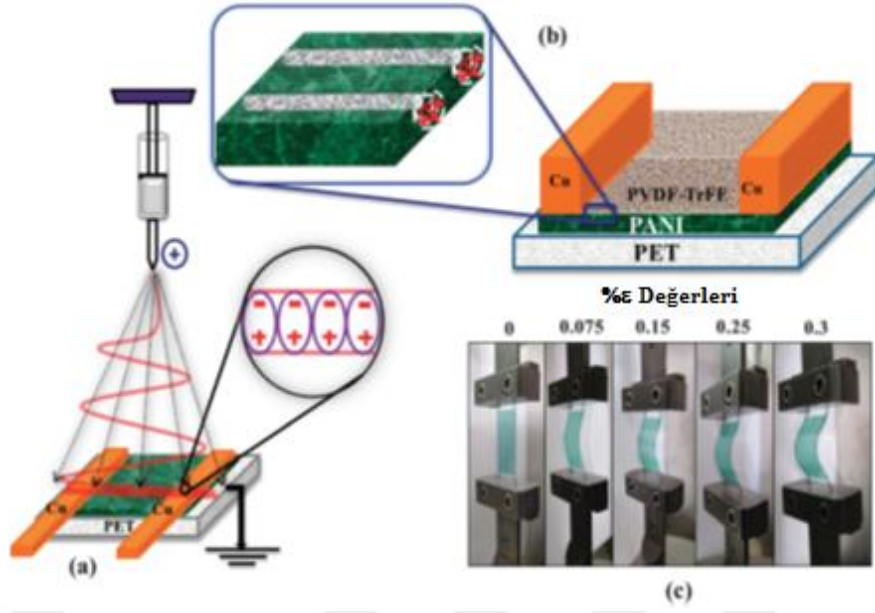


Şekil 1.49: Üretilen nanojeneratörlerin çıkış voltaj değerleri [67]

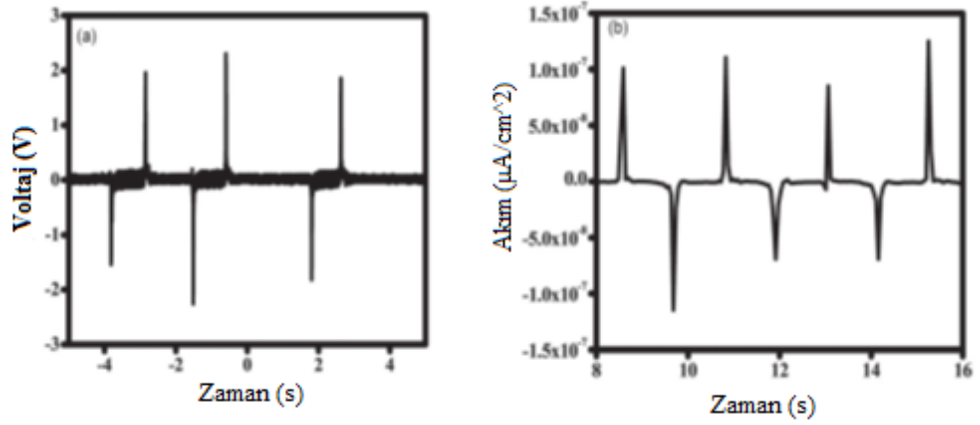


Şekil 1.50: Farklı elektronik cihazların piezoelektrik nanojeneratör ile çalıştırılması [67]

Polianilin'in, elektrot olarak kullanıldığı bir diğer esnek sistemde PET bir yüzeye film olarak kaplanmış, bu filmin üzerinde de PVDF nanolifler üretilmiştir [68]. PANI/P (VDF-TrFE) yüzeyin iki ucuna bakır elektrotlar yerleştirilerek piezoelektrik nanojeneratör üretilmiştir (Şekil 1.51). Piezoelektrik performansı incelendiğinde cihaz, %0,3 gerilmede 2,5 V ve $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ akım üretmiştir (Şekil 1.52).



Şekil 1.51: PANI/PVDF-TrFE nanojeneratörün üretimi ve görselleri [68]



Şekil 1.52: Piezoelektrik nanojeneratörün çıkış voltaj ve akım değerleri [68]

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Çalışma kapsamında üretilecek nanolifler için çözücü olarak aseton (Sigma-Aldrich) ve dimetil formamid (DMF) (Merck); polimer olarak ise poliviniliden florür (PVDF) (Alfa Aesar) ($d: 1,76 \text{ g/cm}^3$) kullanılmıştır.

İndirgenmiş grafen oksit üretimi için grafit (Merck), sülfürik asit (%98, Merck), fosforik asit (%85, Sigma-Aldrich), potasyum permanganat (Sigma), hidrojen peroksit (%35, Sigma-Aldrich) ve hidrazin hidrat (%55, Sigma), hidroklorik asit (%37, Fischer Chemicals) ve etil alkol (ISOLAB) kullanılmıştır.

Polianilin sentezlenmesi ve grafen oksit fonksiyonelleştirmesi için ise anilin (%99,9, Sigma-Aldrich), hidroklorik asit (%37, WVR Chemicals) ve amonyum persülfat (%98, Sigma) kullanılmıştır.

2.2 Yöntem

2.2.1 İletken katkı malzemelerinin sentezlenmesi

2.2.1.1 İndirgenmiş grafen oksit (rGO) üretimi

Piezoelektrik nanojeneratörde elektrot ve katkı malzemesi olarak kullanılacak rGO, üretim maliyetinin düşüklüğü ve işlemin basit oluşu, üretilen malzemenin grafene yaklaşık elektriksel özellikler sergilemesi ve üretimin toksik gaz çıkışını asgariye indirmesinden dolayı Geliştirilmiş Hummers Metodu'na [69] uygun üretilmiştir: 2 gram grafit tozu, 240 mL sülfürik asit ve 26,6 mL fosforik asit ile hazırlanmış asit çözeltisine alınarak 30 dakika karışması sağlanmıştır. Karışım görsel olarak homojenliğe ulaştıktan sonra 12 gram potasyum permanganat ilave edilmiştir. Reaksiyon balonu bir yağ banyosuna alınarak sıcaklık 50 °C'ye ayarlanmıştır, reaksiyon 12 saat boyunca sürdürülmüştür. 12 saat sonunda elde edilen kahverengi reaksiyon karışımı, 300 mL saf su buzunun üzerine dökülmüş ve 2 mL %30'luk hidrojen peroksit ilave edilerek 30 dakika karıştırılmıştır. Son olarak, grafen oksit ile sıvı fazın ayrıştırılması için karışım santrifüj tüplerine doldurulmuş ve 9000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmişlerdir. Katı-sıvı ayrışmasından sonra GO bulunan tüplere 40 mL çizgisine kadar etil alkol doldurulmuş ve vortex karıştırıcı ile GO, etanol

içerisinde dağıtılmıştır. Karışım yine 9000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Aynı işlem bir kez de hidroklorik asit ile yapıldıktan sonra saf su ile yıkama işlemlerine geçilmiştir. Aynı işlem yaklaşık 25 kez saf su ile gerçekleştirilmiştir. Burada GO nanomalzemenin yeterli saflığa ulaştığı, her santrifüjden sonra elde edilen sıvı fazın pH değerinin kullanılan saf suyun pH değerine ulaşması ile anlaşılmıştır. Yıkama işlemi sona erdikten sonra, macunumsu GO bir petri kabına alınarak çeker ocakta kurutulmuştur.

İndirgeme işlemi [70] için kurutulan GO'in 500 mg'ı alınarak 100 mL suda probe sonikatör ile homojenize edilmiş, üzerine 400 mL saf su ve 8,55 mL %55'lik hidrazin monohidrat eklenerek 90 °C'de 12 saat ısıtılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen dispersiyon teflon membranlar ile süzölmüş ve elde edilen rGO 4 kez saf su ile yıkanmıştır. rGO kurutulup tartıldıktan sonra konsantrasyonu 1mg/mL olacak şekilde rGO/etil alkol çözeltisi hazırlanmıştır.

2.2.1.2 Polianilin (PANI) sentezi

Polianilin, 1M HCl asit ortamında ve buz banyosunda sentezlenmiştir. 2,1 g anilin, 1M 360 mL HCl içerisine alınmış ve 15 dakika ultrasonik su banyosunda dispers edilmiştir. Ardından 5,64 mmol amonyum persülfat (APS), 80 mL 1M HCl içerisinde çözülmüştür. Anilin çözeltisi 30 dakika buz banyosuna alınarak çözeltinin soğuması sağlanmış, ardından APS çözeltisi bir büret yardımı ile anilin çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon 12 saat boyunca karıştırma ile devam etmiştir. 12 saat sonunda, polianilin süzölmüş ve 3 kez saf su ile yıkanmıştır [71]. Elde edilen PANI, yalıtkan pernigranilin fazında olduğu için 500 mL 1M HCl içerisinde 12 saat karıştırılarak doplanmış ve emeraldin formuna geçmiştir. Ardından süzölüp 1 kez etanol ile yıkanmıştır. Polianilin kurutulup tartıldıktan sonra konsantrasyonu 1mg/mL olacak şekilde PANI/etil alkol çözeltisi hazırlanmıştır.

2.2.1.3 Polianilin ile fonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (rPANIGO) üretimi

rPANIGO sentezi için literatürde belirtilen metot kullanılmıştır [71]. Bu metoda göre PANI sentezi GO varlığında yapıldığında polianilin makromolekülleri kovalent ve fiziksel olarak grafen oksit yüzeyine tutunabilmektedir.

Sentez için öncelikle 700 mg GO tartılmış ve 240 mL suda probe sonikatör ile homojenize edilmiştir. GO dispersiyonuna GO miktarının iki katı olacak şekilde, 1,4 g anilin monomeri ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Diğer yandan 55 mL 1M HCl içerisinde 3,76 mmol APS çözeltisi hazırlanmıştır. GO/anilin dispersiyonu 30 dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra APS çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 12 saat süren polimerizasyondan sonra PANIGO süzölmüş ve yıkanmıştır.

Hibrit katkı malzemesindeki grafen oksit indirgenmesi, iletkenlik değerinin artırılması için gerçekleştirilmiştir. 400 mL suda dağıtılan PANIGO içerisine 11,9 mL %55'lik hidrazin hidrat ilave edilmiş ve 12 saat boyunca 90 °C'de karıştırılarak indirgenmiştir. 12 saat sonunda rPANIGO yıkama ve saflaştırma işlemlerinden sonra elde edilmiştir. Bu aşamada elde edilen hibrit malzemede grafen oksit indirgenmiştir fakat hidrazin ile muameleden dolayı anilin, yalıtkan pernigranilin formuna geçmiştir. Son olarak rPANIGO, 400 mL 1M HCl içerisinde 12 saat karıştırılarak doplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan son saflaştırma işleminden sonra, rPANIGO kurutulmuş, tartılmış ve konsantrasyonu 1mg/mL olacak şekilde rPANIGO/etil alkol çözeltisi hazırlanmıştır.

2.2.2 Katkısız, rGO katkılı ve rPANIGO katkılı PVDF nanoliflerin üretilmesi

2.2.2.1 Katkısız PVDF nanolif üretilmesi

Nanolif üretimi için INOVENSO Nanospinner24 cihazı kullanılmıştır. Nanolif üretmek amacıyla kütlece 2:1 aseton/DMF karışımı hazırlanmış ve bu karışımda kütlece %10 polimer içerecek miktarda PVDF çözülmüştür (Çizelge 2.1). Çözelti hazırlama işlemi 50 °C'de inkübatörde gerçekleştirilmiş ve oda koşullarına kadar soğutulduktan sonra üretime başlanmıştır. Katkısız liflerin elektroüretimi 4 mL/sa çözelti besleme hızı, iğne-tambur arası 20 cm mesafe, 30 kV voltaj ve 300 rpm toplayıcı tambur dönme hızında gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanolifler 1 gece çeker ocakta bırakılarak çözücü kalıntılarının uçması sağlanmıştır.

2.2.2.2 rGO ve rPANIGO katkılı PVDF nanolif üretilmesi

Nanoliflerde bulunacak rGO veya rPANIGO katkısı miktarı, PVDF içerisinde kütlece %0,1, %0,5 ve %1,0 rGO veya rPANIGO olarak belirlenmiştir. Her bir nanolif için çizelge 2.1'de belirtilen miktarlarda rGO veya rPANIGO, yine çizelgede

belirtilen miktarda aseton/DMF içerisine alınarak 40 dakika probe sonikatörde homojenize edilmiştir. Son olarak, belirtilen miktarda PVDF tozu karışıma eklenmiş ve 50 °C’de inkübatörde çözelti hazırlanmıştır. Isıtılmış çözelti oda şartlarına getirildikten sonra elektroüretim başlatılmıştır. rGO veya rPANIGO katkıli nanoliflerin üretim, iletken dolgunun elektrik alanda topaklanma, düzeyi tıkama veya homojeniteyi bozma riskinden dolayı katkısız liflere oranla daha hızlı gerçekleştirilmiştir. rGO veya rPANIGO katkıli nanolifler iğne-toplayıcı arası 15 cm mesafe, 7 mL/sa çözelti besleme hızı, 300 rpm toplayıcı tambur dönme hızı ve 32 kV elektrik alanda üretilmişlerdir. Çalışma kapsamında PANI katkıli nanoliflerin üretilmesi de planlanmıştır. Fakat PANI’nin aseton/DMF karışımında emeraldin formunu kaybetmesi ve rGO veya rPANIGO’ya nazaran daha fazla topaklanma göstermesinden dolayı, başka bir katkı olmaksızın homojen nanolifler üretilmemiştir.

Üretilen katkıli ve katkısız PVDF nanoliflere, piezoelektrik testler için uygun ebatlara getirildikten sonra kütle ölçümü uygulanmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.1: Katkısız, rGO katkıli ve rPANIGO katkıli nanoliflerin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin miktarları.

Numune	Aseton (g)	DMF (g)	PVDF (g)	Katkı (mg)
Katkısız	12,6	6,3	2,1	0
%0,1	12,6	6,3	2,0979	2,1
%0,5	12,6	6,3	2,0895	10,5
%1,0	12,6	6,3	2,0790	21

Çizelge 2.2: Katkıli ve katkısız nanolifli yapılara ait kütle ölçümleri

Numune	Kütle (g)
PVDF	0,204
% 0,1 rGO katkıli PVDF	0,136
% 0,5 rGO katkıli PVDF	0,165
% 1,0 rGO katkıli PVDF	0,178
% 0,1 rPANIGO katkıli PVDF	0,172
% 0,5 rPANIGO katkıli PVDF	0,157
% 1,0 rPANIGO katkıli PVDF	0,183

2.2.3 Katkısız nanoliflerin rGO, PANI ve rPANIGO ile kaplanması

Katkısız nanolifler, alüminyum folyo üzerinden alınmadan önce en kalın bölgesinden nanolif yapı boyunca 4-5 cm genişliğinde bir şerit kesilmiş ve bu şerit dörde bölünmüştür. 5 cm x 9 cm ebatlarındaki nanolifli yapılar, alüminyum folyolarından ayrılması için saf suya daldırılmıştır. Ayrılan nanolifli yapıların yüzeyi, kurutulduktan sonra kaplanmıştır.

Kaplamada kullanılacak PANI, rGO ve rPANIGO çözeltilerinden, numunelerin her bir yüzeyine (ön ve arkasına) belirlenen miktarlarda (0,75 mg/yüzey; 1,25 mg/yüzey; 1,75 mg/yüzey; 2,25 mg/yüzey) iletken katkı püskürtülmüştür. Kaplama işleminde nanolifler, birbirine paralel iki tane 75mm x 25mm alanı açıkta kalan PET folyo maske arasına yerleştirilerek 72 °C'ye ayarlı vakumlu etüv içerisine asılmıştır. Belirlenen miktarda iletken katkı çözeltisi nanoliflere püskürtülmüştür.



Şekil 2.1: Katkısız nanolifin rGO kaplanması işlemini gösteren bir fotoğraf

Islak nanolifler, vakum ve sıcaklık ile kurutulmuşlardır. Kurutulan nanolifli yapılar, 85mm x 35 mm ebatlarında kesilerek polarlanacak ebatlara getirilmişlerdir. Son

olarak bir multimetre kullanılarak iki yüzey arası direnç değerleri ölçülmüş (ön ve arka yüzeye elektrot konularak) ve 1000 M Ω 'dan küçük direnç gösteren (daha iletken olanlar) numuneler tekrar hazırlanmıştır.

PANI kaplı nanoliflerdeki PANI, sıcaklık etkisi ve etil alkolün uçuşundan dolayı kurutma işleminden sonra lacivert renkli yalıtkan pernigranilin formuna geçmiştir. Nanolif yüzeye tutunmuş yalıtkan formdaki polianilin, numunenin 10-15 saniye kadar hidroklorik asit buharına maruz bırakılması ile iletken emeraldin formuna geçirilmiştir.

Kaplama işlemi uygulanan katkısız nanoliflere, kaplama işleminden önce, kaplama işleminden sonra ve piezoelektrik ölçüm için uygun ebata getirildikten sonra kütle ölçümü yapılarak numunelerdeki iletken miktarı kütlece belirlenmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3: Nanoliflerden alınan tartımların sonuçları ve her birindeki %katkı miktarı.

	Numune	Kaplama (g)	Son kütle (g)	%Kaplama
rGO	0,75	0,000730	0,208013	0,35
	1,25	0,000910	0,2056	0,44
	1,75	0,001520	0,209407	0,74
	2,25	0,002715	0,18453	1,47
PANI	0,75	0,001307	0,12324	1,05
	1,25	0,001590	0,112065	1,41
	1,75	0,002257	0,131933	1,75
	2,25	0,003005	0,15303	1,96
rPANIGO	0,75	0,001065	0,219545	0,49
	1,25	0,001530	0,213390	0,72
	1,75	0,002070	0,211030	0,98
	2,25	0,003020	0,234205	1,29

2.3 Karakterizasyon

2.3.1 FT-IR analizleri

Tez çalışması kapsamında toz PVDF'e, polarlanmış ve polarlanmamış PVDF nanoliflere, kaplamalı PVDF nanoliflere ve iletken katkılı PVDF nanoliflere Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan

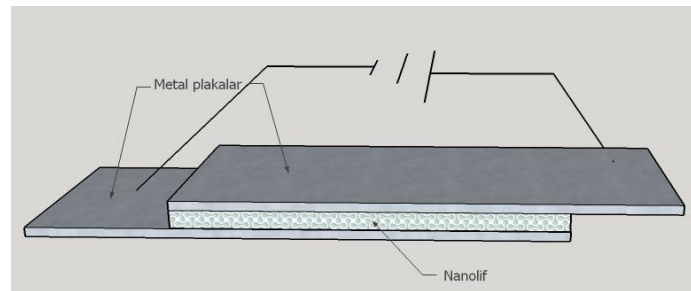
NİCOLET - İS50 FT-IR spektrofotometre ile FT-IR analizleri uygulanmıştır. FT-IR analizleri, 400 nm ile 4000 nm dalgaboyu arasında absorbans değerleri ölçülmüştür.

2.3.2 Piezoelektrik ölçümler

Nanolifli yapıların, kaplama ve katkılama işlemlerinden sonra piezoelektrik ölçümleri alınmıştır [46]. Öncelikle her bir nanolif numunenin kalınlığı ölçülmüştür. Ölçülen kalınlık esas alınarak 10 MV/m elektrik alan uygulanarak malzemeler polarlanmıştır (Çizelge 2.4). Polarlama işlemi için Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan INOVENSO Nanospinner24 elektroüretim cihazının toplayıcı ve iğne elektrotlarından kontak alınarak bu cihazın güç kaynağı kullanılmıştır. Nanolifler, iki metal plaka arasına alınmış, bu plakalara cihazdan çıkarılan elektrotlardan elektrik verilmiştir (Şekil 2.2).

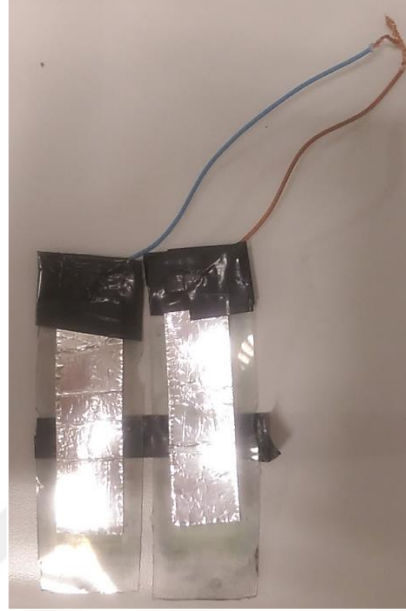
Çizelge 2.4: Katkılı, katkısız ve kaplamalı nanolifli yapıların kalınlıkları ve polarlama aşmasında maruz kaldıkları voltaj değerleri.

Numune	Kalınlık (μm)	Uygulanan Voltaj (V)
PVDF	93	930
0,75 mg rGO kaplı PVDF	77	770
1,25 mg rGO kaplı PVDF	68	680
1,75 mg rGO kaplı PVDF	84	840
2,25 mg rGO kaplı PVDF	141	1410
0,75 mg PANI kaplı PVDF	72	720
1,25 mg PANI kaplı PVDF	82	820
1,75 mg PANI kaplı PVDF	115	1150
2,25 mg PANI kaplı PVDF	101	1010
0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	65	650
1,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	85	850
1,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	88	880
2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	162	1620
% 0,1 rGO katkı PVDF	73	730
% 0,5 rGO katkı PVDF	105	1050
% 1,0 rGO katkı PVDF	110	1100
% 0,1 rPANIGO katkı PVDF	77	770
% 0,5 rPANIGO katkı PVDF	75	750
% 1,0 rPANIGO katkı PVDF	100	1000

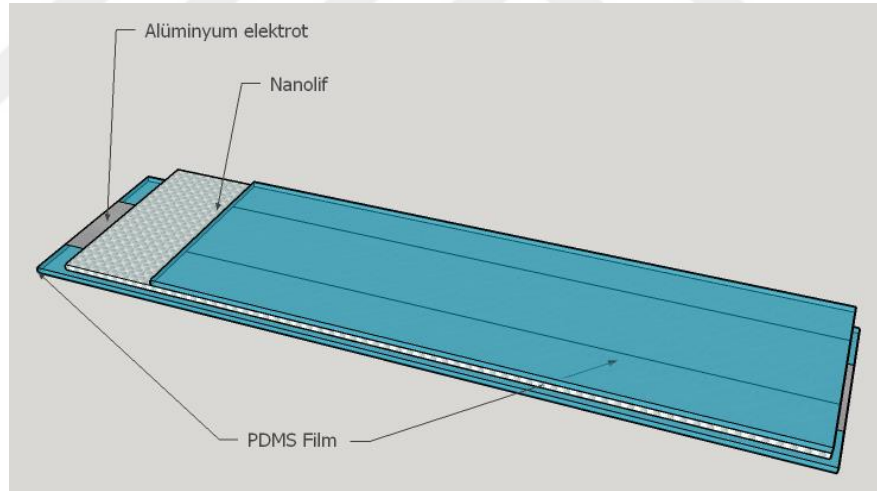


Şekil 2.2: Nanoliflerin elektrik alanda polarlanmasının gösterimi

Polarlama işleminden sonra piezoelektrik nanolifler, iç yüzeyi alüminyum folyo kaplı ve alüminyum yüzeyden elektrik kontağı alınmış PDMS (Şekil 2.3) filmler arasında alınarak nanojeneratör oluşturulmuştur (Şekil 2.4).

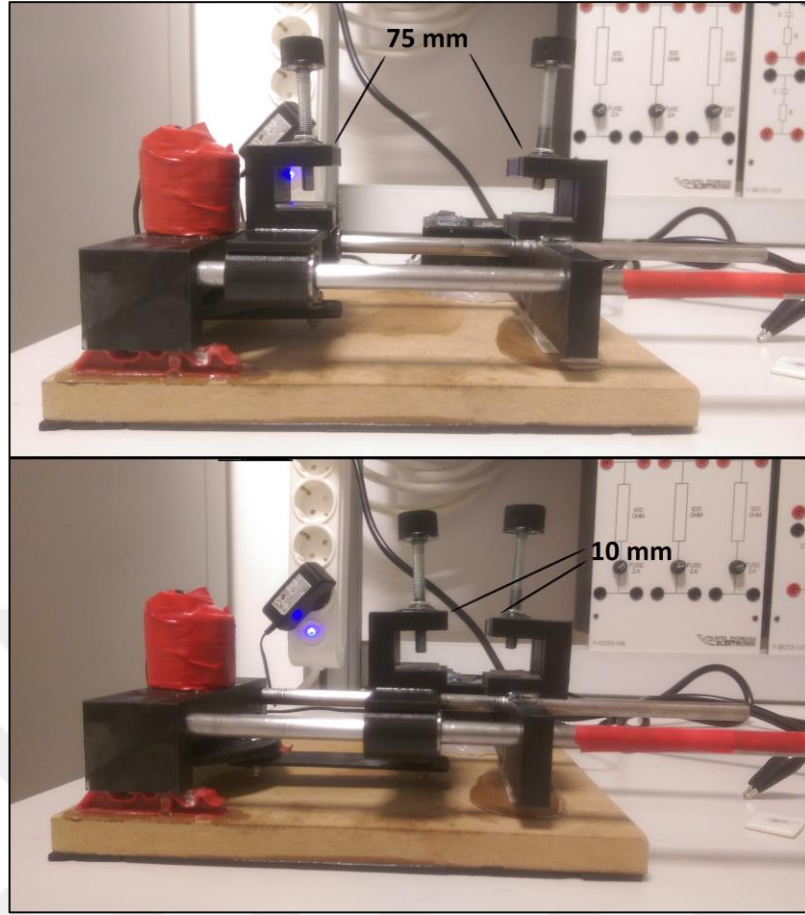


Şekil 2.3: Alüminyum elektrotlu PDMS filmlerin görüntüsü



Şekil 2.4: Nanojeneratörün şematik gösterimi

Piezoelektrik ölçüme hazırlanan nanojeneratör, düzenli kıvrılmaya maruz bırakılması için, bu tezde ilk defa tasarlanan test düzeneğine yerleştirilmiştir. Nanojeneratör iki ucundan mekanizmanın vidalı kısımlarına sıkıştırılmıştır. Motor çalıştırıldığında numunenin hareketli ucu mil üzerinde ileri geri hareket ederek nanojeneratörün kıvrılmasını sağlamaktadır (İki çene arası mesafe 75 mm olarak tasarlanmış ve çene, numuneyi, öteki çene ile arasında 10mm mesafe kalana kadar sıkıştırmış ve malzemenin kıvrılması sağlanmıştır) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Nanogeneratörün periyodik olarak bükülmesini sağlayan test mekanizmasının görüntüleri. Mekanizmaya bağlanan nanogeneratörün alüminyum elektrotlarından bakır tellerle kontak alınmıştır. Bakır teller, Bursa Teknik Üniversitesi Elektronik Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan GW-INSTEK 1102B osiloskopa bağlanmış ve oluşturulan sinyaller kaydedilmiştir.

2.3.3 Spektrofotometrik analizler

Tez çalışması kapsamında kaplamalı ve nanolife katkılı numunelerin optik özellikleri Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR spektrofotometre ile incelenmiştir. Spektrofotometrik analizler, 200 nm ile 825 nm arasında 5 nm'lik adımlarla absorbans değerinin incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

2.3.4 Termogravimetrik analizler

Tez çalışması kapsamında üretilen nanoliflere Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer-STA6000 TGA cihazında ve Bursa Teknik Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü

Laboratuvarı'nda bulunan Hitachi Hi-Tech STA7200 TGA cihazında gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizler, 30°C-600 °C arasında 10°C/dak ısıtma hızı ile N₂ atmosferinde; 600°C-900°C arasında 20°C/dak ısıtma hızı ile O₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik tayin için her bir numuneden 5-10 mg kadar alınarak analize sokulmuştur.

2.3.5 Mekanik testler

Tez çalışması kapsamında üretilen nanoliflerin mekanik özellikleri, Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan SHİMADZU-AGS-X Mekanik test cihazı ile incelenmiştir. Mekanik test için her bir konsantrasyondaki nanolife 3'er test uygulanmıştır. Numuneler 7 mm eninde ve çekme cihazının çeneleri arası mesafe 3,75 cm olacak şekilde seçilmişlerdir [72]. Çekme testinde numuneye 20 mm/saniye çekme uygulanmıştır.

2.3.6 Temas açısı testleri

Tez çalışması kapsamında üretilen nanoliflerin hidrofilik/hidrofobik davranışlarının incelenmesi için temas açısı testleri gerçekleştirilmiştir. Testlerde Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan ATTENSIION /THETA LITE optik temas açısı yüzey gerilimi ölçüm cihazı kullanılmıştır.

2.3.7 Optik mikroskop analizleri

Çalışma kapsamında kaplanmış, katkılanmış ve saf PVDF nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Bu işlem için Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Leica - BM2500 kullanılmıştır.

2.3.8 Morfolojik analizler

Tez çalışması kapsamında üretilen nanoliflerin morfolojik özellik analizleri İstanbul Teknik Üniversitesi TEMAG Laboratuvarında bulunan TESCAN VEGA 3 taramalı elektron mikroskopunda yapılmıştır. Analizler 500x, 1000x ve 7500x yaklaşma aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, her bir numuneden 100'er ölçüm alınarak lif çapı dağılımları belirlenmiştir.

Elde edilen SEM görüntülerinden faydalanılarak nanolifli yapıların birim alan başına kütleleri, birim hacim başına kütleleri, %boşluk miktarı, nanoliflerin yüzey alanı ve

nanoliflerin yüzey alanı başına kütle hesaplamaları yapılmıştır [73,74]. Bu hesaplamalar için nanolifli yapıların kalınlıkları, kütleleri ve ortalama yarıçap değerleri mikrometre, analitik terazi ve SEM fotoğraflarının IMAGEJ yazılımında analiz edilmesi ile elde edilmiştir.

Hesaplamalarda öncelikle her bir numunedeki 100 cm uzunluğundaki tek bir lifin hacmi, silindirin hacmi formülü ile hesaplanmıştır (Denklem 2.1). Tek bir lifin hacim bilgisi, özkütle eşitliğinde (Denklem 2.2) kullanılarak tek bir lifin kütlesi hesaplanmıştır. Ardından Çizelge 2.2 ve 2.3’de verilen nanolifli yapıların kütle değerleri, tek bir lifin kütlesine oranlanarak her bir numunedeki lif sayısı bulunmuştur (Denklem 2.3).

$$V = \pi r^2 h \quad (2.1)$$

$$d = m/V \quad (2.2)$$

$$LS = m_T/m_L \quad (2.3)$$

Denklem 2.1’de V tek bir lifin hacmini, r nanolif ortalama yarıçapını ve h lif uzunluğunu (100 cm) sembolize etmektedir. Denklem 2.2’de d PVDF’in özkütlesini, m tek bir lifin kütlesini ve V , 100 cm uzunluğundaki tek bir nanolifin hacmini sembolize etmektedir. Denklem 2.3’de ise LS numunedeki lif sayısını, m_T kesilmiş numunenin toplam ağırlığını ve m_L tek bir lifin ağırlığını göstermektedir.

Her bir nanolifli yapının, dikdörtgenler prizması olarak düşünülerek Çizelge 2.4’de verilen kalınlık değerleri de kullanılarak boşluklu hacmi hesaplanmıştır (Denklem 2.4). Ardından denklem 2.3’de elde edilen numunedeki lif sayısı değeri ve denklem 2.1’den elde edilen 100 cm uzunluğunda tek bir lifin hacmi kullanılarak nanolifli yapıdaki toplam lif hacmi hesaplanmıştır (Denklem 2.5). Son olarak toplam lif hacmi numune hacmine oranlanarak %boşluk miktarı hesaplanmıştır (Denklem 2.6).

$$V_n = 8,5 \times 3,5 \times k \quad (2.4)$$

$$V_L = LS \times V \quad (2.5)$$

$$\%Boşluk = (V_n - V_L)/V_L \quad (2.6)$$

Denklem 2.4’deki V_n numunenin toplam (boşluk+nanolif) hacmini, k numunenin kalınlığını belirtmektedir. Numunenin en ve boy uzunluk ölçüm sonuçları bölüm

2.2.3'de belirtilmiştir. Denklem 2.5'de V_L numunedeki toplam lif hacmini göstermektedir. Denklem 2.6'da $\%Boşluk$ ifadesi ise numunedeki boşluk yüzdesini sembolize edilmektedir.

Numunelerin birim hacim başına kütleleri, Çizelge 2.2 ve 2.3'deki kütle verilerinin denklem 2.4 ile hesaplanan V_n değerlerine oranlanarak hesaplanmıştır (Denklem 2.7). Numunelerin birim alan başına kütleleri ise çizelge 2.2 ve 2.3'deki kütle verilerinin, bölüm 2.2.3'de belirten en ve boy değerlerinin çarpımı ile elde edilen alan değerine oranlanmasıyla hesaplanmıştır (Denklem 3.8).

$$m_{hac} = \frac{m_n}{8,5 \times 3,5 \times k} \quad (2.7)$$

$$m_{al} = \frac{m_n}{8,5 \times 3,5} \quad (2.8)$$

Denklem 2.7'deki m_{hac} , birim hacim başına kütle değerini, m_n ise numune ağırlığını temsil etmektedir. Denklem 2.8'de de m_{al} birim alan başına kütle, m_n ise numune ağırlığını sembolize etmektedir.

Numunelerdeki tek bir yüzey alanı değerleri, silindirin yüzey alanı formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem 2.9). Her bir numunedeki toplam teorik yüzey alanı değeri ise denklem 2.9 ile hesaplanan tek lif yüzey alanı değerlerinin Denklem 2.3'de hesaplanan lif sayısı değerleri ile çarpılması ile hesaplanmıştır (Denklem 2.10). Denklem 2.10 ile elde edilen yüzey alanı değerlerinin çizelge 2.2 ve 2.3'de verilen kütle değerlerine oranlanması ile birim kütle başına yüzey alanı değerleri hesaplanmıştır.

$$A_{ya} = 2\pi r h \times LS \quad (2.9)$$

$$m_{ya} = A_{ya}/m_n \quad (2.10)$$

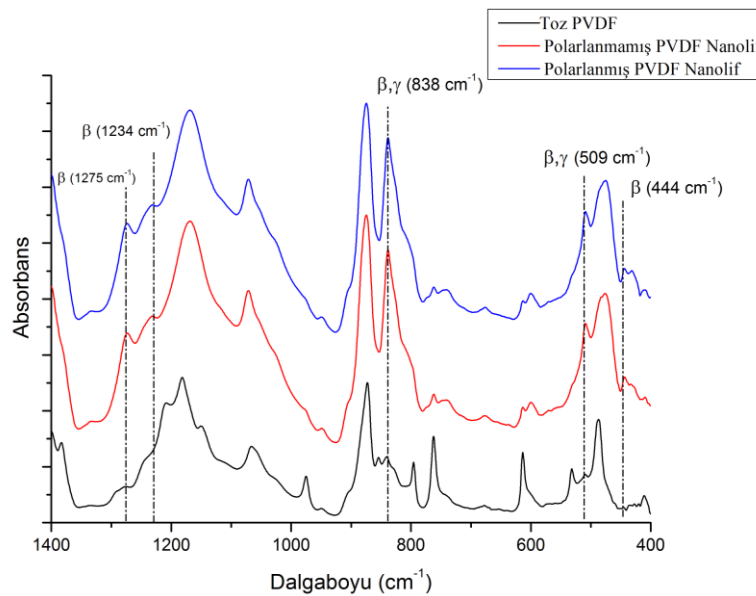
Denklem 2.9'da A_{ya} , numunedeki nanoliflerin yüzey alanını temsil etmektedir. r , numunedeki nanoliflerin ortalama yarıçapını, h ise lif boyunu temsil etmektedir. denklem 2.10'da m_{ya} , yüzey alanı başına ağırlığı, m_n ise numune ağırlığını sembolize etmektedir.

3. BULGULAR

3.1 FT-IR Analizleri

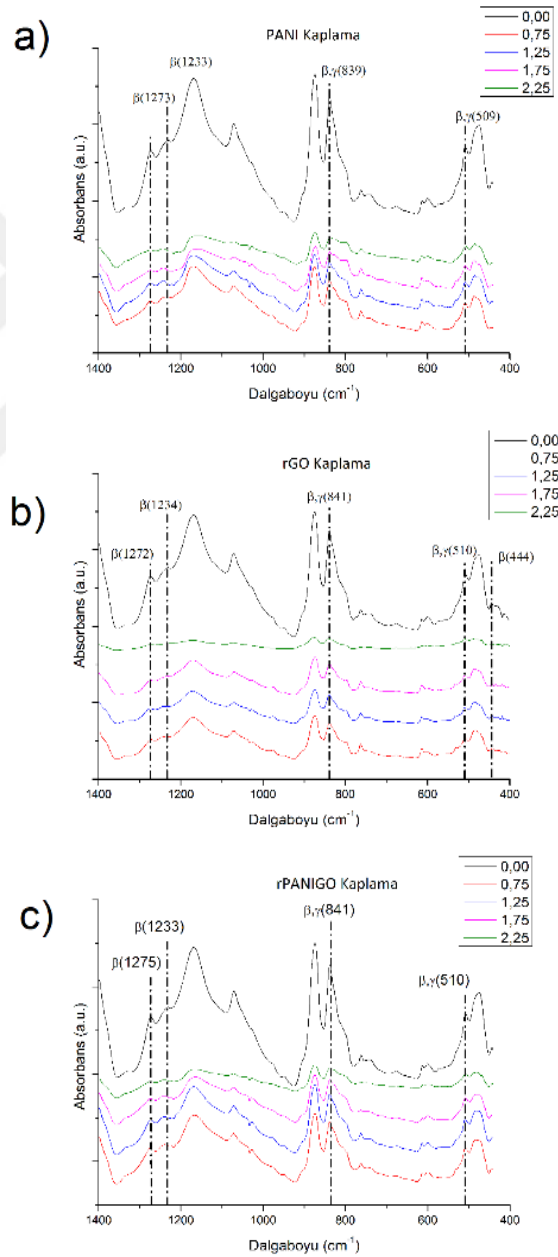
PVDF zincirleri çoğunlukla α , β ve γ kristalin fazlarında bulunur. Bu fazlar arasında polimere uygulanan prosesler veya üretim sonrası uygulanan işlemler ile geçiş mümkün olmaktadır. Bu kristalin fazlar arasında β faz ise PVDF'in piezoelektrik/ferroelektrik özellikleri kazandığı fazdır [75]. PVDF'in α , β ve γ kristalin fazları, FT-IR spektroskopisi ile belirlenmektedir. β kristalin fazda PVDF, 440 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} dalgalıboylarında absorbanans pikleri vermektedir. 510 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} dalgalıboylarındaki absorbanans pikleri ayrıca γ kristalin fazı da belirlemede rol oynamaktadır [49].

PVDF nanoliflerde β faz etkisinin gözlenmesi için elektrik alanda polarlanmış nanolif, polarlanmamış nanolif ve toz PVDF FT-IR analizine sokulmuştur. Belirlenen dalgalıboylarındaki absorbanans piklerinin toz PVDF'de oluşmadığı; fakat hem polarlanmış hem de polarlanmamış nanoliflerde oluştuğu gözlenmiştir. Polarlanmış ve polarlanmamış nanoliflerde ise β faz piklerinde kayda değer bir değişim saptanmamıştır (Şekil 3.1). Polimerin toz formdan nanolif formuna geçerken hem lif çekim prosesi gereği uğradığı oryantasyondan, hem de çözülmüş halde iken uğradığı büyük elektriksel alan etkisinden dolayı β faza geçtiği görülmektedir [49, 50].



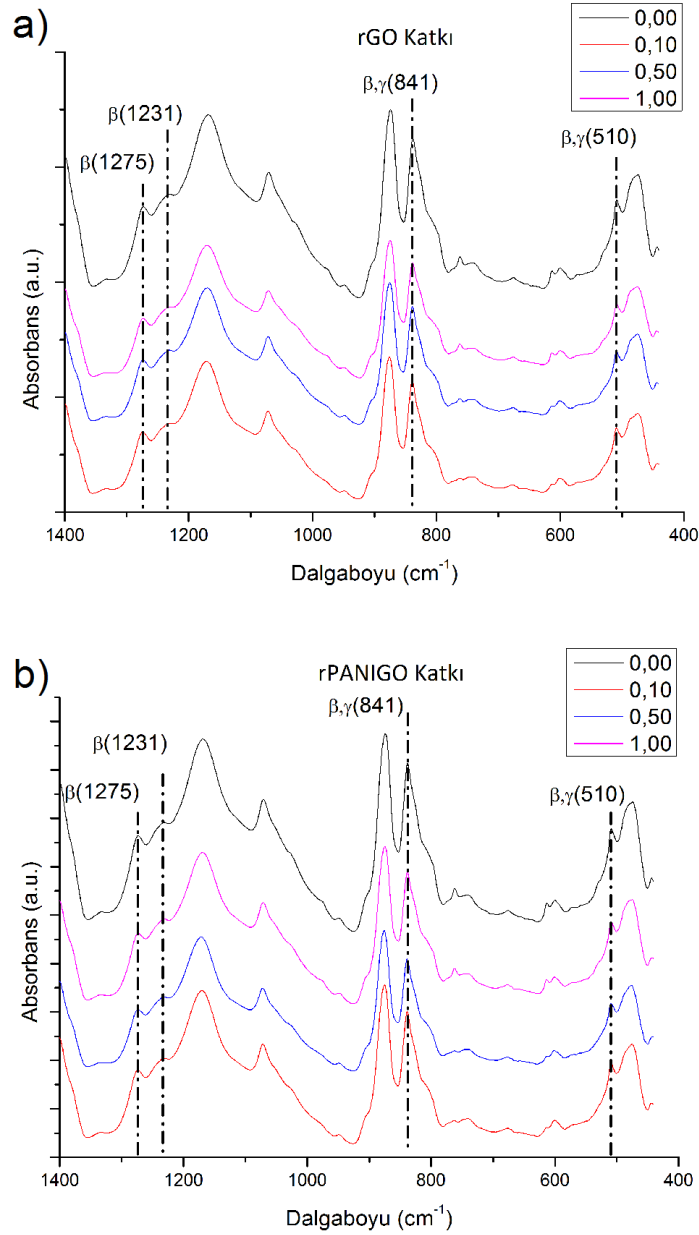
Şekil 3.1: PVDF'de β faz oluşumunu gösteren FT-IR Spektrumları

rGO, rPANIGO ve PANI kaplanmış ve polarlama işlemi uygulanmış nanoliflere yapılan FT-IR analizinde 440 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} dalgalıboylarında absorbands pikleri gözlenmiştir. Fakat kaplama uygulanmış ve polarlanmış nanoliflerin spektrumları kaplanmamış ve polarlanmış PVDF nanolif ile kıyaslandığında spektrumdaki tüm piklerin şiddetinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.2). Pik şiddetlerindeki düşüşün sebebi, FT-IR analizine giren aktif yüzeyin PVDF'in üzerine kaplanmış rGO, rPANIGO veya PANI olmasından dolayıdır. Kiplama malzemelerinin β -kristalin faz piklerini maskeleymesi, rGO kaplı numunelerde maksimuma ulaşmıştır.



Şekil 3.2: a)PANI, b)rGO ve c)rPANIGO kaplı PVDF nanoliflere ait FT-IR spektrumları

rGO ve rPANIGO katkıli nanoliflere ait FT-IR spektrumlarında ise katkı malzemeleri kaplamalı numunelerdekine benzer bir şekilde absorbanı artırmış ve β -kristalin faz piklerini bir miktar maskeleyiştir. Fakat bunun pik şiddetine, kaplamalı numunelere oranla oldukça kısıtlı bir etkisi olduğu gözlenmiştir (şekil 3.3).



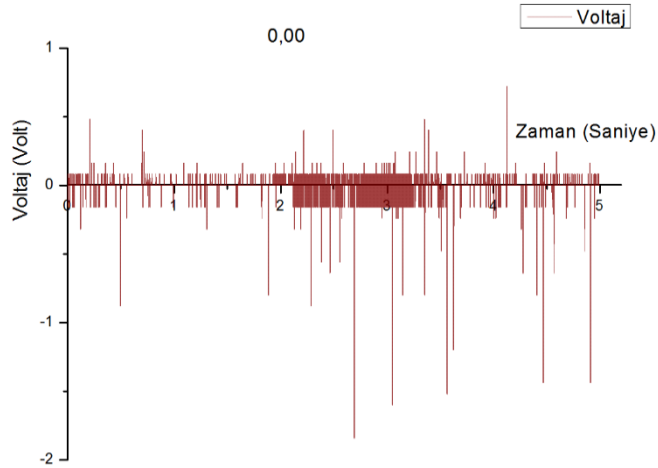
şekil 3.3: a) rGO katkıli ve b) rPANIGO katkıli PVDF nanoliflere ait FT-IR spektrumları

3.2 Piezoelektrik Ölçümler

Üretilen bütün nanolifli yapılar, yöntem bölümünde tarif edildiği şekilde nanojeneratör haline getirildikten sonra osiloskopa bağlanarak ölçümler alınmıştır. Ölçümler sonucunda nanojeneratörlerden alınan maksimum voltajlar, tepeden tepeye (peak-to-peak) ölçülerek belirlenmiştir. Bunun yanı sıra nanojeneratörlerin mekanik

etki ile ortaya çıkardığı elektriksel sinyaller grafiğe dökülerek kaplama/katkılama işlemlerinin etkisi değerlendirilmiştir.

Alınan piezoelektrik ölçümler sonucunda herhangi bir işlem uygulanmamış saf PVDF nanolif için maksimum voltaj 1,92 V olarak ölçülmüştür (Şekil 3.4).

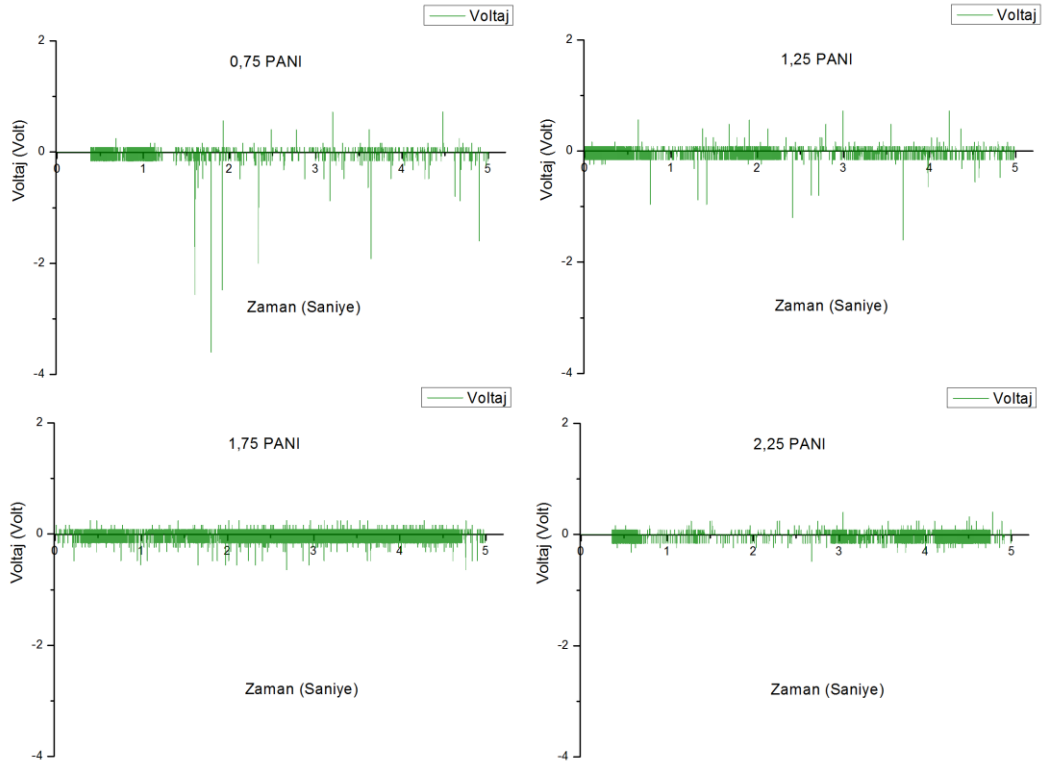


Şekil 3.4: Saf PVDF nanolife ait piezoelektrik çıkış voltaj sinyalleri

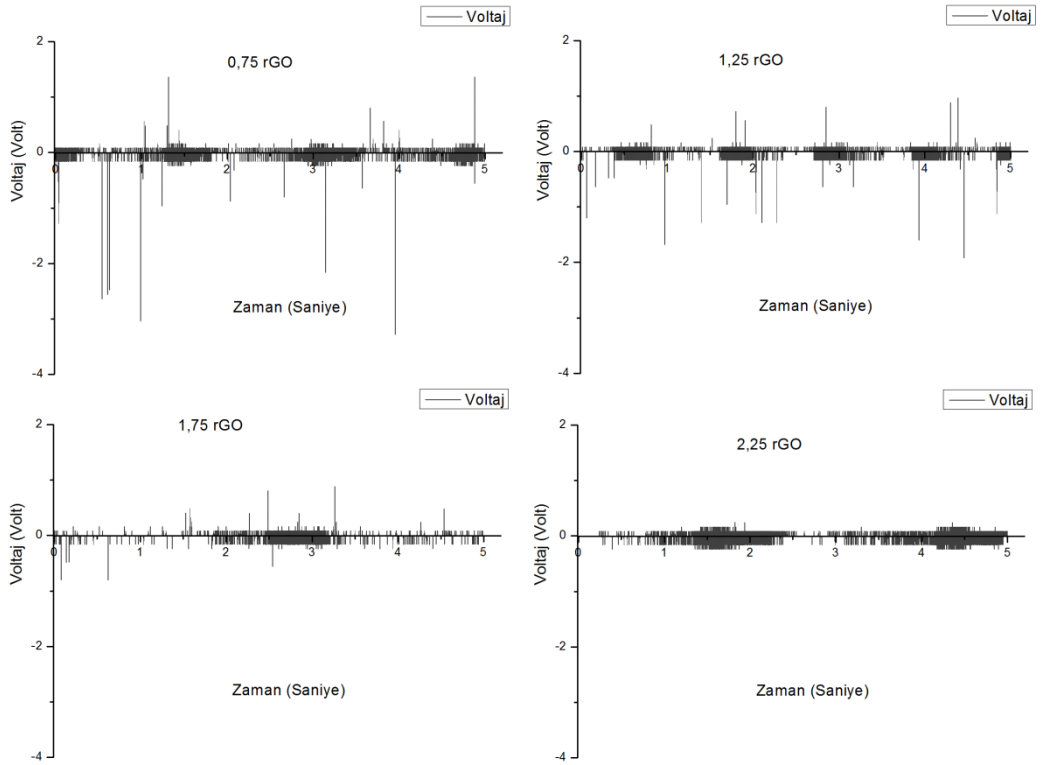
Her bir yüzeyine 0,75 mg, 1,25 mg, 1,75 mg ve 2,25 mg PANI kaplanmış nanoliflerden alınan piezoelektrik ölçümler neticesinde maksimum voltaj, sırasıyla, 3,60 V, 1,60 V, 0,88 V ve 0,56 V olarak ölçülmüştür (Şekil 3.5).

Kaplama malzemesi olarak rGO kullanılan nanolifli yapılarda, maksimum voltaj değeri 0,75 mg kaplama malzemesinde 3,28 V olarak ölçülmüştür. 1,25 mg, 1,75 mg ve 2,25 mg'lık numunelerde sırasıyla 1,92 V, 1,04 V ve 0,40 V çıkış voltajı gözlenmiştir (Şekil 3.6).

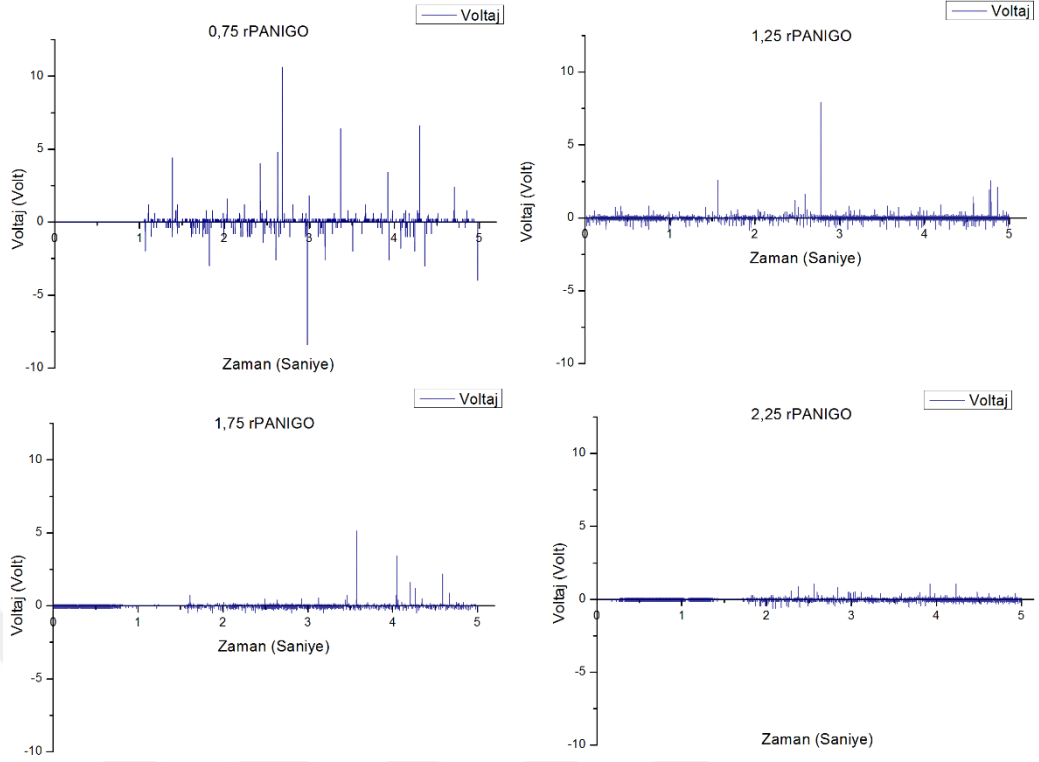
Kaplamalı numunelerde en yüksek sonucu veren, 0,75 mg rPANIGO hibrit malzemesi içeren nanolifli yapı 10,60 V gerilim üretmiştir. Bu değer, 1,25 mg, 1,75 mg ve 2,25 mg numunelerde sırasıyla 8,24V, 5,12 V, ve 1,20 V olarak belirlenmiştir. rPANIGO kaplama, sadece maksimum voltajı değil sinyal sayısını (sinyal yoğunluğu) da artırarak daha hassas bir piezoelektrik sistemin ortaya çıkmasını sağlamıştır (Şekil 3.7). Kaplamalı numunelerde kaplama miktarının artmasıyla voltajın ve sinyal yoğunluğunun azalması, kaplama malzemelerinin öz dirençlerinin metallere nazaran oldukça yüksek olmasından kaynaklanmıştır. Araştırmalarımıza göre, literatürde bu durumu dikkate alan bir çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 3.5: PANI kaplı nanoliflere ait voltaj çıkış sinyalleri



Şekil 3.6: rGO kaplanmış PVDF nanoliflere ait voltaj çıkış sinyalleri



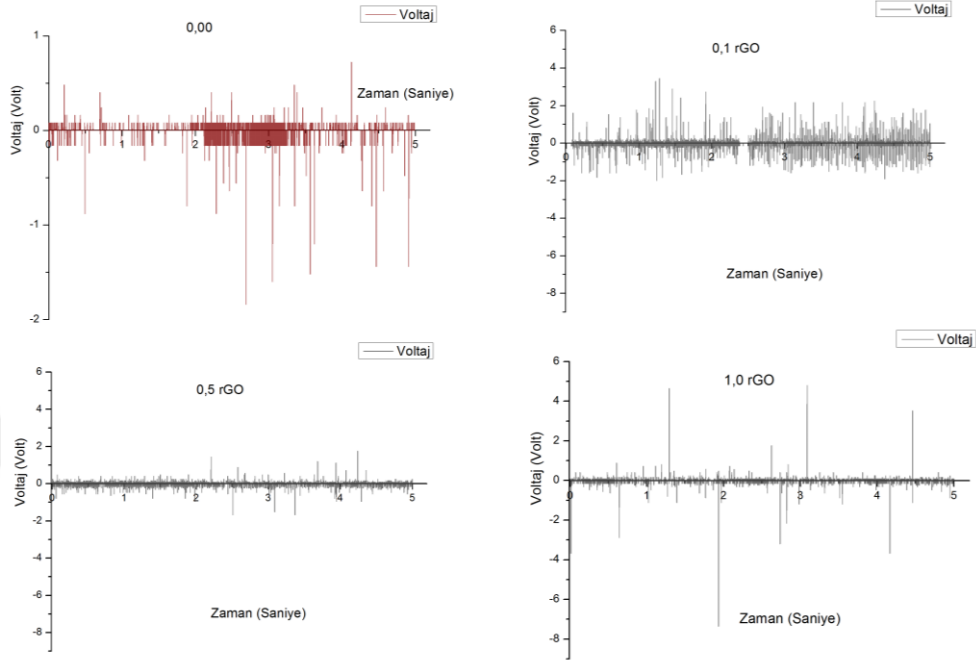
Şekil 3.7: rPANIGO kaplanmış nanoliflere ait voltaj çıkış sinyalleri

Nanolif yüzeyine iletken malzeme kaplamasının yanı sıra çalışma kapsamında nanolif içerisine iletken dolgu (rGO ve rPANIGO) yapılarak üretilen nanojeneratörlerden de piezoelektrik ölçümler alınmıştır. Katkılı nanoliflerin çıkış voltaj değerlerinin ve çıkış sinyallerinin formasyonunun kaplamalı olanlara nazaran oldukça farklılık arzettiği gözlenmiştir.

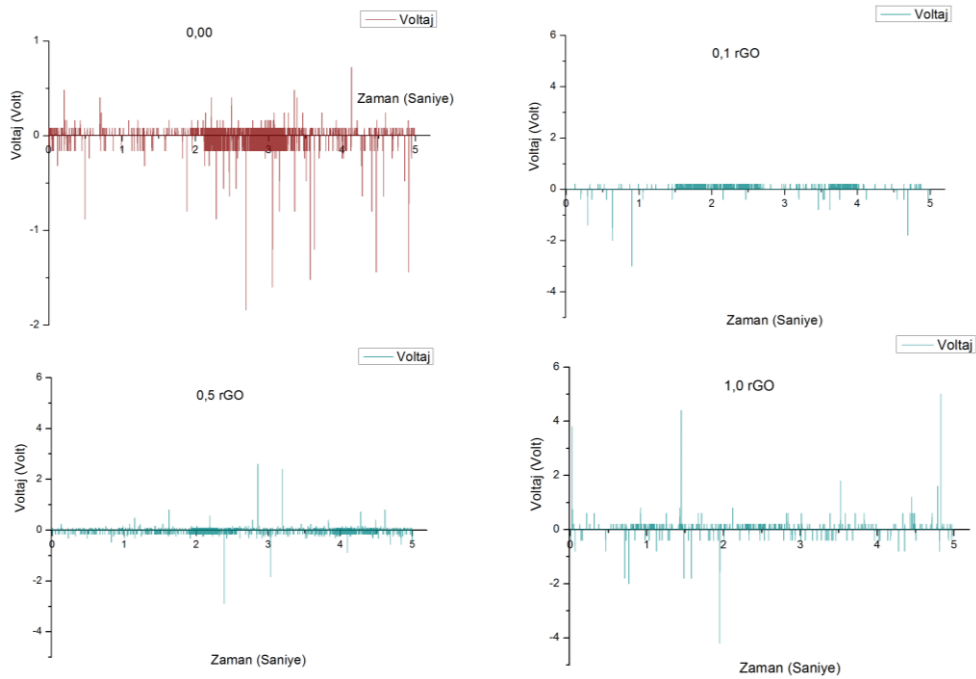
rGO katkıli nanoliflerde %0,1'lik numunede, kaplamalı nanoliflerde hiç karşılaşılmamış bir sinyal yoğunluğu ortaya çıkmıştır. Nanolif içerisine dolgu miktarı arttıkça hem maksimum çıkış voltajı artmış, hem de sinyal sayısında azalma meydana gelmiş; sinyaller daha ziyade x-ekseni üzerinde yoğunlaşmaya başlamıştır [76] (Şekil 3.8). Maksimum çıkış voltajı %1,0 rGO katkıli numunede 7,84 V, %0,5 rGO katkıli numunede 1,84 V ve %0,1 rGO katkıli numunede 3,44 V olarak ölçülmüştür.

rPANIGO dolgululu nanoliflerde hem kaplamalı numunelerin hem de rGO katkıli numunelerin aksine bir sonuç ortaya çıkmıştır. Bu numunelerde rPANIGO katkılama miktarı arttıkça maksimum çıkış voltaj değeri ve sinyal yoğunluğu bariz bir şekilde artmıştır. Çıkış voltaj grafiği rGO katkısı ile karşılaştırıldığında sinyal yoğunluğunun daha az kaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 3.9). Maksimum çıkış voltajları ise %1,0'lik numunelerde 5,0 V, %0,5'lik numunede 2,88 V ve %0,1'lik numunede 3,00 V

gerilim olarak üretilmiştir. Bu duruma, solvent içerisindeki rPANIGO'daki PANI yüzeyin emeraldin-bernigranilin geçişinin tam olarak kontrol altında tutulamaması nedeniyle, rPANIGO katkının iletken-dielektrik arası bir karakter sergilemesinin yol açtığı düşünülmektedir.



Şekil 3.8: rGO katkılı nanoliflere ait çıkış voltaj sinyalleri



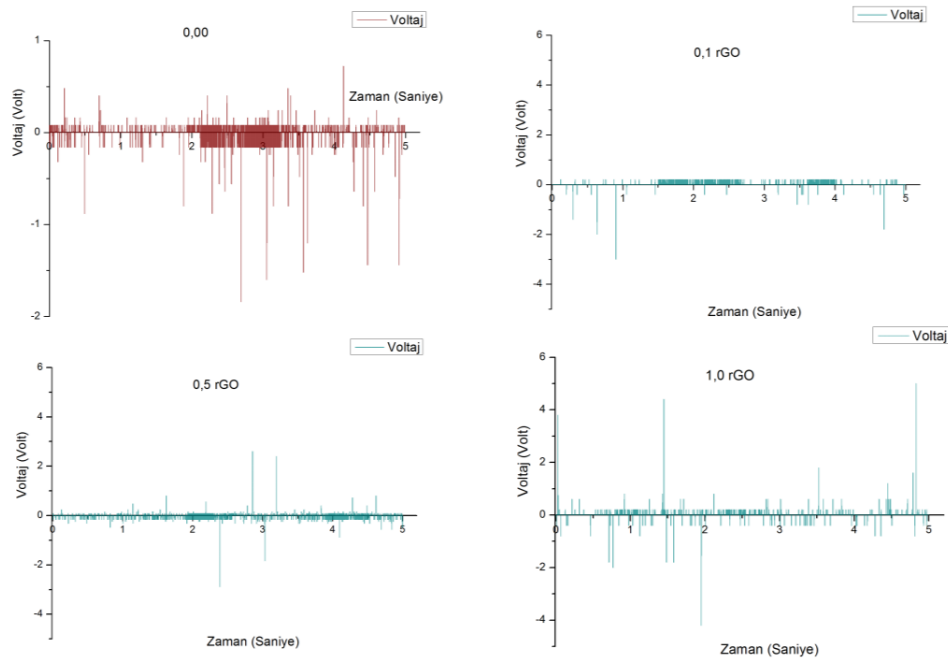
Şekil 3.9: rPANIGO katkılı nanoliflere ait çıkış voltaj sinyalleri

Sonuç olarak, alınan piezoelektrik ölçümler sonucunda herhangi bir işlem uygulanmamış saf PVDF nanolif için maksimum voltaj 1,92 V olarak ölçülürken,

0,75 mg PANI kaplanmış nanoliflerden 3,60 V , 0,75 mg rGO kullanılan 3,28 V ve 0,75 mg rPANIGO hibrit malzemesi içeren nanolifli yapılardan 10,60 V maksimum gerilim elde edilmiştir. Katkılı nanoliflerde maksimum gerilim %1,0 rGO katkı numunede 7,84 V ve %1,0 rPANIGO dolgululu nanoliflerde 5,0 V olarak elde edilmiştir (Çizelge 3.1).

Görüldüğü üzere, saf PVDF nanojeneratörün voltaj değeri, çalışma kapsamında nanolife uygulanan her iletken kaplama malzemesinde artırılmıştır; fakat tüm kaplama malzemelerinde kaplama miktarı arttıkça voltaj değerinin azaldığı saptanmıştır. Kaplama miktarındaki artış sadece çıkış voltajını değil, çıkış sinyallerindeki yoğunluğu da azaltmıştır. Nanolife rGO ve rPANIGO dolgulama işlemi yapıldığında ise birim zamanda üretilen sinyal miktarının arttığı gözlenmiştir. Özellikle %0,1 rGO içeren nanojeneratörün basınca duyarlılığı Şekil 3.8’de görüldüğü üzere diğer katkı ve kaplamalı numunelere kıyasla oldukça fazladır.

Piezoelektrik ölçümler sonucunda organik iletkenler ile tasarlanan esnek ön elektrotların, yine organik iletkenlerle üretilmiş kompozit nanoliflerden daha verimsiz çalıştığı gözlenmiştir. Benzer esnek elektrot uygulaması, aynı organik iletkenlerle daha ince kaplamalar ile veya öz direnci daha düşük iletkenler kullanılarak tasarlandığında daha yüksek performans sergileyebileceği düşünülmektedir [77]. Bunun yanı sıra katkı nanoliflerin, hassasiyetleri dikkat çekmektedir.



Şekil 3.10: rPANIGO katkı nanoliflere ait çıkış voltaj sinyalleri

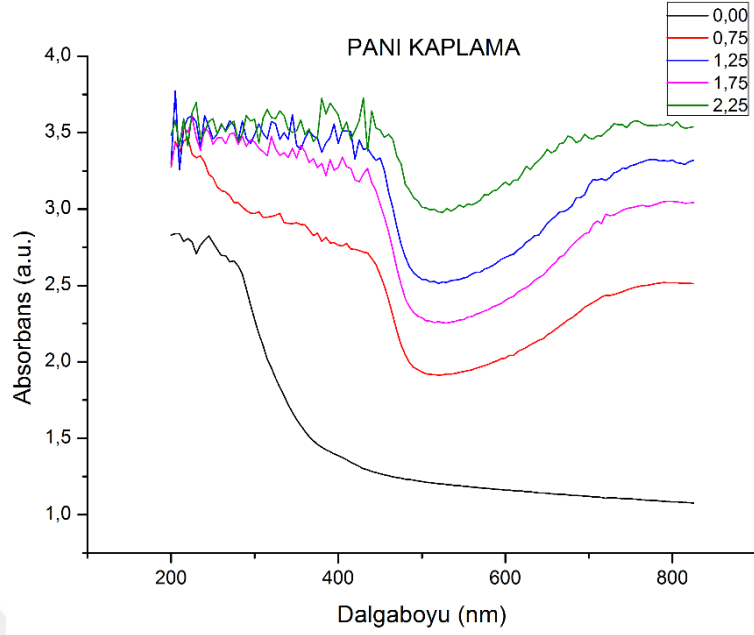
Çizelge 3.1: Kaplamalı ve katkılı nanoliflerin piezoelektrik testlerde ürettikleri maksimum voltajlar

Numune	Maksimum Voltaj(V)
PVDF	1,92
0,75 mg PANI kaplı PVDF	3,60
1,25 mg PANI kaplı PVDF	1,60
1,75 mg PANI kaplı PVDF	0,88
2,25 mg PANI kaplı PVDF	0,56
0,75 mg rGO kaplı PVDF	3,28
1,25 mg rGO kaplı PVDF	1,92
1,75 mg rGO kaplı PVDF	1,04
2,25 mg rGO kaplı PVDF	0,40
0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	10,60
1,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	8,24
1,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	5,12
2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	1,20
%0,1 rGO katkılı PVDF	3,44
%0,5 rGO katkılı PVDF	1,84
%1,0 rGO katkılı PVDF	7,84
%0,1 rPANIGO katkılı PVDF	3,00
%0,5 rPANIGO katkılı PVDF	2,88
%1,0 rPANIGO katkılı PVDF	5,00

3.3 Spektrofotometrik Analizler

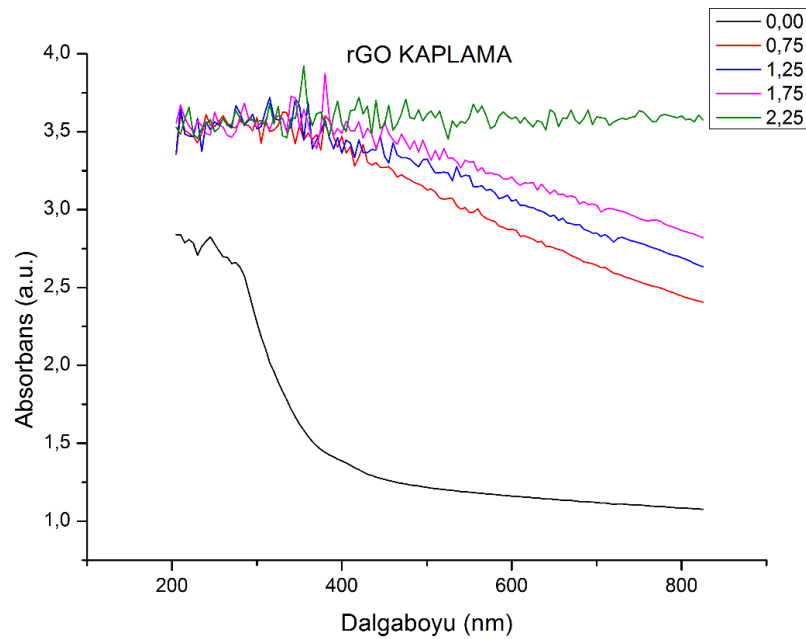
rGO, rPANIGO ve PANI kaplı PVDF nanoliflerin ve rGO ve rPANIGO katkılı PVDF nanoliflerin 200-825 nm dalgaboyu aralığında absorpsiyonları ölçülmüştür. Beklendiği üzere kaplama/katkı miktarı arttıkça ışık absorpsiyonu artmıştır.

PANI kaplı nanoliflerde absorpsiyon kaplama miktarı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Fakat 1,75 mg PANI ile kaplanmış nanolif, 1,25 mg PANI ile kaplanmış nanolife nazaran daha düşük bir absorpsiyon eğrisi çizmiştir. Tüm PANI kaplı nanolifler, 520 nm dalgaboyunda ani bir absorpsiyon düşüşü sergilemekte ve ardından yeniden absorpsiyon değeri artmaktadır (Şekil 3.10). 520 nm'deki bu ani düşüşün sebebi, bu dalgaboyunda PANI makromolekülünde gerçekleşen π - π^* ve π -polaron geçişlerinden kaynaklanmaktadır [78].



Şekil 3.11: PANI kaplı nanoliflere ait absorbans spektrumu

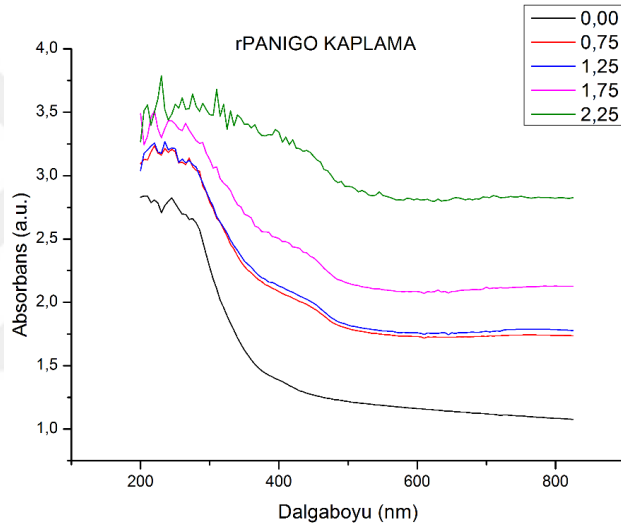
rGO kaplı nanoliflerde ise gürültülü absorbans eğrileri göze çarpmaktadır. Her bir numunenin absorbans değerleri kaplama miktarı ile doğru orantılı olarak artmıştır. rGO kaplı numunelerin tamamı yakın kızılötesi bölgede minimum seviyede iken görünür bölgeye yaklaşırken artan eğriler vermişlerdir. 0,75mg, 1,25mg ve 1,75mg'lik numuneler, görünür bölgede 800 nm civarından UV bölgeye geçişe kadar artan bir absorbans eğrisi sergilerken; 2,25 mg'lik numune 800 nm civarında maksimum absorbansını sergilemiş ve sabit bir eğri vermiştir. Tüm numuneler, UV bölgede maksimum absorbans değerini sergilemişlerdir (Şekil 3.11)



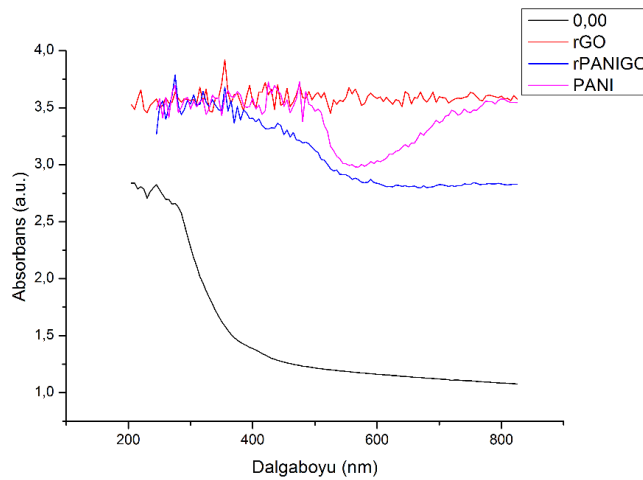
Şekil 3.12: rGO kaplı nanoliflere ait absorbans spektrumu

rPANIGO kaplı nanoliflerde, PANI ve rGO kaplamalı nanoliflerdekinden farklı olarak karakteristik olmayan, kaplamasız nanolife ait grafiğe çok yakın absorptans eğrileri ortaya çıkmıştır. Işık absorpsiyonu diğer kaplamalarda olduğu gibi kaplama miktarıyla doğru orantılı olarak artmıştır. rPANIGO kaplı nanolifler, kaplamasız PVDF nanoliften farklı olarak IR bölgede daha yüksek ışık absorpsiyonu sergilemişlerdir. Ayrıca 450 nm civarında belirli belirsiz bir pik ortaya çıkmış, ardından UV bölgedeki çarpıcı absorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 3.12).

Bunun yanı sıra tüm kaplama malzemelerinde maksimum absorptansı veren numuneler ele alındığında UV bölgede hemen hemen aynı absorptans eğrilerini vermişlerdir (Şekil 3.13). rGO, rPANIGO ve PANI arasında sadece PANI, karakteristik yeşil renginden dolayı görünür bölgede pik yapmıştır.

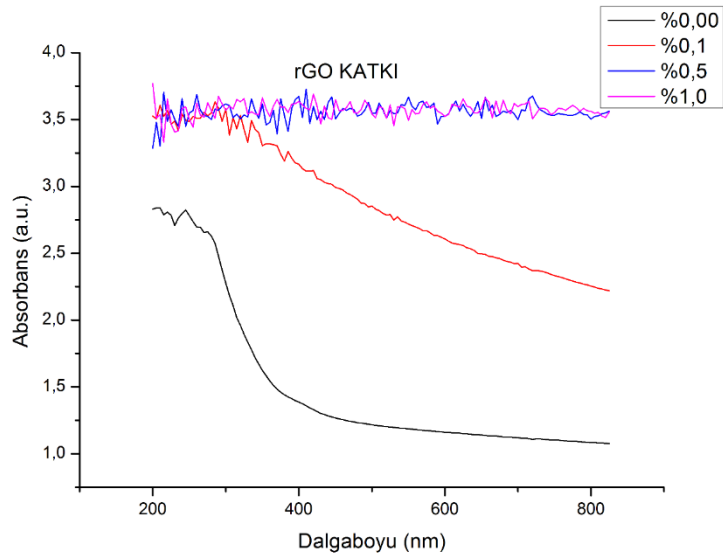


Şekil 3.13: rPANIGO kaplı nanoliflere ait absorptans spektrumu

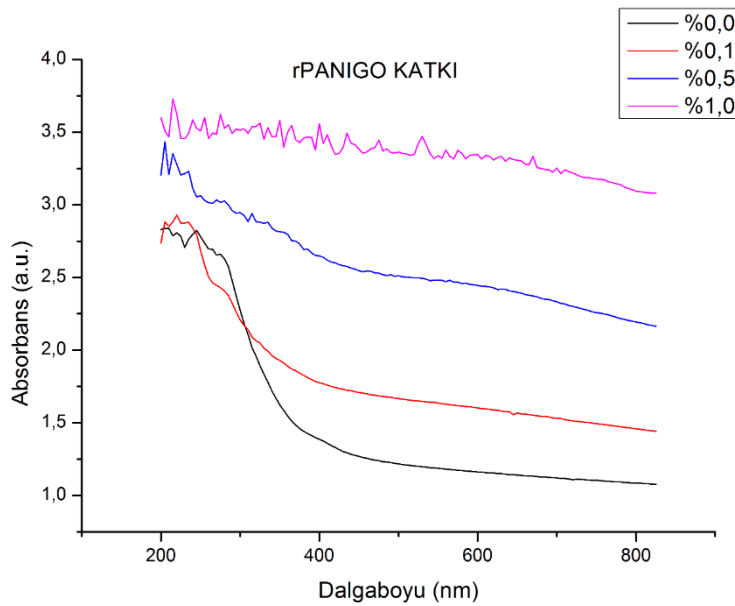


Şekil 3.14: rGO, rPANIGO ve PANI kaplı nanoliflerin 2,25mg'lik numunelerine ait absorptans spektrumları

Katkılı numunelerde de kaplamalı numunelere benzer optik özellikler gözlenmiştir. rGO katkısında %1,0 ve %0,5'lik numunelerin, birbirine yaklaşık olarak eşdeğer absorpsiyon karakteristiğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu numunelerde absorpsiyon kıvılcığı bölgesinde artarak 800 nm'ye kadar artarak devam etmiş, devamında ise stabil kalmıştır. %0,1'lik numune ise katkısız nanolife daha yakın bir spektrum ortaya koymuştur (Şekil 3.14). rPANIGO katkılı nanoliflerde, rGO katkılı nanoliflerde olduğu gibi konsantrasyon ile doğru orantılı bir absorpsiyon eğrisi artışı gözlenmiştir (Şekil 3.15). Kaplama ve katkı malzemelerinin her birinin özellikle UV bölgede ışığı absorbe ettiği gözlenmektedir.



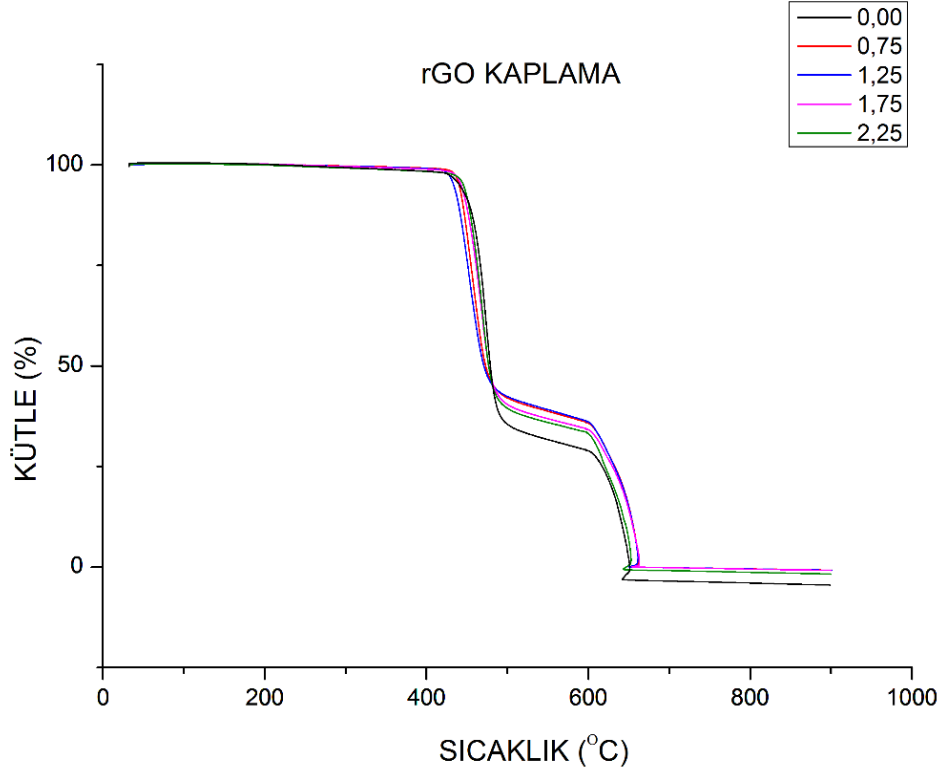
Şekil 3.15: rGO katkılı nanoliflere ait absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.16: rPANIGO katkılı nanoliflere ait absorpsiyon spektrumu

3.4 Termogravimetrik Analizler

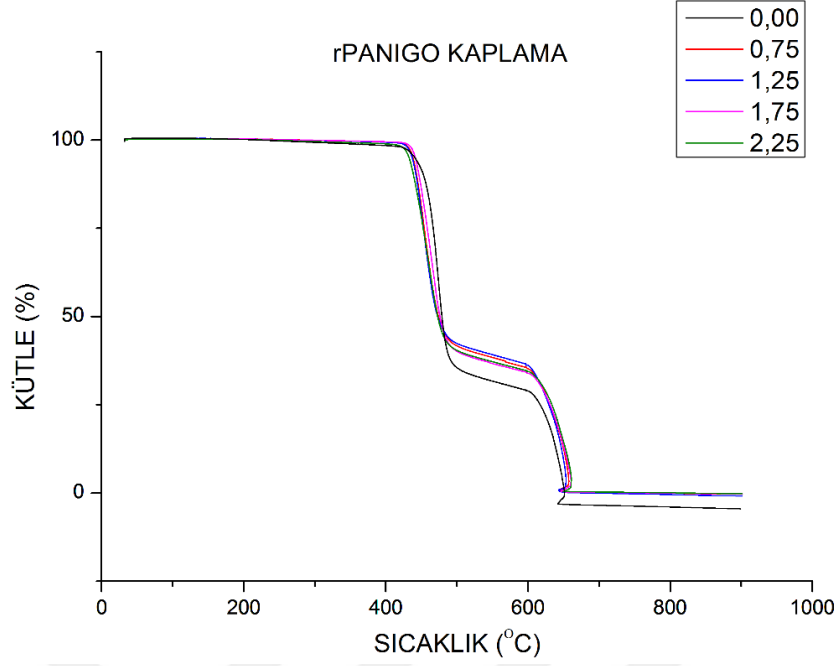
rGO kaplı nanolifler, 170 °C civarında erimeye başlamıştır. 430°C’de bozulmaya başlamış ve kütlelerinin %62 kadarını kaybetmişlerdir. 600°C’den sonra ise oksijen gazına geçildiğinden oksidasyon başlamış ve kütlelerinin tamamı uçurulmuştur (Şekil 3.16).



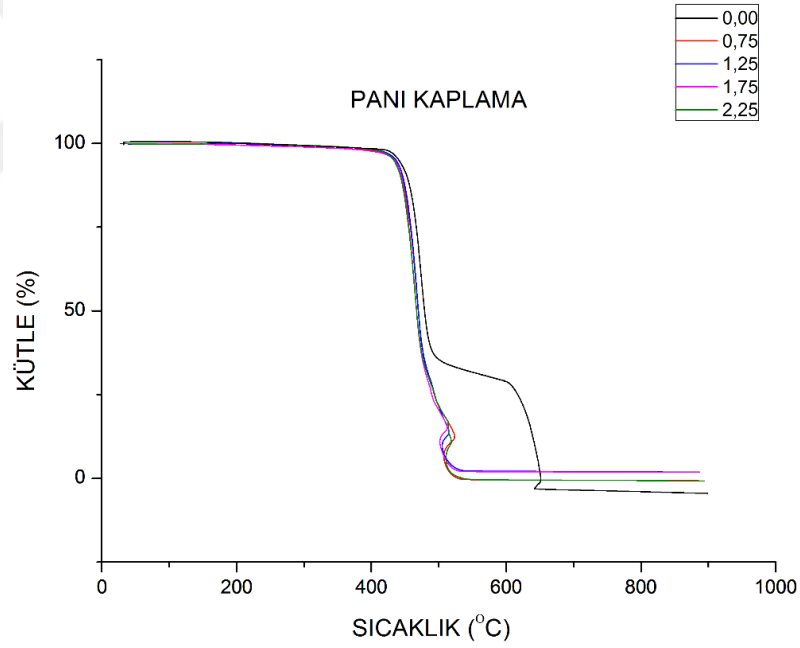
Şekil 3.17: rGO kaplamalı PVDF nanoliflerin termogramları

rPANIGO kaplı nanolifler ise 185°C civarında erimeye başlamıştır. 450°C’de bozulmaya başlamış ve kütlelerinin %65 kadarını kaybetmişlerdir. 600°C’den sonra ise oksijen gazına geçildiğinden oksidasyon başlamış ve kütlelerinin tamamı uçucu faza geçmiştir. Ayrıca rPANIGO kaplama miktarları, termogravimetrik karakterde küçük miktarlarda ortaya koymuştur (Şekil 3.17).

PANI kaplı nanoliflerde, 165 °C’de erime başlamıştır. 440 °C civarında ise ısı bozulma başlamış ve malzeme 50 °C’lık bir sıcaklık artışıyla kütlelerinin %75 kadarını yitirmiştir. Analizin programı gereği 600 °C’de beslenen gaz oksijene geçmesine rağmen, 525°C’de oksidasyon sona ermiş ve kütle sıfıra inmiştir (Şekil 3.18).

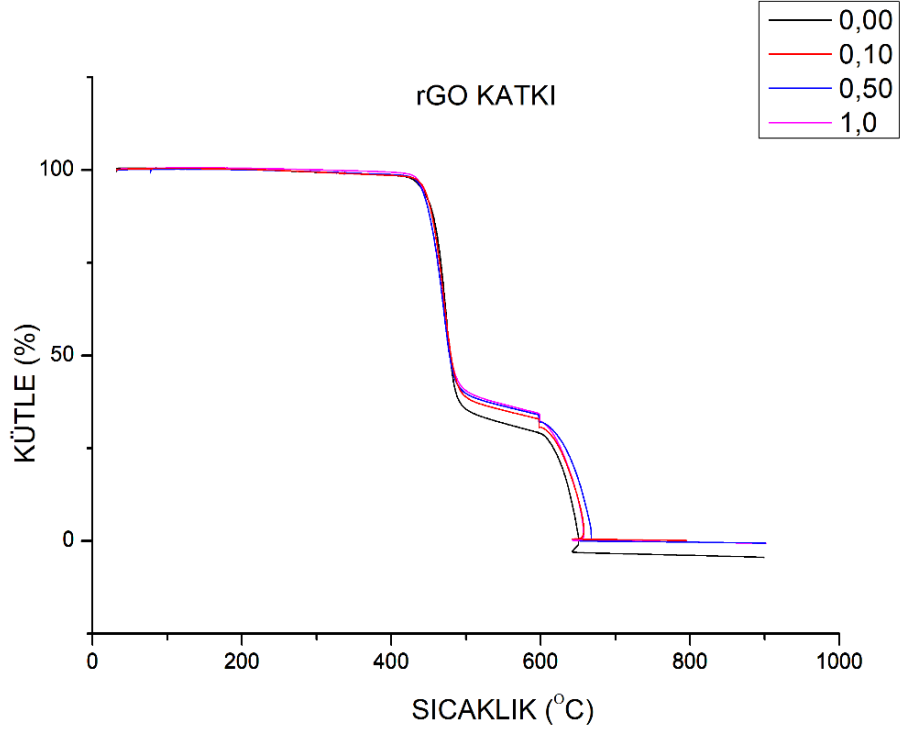


Şekil 3.18: rPANIGO kaplamalı PVDF nanoliflerin termogramları

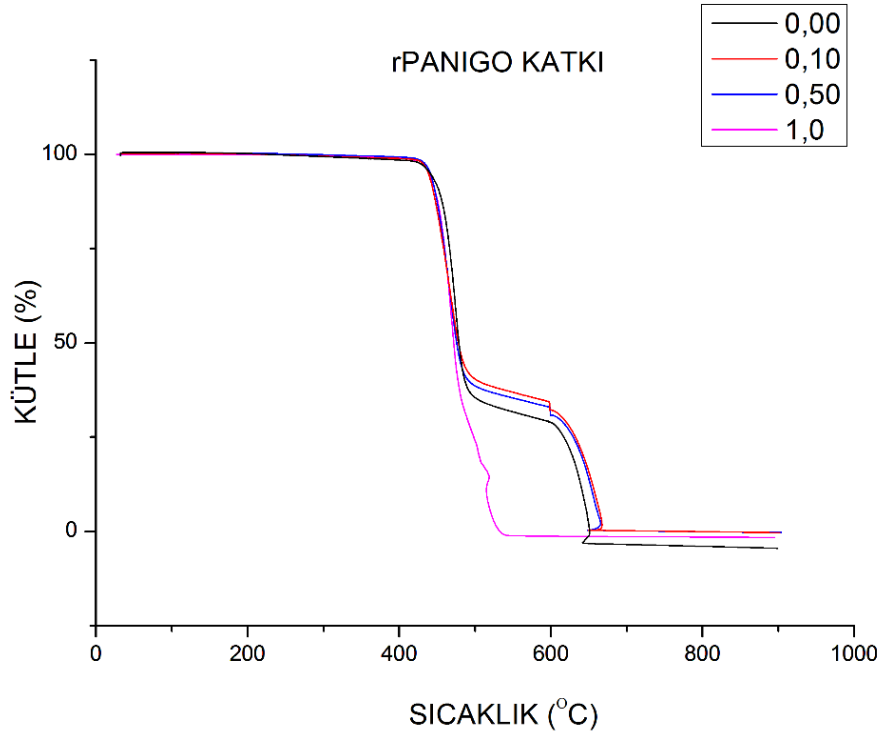


Şekil 3.19: PANI kaplamalı PVDF nanoliflerin termogramları

Katkılı nanolifler, TGA analizinde kaplamalı nanoliflere nazaran katkısız PVDF nanolife çok daha yakın termogravimetrik özellikler sergilemişlerdir. Ayrıca katkı miktarı, termogramlarda birbirine oldukça yakın sonuçlar vermişlerdir. rGO katkılı ve rPANIGO nanolifler, katkısız PVDF nanolifte olduğu gibi 180°C civarında erimiş, 440°C civarında ise ısıl bozulmaya uğramıştır. Katkısız PVDF'den farklı olarak 580°C civarında ikinci bir bozulmaya uğramışlar, 600°C'den sonra ise oksidasyon başlamıştır (Şekil 3.19, Şekil 3.20).



Şekil 3.20: rGO katkılı PVDF nanoliflerin termogramları



Şekil 3.21: rPANIGO katkılı PVDF nanoliflerin termogramları

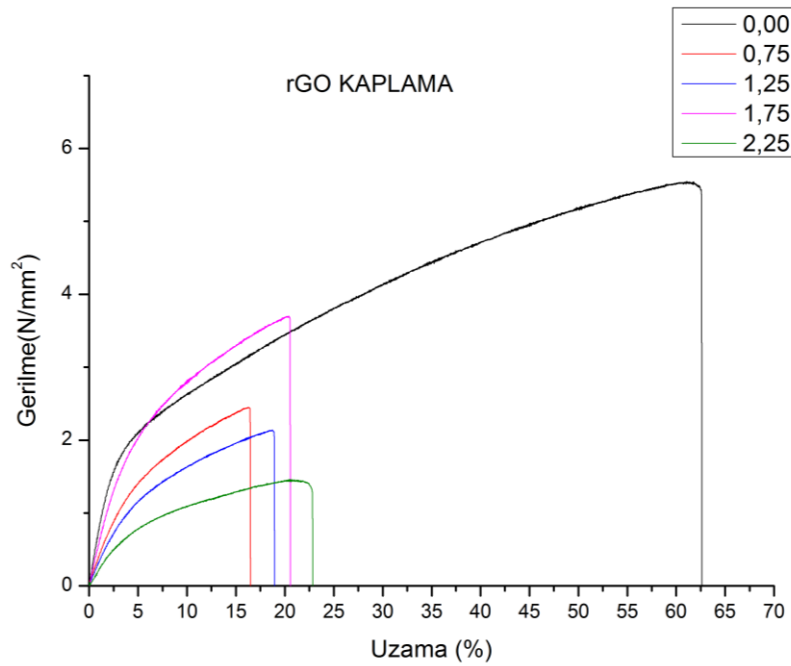
3.5 Mekanik Testler

Mekanik testler kapsamında kaplamalı ve katkılı nanoliflerin gerilme-uzama testleri yapılmış ve eğrileri çizdirilmiş; ortalama gerilme, ortalama uzama ve ortalama young

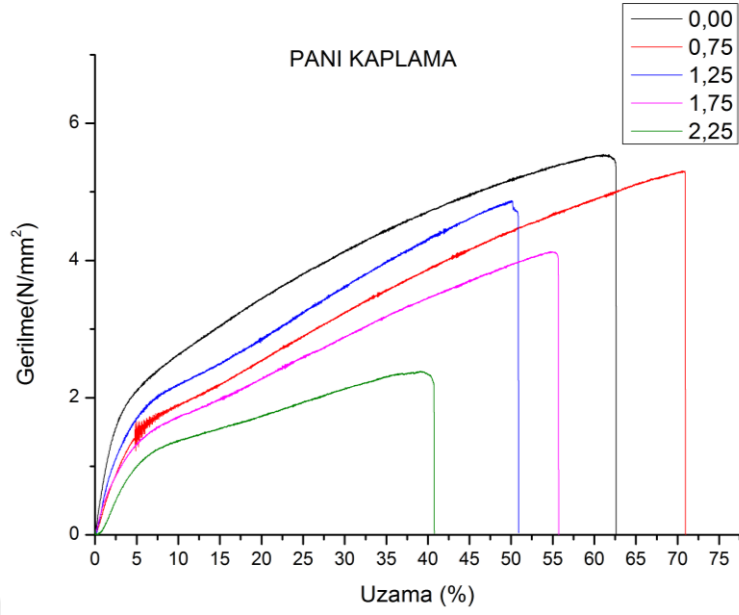
modül değerleri hesaplanmıştır. Testler sonucunda, kaplama-katkı konsantrasyonunun etkisi gözlenmiştir.

Gerilme uzama eğrileri incelendiğinde, genel olarak, kaplama malzemelerinin (rPANIGO hariç), PVDF nanolife rijitlik katarak mekanik özelliklerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Özellikle rGO kaplama uygulanmış nanoliflerde katkısız nanolife oranla %65 kadar azalma gerçekleşmiştir. Kaplama konsantrasyonu arttıkça ise uzama artmış, gerilme azalmıştır. Yalnızca 1,75 mg kaplama uygulanmış nanolifte gerilme değeri korelasyonu bozacak kadar yüksek ölçülmüştür (Şekil 3.22). PANI kaplı nanoliflerde kaplama miktarı arttıkça, genellikle, gerilme ve uzama değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Sadece 0,75 mg PANI kaplama uygulanmış nanolifli yapı, katkısız nanolif ile yakın bir gerilme değerine ulaşmış ve daha fazla uzamıştır (Şekil 3.23). rPANIGO kaplı PVDF nanoliflerde ise kaplama miktarındaki artış, PANI kaplı nanoliflerdeki gibi uzamayı ve gerilmeyi azaltmıştır. 2,25 mg kaplı nanolif katkısız nanoliften %10 fazla uzarken 0,75 ve 1,25 mg kaplama uygulanmış nanolifler %30-35 civarı daha fazla gerilmeye ulaşmışlardır (Şekil 3.24).

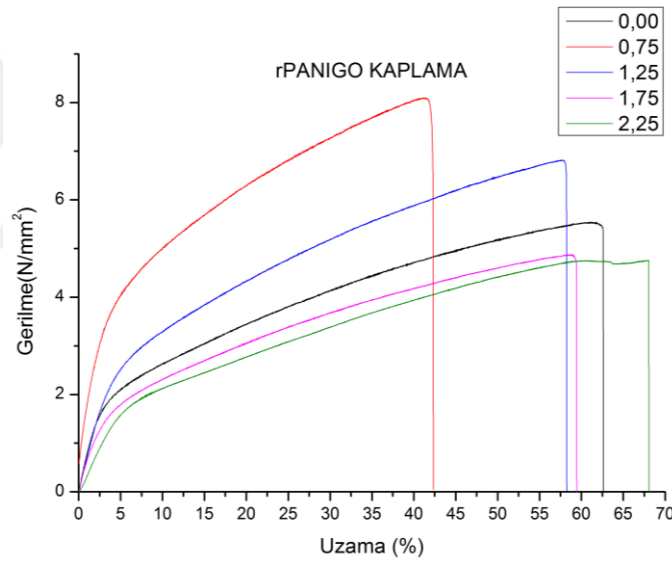
Mekanik ölçümler sonucunda, kaplamalı örneklerin gerilme ve uzama sonuçlarındaki tutarsızlıklara, nanolif üretiminde oluşmuş bir düzensizliğin ve/veya püskürtme ile kaplamanın tüm yüzeyi kaplamamasının (dolayısıyla mekanik özelliklere nanolifli yapının her noktasında aynı katkıyı yapmamasının) neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.22: rGO kaplı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri

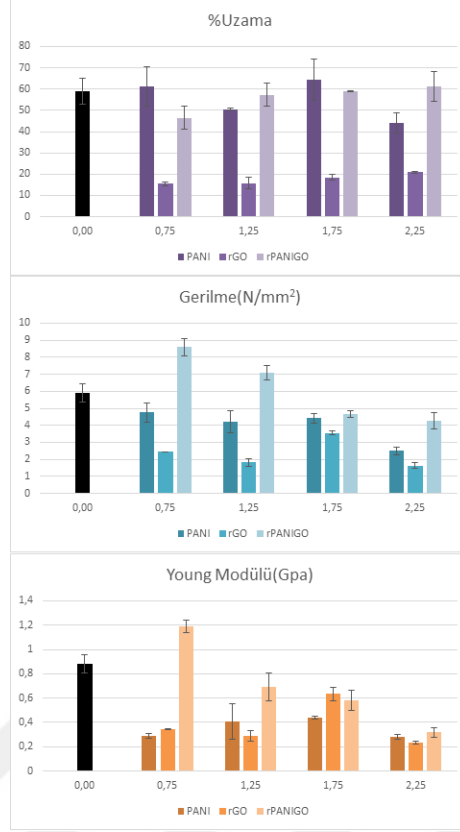


Şekil 3.23: PANI kaplı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri



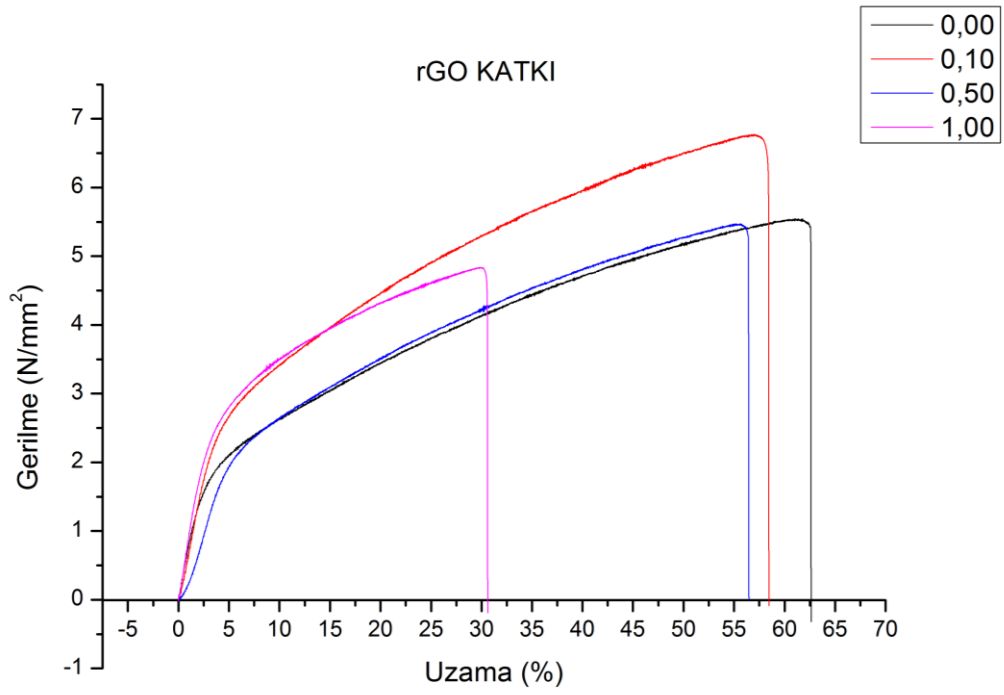
Şekil 3.24: rPANIGO kaplı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri

Kaplama uygulanmış nanoliflere ait sonuçlar, her bir konsantrasyon için alınmış 3'er ölçümün maksimum noktalarının ortalamaları alınarak kontrol edildiğinde de doğrulanmaktadır. Young modülleri incelendiğinde, en yüksek değer, 0,75 mg rPANIGO kaplamayla elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 3.25).

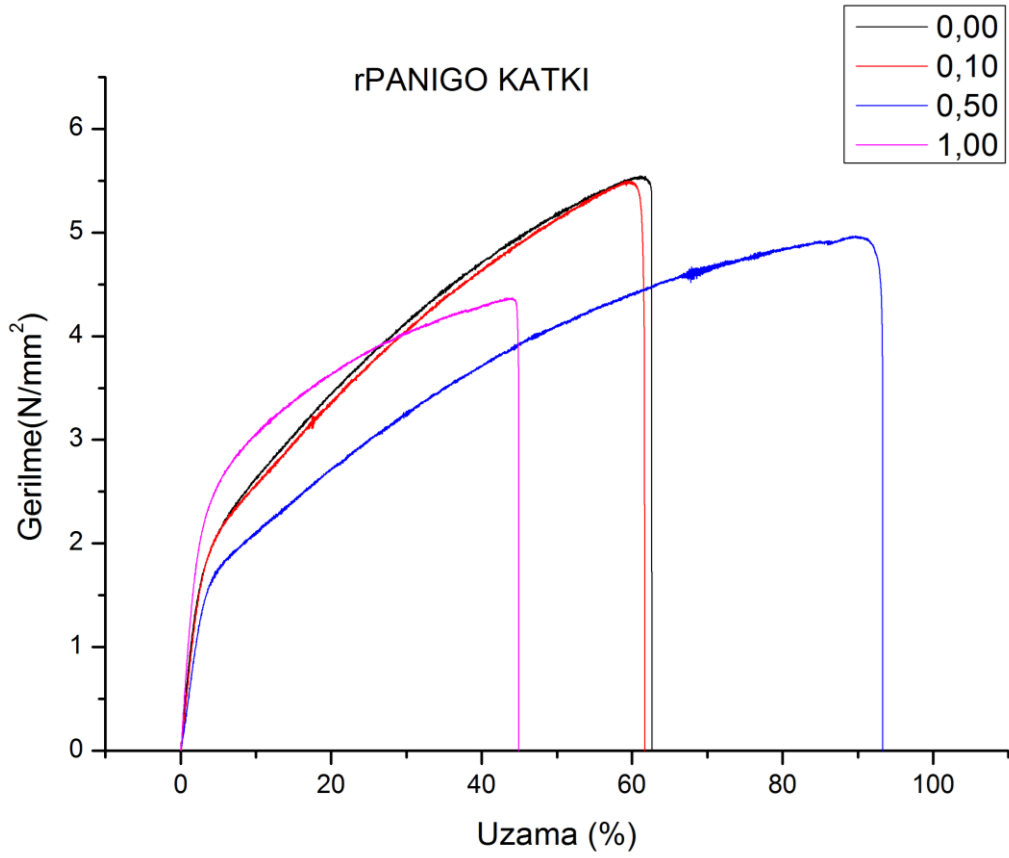


Şekil 3.25: rGO, rPANIGO ve PANI kaplı nanoliflere ait ortalama uzama(%), ortalama gerilme(N/mm²) ve ortalama young modülü(GPa) değerlerini gösteren grafikler

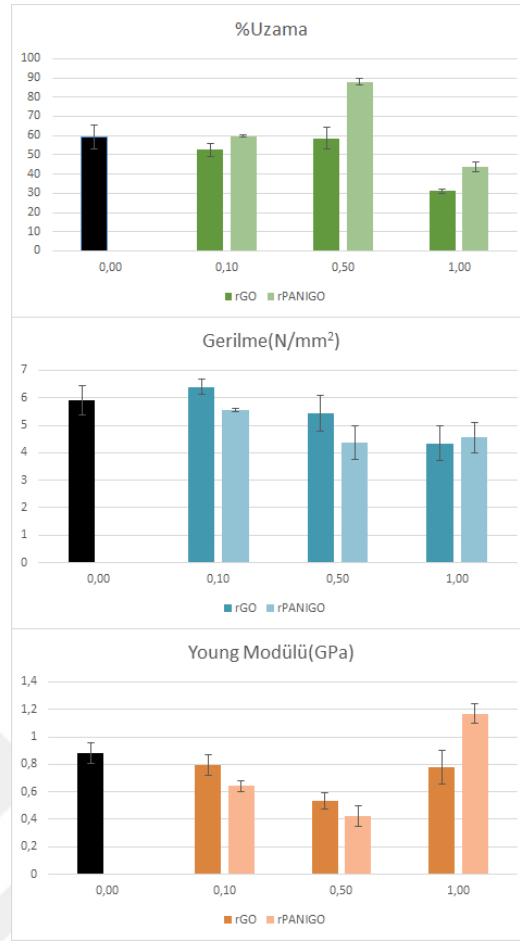
rGO katkılı nanoliflerde katkı miktarı, kaplamalı numunelerdekine benzer bir şekilde mekanik özellikleri olumsuz yöne etkilemiştir. Fakat rGO kaplamalı numunelerdeki etki kadar çarpıcı bir azalma görülmemektedir. Katkı miktarındaki artış, uzama ve gerilmeyi azaltmaktadır. Bunun yanı sıra %0,5 rGO katkılı nanolifin katkısız nanolif ile neredeyse aynı gerilme değeri vermesi ve %0,1 katkılı nanolifin katkısız numunenin %40'ı kadar fazla gerilmeye ulaşması dikkat çekmektedir (Şekil 3.26). rPANIGO katkılı nanoliflerde ise katkı miktarı gerilme değerinde azalmaya yol açmakla birlikte uzamaya etki etmediği gözlenmiştir. En çarpıcı sonucu %90'lara kadar uzayan %0,5 rPANIGO katkılı numune vermiştir (Şekil 3.27). Uzama-gerilme eğrileri, ortalama uzama ve gerilme değerleri ile uyuşmaktadır. %0,5 katkılanmış nanoliflerde standart sapma kabul edilebilir sınırlarda olmakla birlikte diğer numunelere nazaran yüksek ölçülmüştür. En fazla uzayan numunenin %0,5 rPANIGO katkılı nanolif (%87,82 uzama) ve en yüksek gerilmeye ulaşan numunenin %0,1 rGO katkılı nanolif (8,59 N/mm²) olduğu saptanmıştır. Young modülünün en yüksek ölçüldüğü numune ise %1,0 rPANIGO katkılı nanolif olmuştur(1,17 GPa) (Şekil 3.28). Tüm numunelere ait maksimum uzama, gerilme ve young modül değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.26: rGO katkılı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri



Şekil 3.27: rPANIGO katkılı nanoliflere ait gerilme-uzama eğrileri



Şekil 3.28: rGO ve rPANIGO katkı nanoliflere ait ortalama uzama(%), ortalama gerilme(N/mm²) ve ortalama young modülü(GPa) değerlerini gösteren grafikler

Çizelge 3.2: Kaplamalı ve katkı numunelere ait maksimum uzama (%), gerilme (N/mm²) ve young modülü (GPa) değerleri

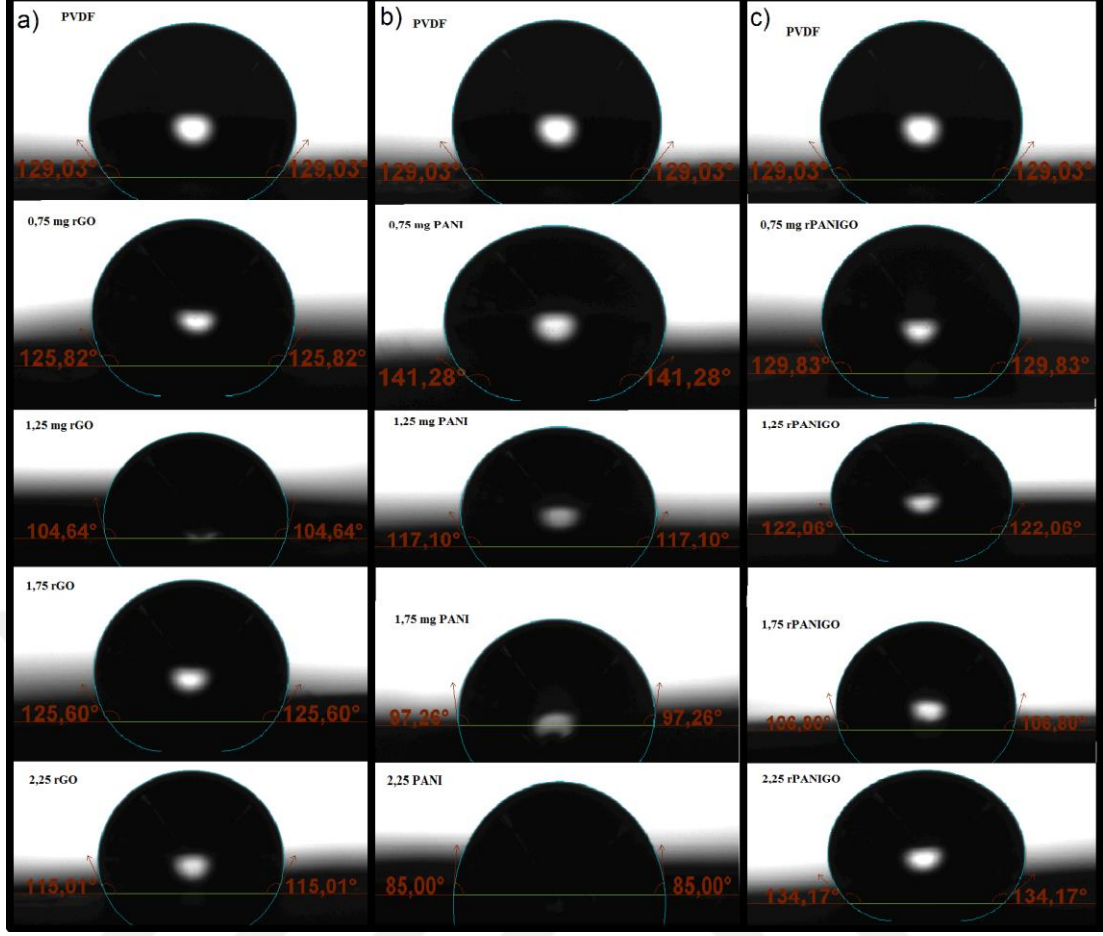
Numune	Mak. Uzama(%)	Mak. Gerilme (N/mm ²)	Mak. Young Modülü (GPa)
PVDF	59,08	5,91	0,88
0,75 mg PANI kaplı PVDF	61,26	4,75	0,29
1,25 mg PANI kaplı PVDF	50,46	4,21	0,41
1,75 mg PANI kaplı PVDF	64,51	4,42	0,44
2,25 mg PANI kaplı PVDF	44,21	2,49	0,28
0,75 mg rGO kaplı PVDF	15,49	2,43	0,34
1,25 mg rGO kaplı PVDF	15,82	1,83	0,29
1,75 mg rGO kaplı PVDF	18,40	3,55	0,63
2,25 mg rGO kaplı PVDF	20,82	1,62	0,23
0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	46,52	8,59	1,19
1,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	57,36	7,08	0,69
1,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	58,89	4,66	0,58
2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	61,24	4,28	0,32

%0,1 rGO katkılı PVDF	52,56	6,39	0,80
%0,5 rGO katkılı PVDF	58,67	5,43	0,53
%1,0 rGO katkılı PVDF	31,06	4,34	0,78
%0,1 rPANIGO katkılı PVDF	59,77	5,55	0,64
%0,5 rPANIGO katkılı PVDF	87,82	4,37	0,42
%1,0 rPANIGO katkılı PVDF	43,64	4,55	1,17

3.6 Temas açısı testleri

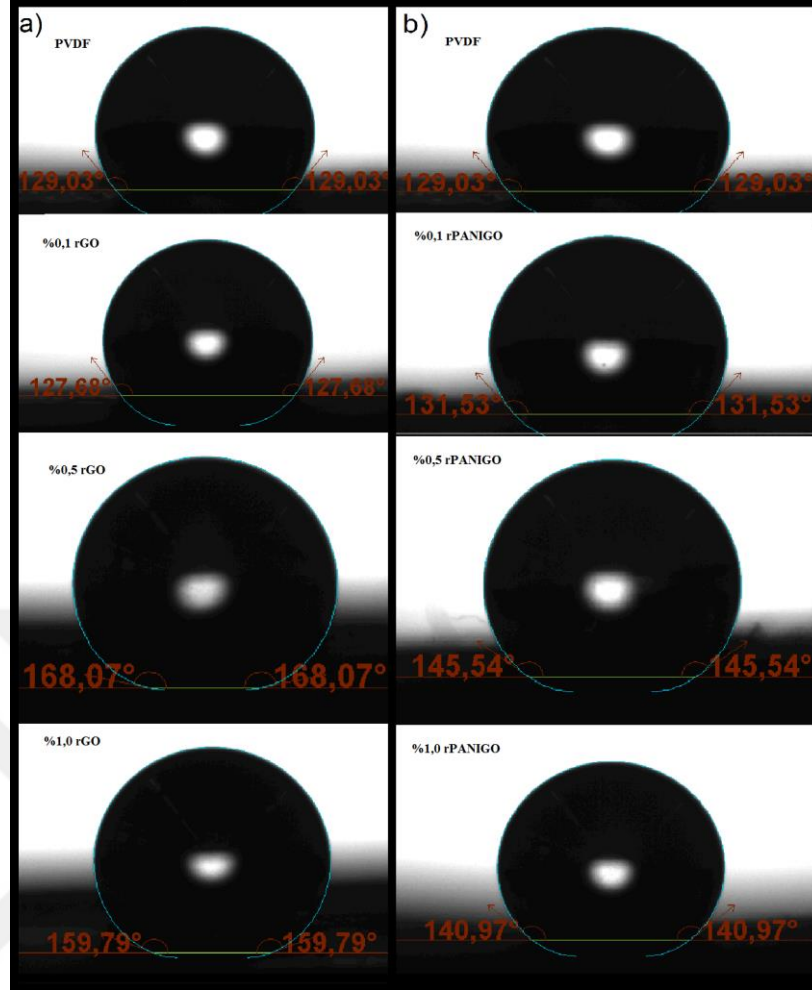
Kaplamalı ve katkısız PVDF nanolifler, su ile temas açısı testine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar katkısız PVDF nanolif ile kıyaslanmıştır. Yöntemden kaynaklanan, kaplamalardaki homojenite yetersizliği ve işlem sırasında, olası yüzey kontaminasyonu gibi sebeplerden dolayı korele sonuçlar elde edilememiştir. Fakat özellikle sprej-kaplama metodu ile dahi yüzey modifikasyonu yapılabileceği ortaya konulmuştur.

PVDF, hidrofobik karakterde bir malzemedir ve uygulanan kaplama malzemelerinin hidrofobik karakterleri PVDF ile kıyaslanamayacak kadar düşüktür [79]. Bu yüzden hemen hemen tüm kaplamalı numunelerde (1,25 mg rGO kaplama uygulanmış ve 2,25 mg rPANIGO kaplama uygulanmış numuneler hariç), hem rGO, hem rPANIGO hem de PANI kaplamasının yüzeye hidrofilik özellik kazandırdığı gözlenmiştir. PVDF nanolife yapılan temas açısı testi sonucu suyun temas ettiği açı 129° olarak ölçülmüştür. Kaplamalı numuneler arasında bu açı 2,25 mg PANI kaplama ile 85° 'ye kadar düşmüştür. Uygulanan kaplama malzemeleri, suda dispersiyon oluşturabilen malzemeler olduğundan ,temas açısı değeri tüm kaplama malzemelerinde aşağı çekilmiş, böylece, PVDF yüzeyi hidrofilik hale getirilmiştir (Şekil 3.29). Şekil 3.26'da en üstteki görüntü katkısız PVDF nanolife aittir. Ardından gelenler ise sırasıyla 0,75 mg, 1,25 mg, 1,75 mg ve 2,25 mg kaplama uygulanmış nanoliflere ait görüntülerdir.



Şekil 3.29: a) rGO kaplı PVDF nanoliflere ait, b) PANI kaplı PVDF nanoliflere ait ve c) rPANIGO nanoliflere ait temas açısı testlerinin sonuçları

rGO ve rPANIGO katkılı nanoliflerde de kontak açısı sonuçları incelendiğinde, net bir orantı görülememiştir. Ancak genel olarak, katkılama işleminin nanolif yüzeylerini kaplamalı numunelerin aksine hidrofobik hale getirdiği söylenebilir (Şekil 3.30). Şekil 3.30'de de yukarıdan aşağı ilk fotoğraflar katkısız PVDF nanolif ile başlamakta ve sırasıyla %0,1, %0,5 ve %1,0 katkılı nanoliflerle devam etmektedir. Katkılı nanoliflerde ölçülen temas açılarında %0,5 rGO katkılı nanolifte 168°'ye ulaşmaktadır. Katkılı numuneler arasında en hidrofilik olanının ise su damlasına 127° açı ile temas eden %0,1 rGO katkılı nanolif olduğu gözlenmiştir.



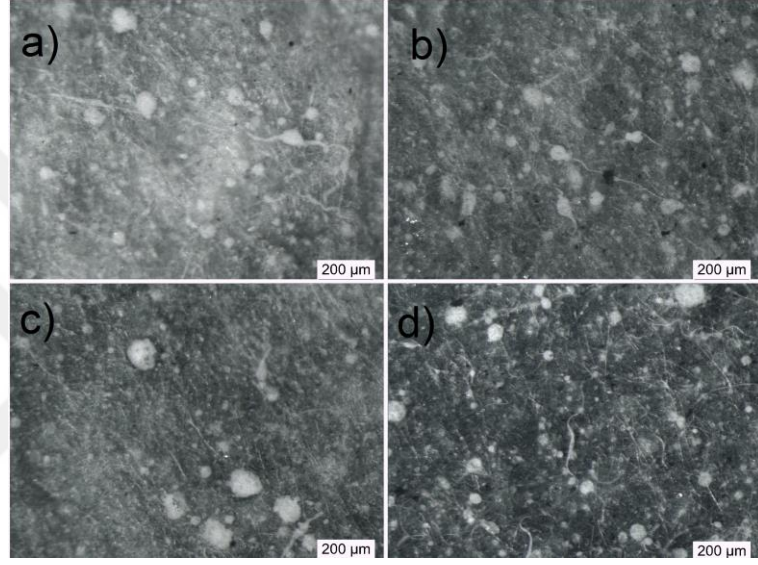
Şekil 3.30: a) rGO katkılı ve b) rPANIGO katkılı PVDF nanoliflere ait temas açısı testi sonuçları

Çizelge 3.3: Katkılı ve kaplamalı numunelere ait temas açısı değerleri

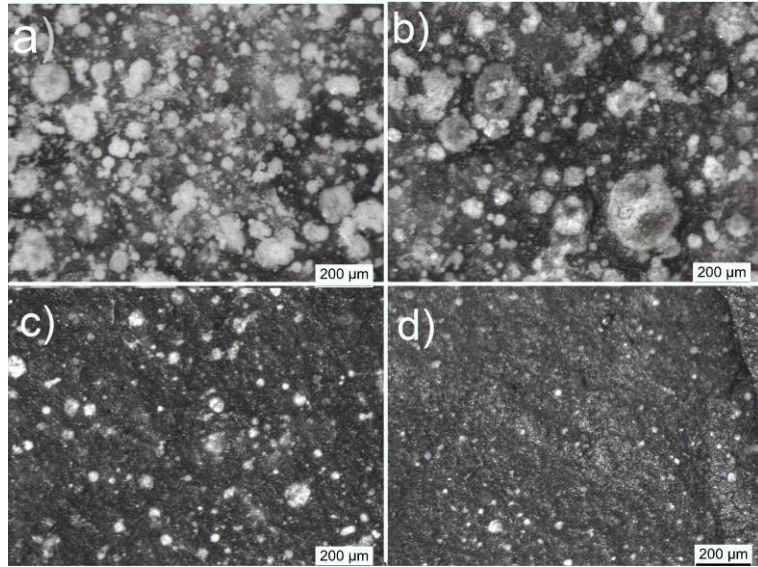
Numune	Temas Açısı Değeri (°)
PVDF	129,03
0,75 mg PANI kaplı PVDF	141,28
1,25 mg PANI kaplı PVDF	117,10
1,75 mg PANI kaplı PVDF	97,26
2,25 mg PANI kaplı PVDF	85,00
0,75 mg rGO kaplı PVDF	125,82
1,25 mg rGO kaplı PVDF	104,64
1,75 mg rGO kaplı PVDF	125,60
2,25 mg rGO kaplı PVDF	115,01
0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	129,83
1,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	122,06
1,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	106,80
2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	134,17
%0,1 rGO katkılı PVDF	127,68
%0,5 rGO katkılı PVDF	168,07
%1,0 rGO katkılı PVDF	159,79
%0,1 rPANIGO katkılı PVDF	131,53
%0,5 rPANIGO katkılı PVDF	145,54
%1,0 rPANIGO katkılı PVDF	140,97

3.7 Optik Mikroskop Analizleri

Üretilen kaplamalı PVDF nanoliflerde kaplama malzemelerinin polimere tutunma karakterini gözlemlemek için optik mikroskop analizleri yapılmıştır. Katkılı nanoliflerde ise yüzey morfolojisi optik mikroskop ile incelenmiştir. PANI ve rGO kaplı nanoliflerde kaplama malzemesinin aglomerasyona uğramadan filmsi bir şekilde kaplandığı tespit edilmiştir (Şekil 3.31, Şekil 3.32)

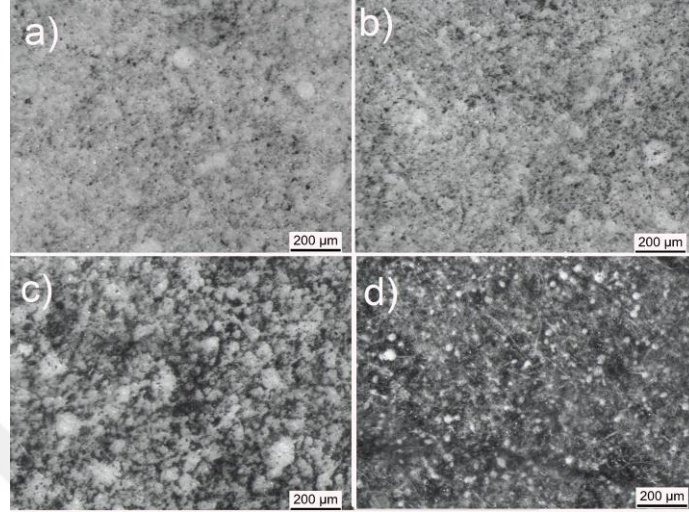


Şekil 3.31: Yüzey başına a) 0,75 mg, b) 1,25 mg, c) 1,75 mg ve d) 2,25 mg PANI kaplanmış PVDF nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri



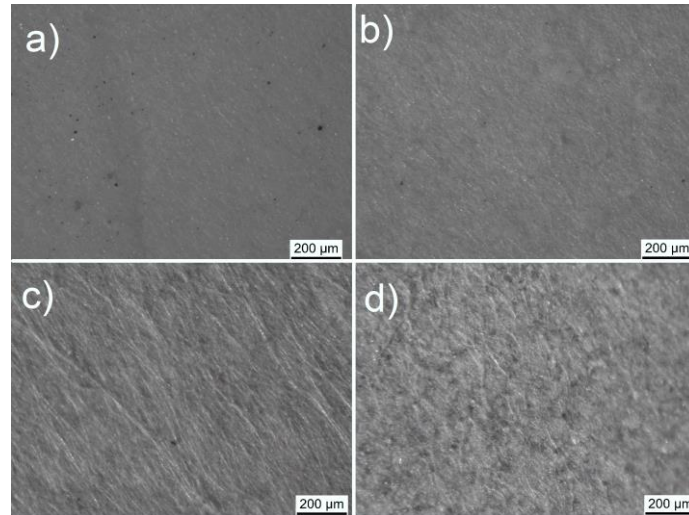
Şekil 3.32: Yüzey başına a) 0,75 mg, b) 1,25 mg, c) 1,75 mg ve d) 2,25 mg rGO kaplanmış PVDF nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri

rPANIGO kaplı nanoliflerden alınan optik mikroskop görüntülerinde ise kaplamanın rGO ve PANI kaplamalardan farklı olarak filmi bir yapıda gerçekleşmediği gözlenmektedir. rPANIGO, solvent içerisinde aglomere olarak mikro düzeyde daha heterojen bir kaplama olmasına sebep olmuştur (Şekil 3.33).



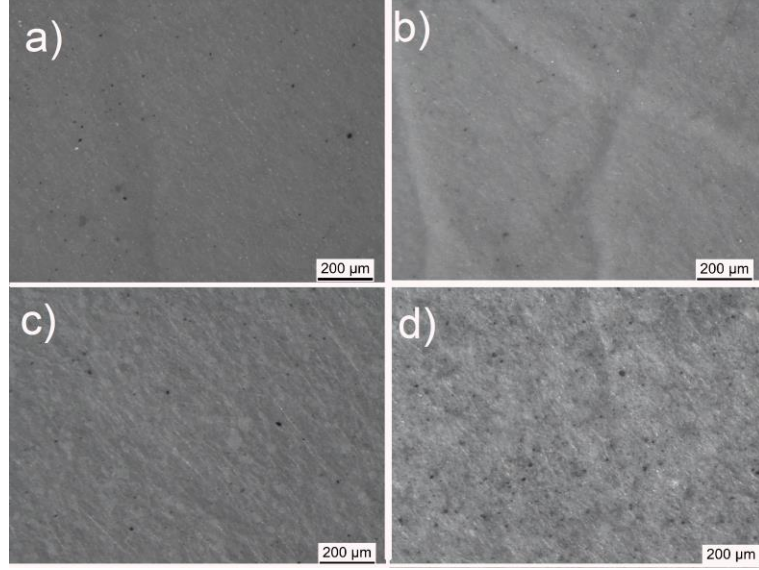
Şekil 3.33: Yüze başına a) 0,75 mg, b) 1,25 mg, c) 1,75 mg ve d) 2,25 mg rPANIGO kaplanmış PVDF nanoliflerin optik mikroskop görüntüleri

rGO ve rPANIGO katkılı nanoliflerde ise yüzeydeki lif morfolojisi optik mikroskop yardımı ile görüntülenmiştir. rGO katkılı nanoliflerde rGO konsantrasyonu arttıkça daha net lif formu gözlenmiş ve lif oryantasyonu kötüleşmiştir. Katkisız nanolifte ise belirli bir lif görüntüsü elde edilememiştir (Şekil 3.34).



Şekil 3.34: a) Katkisız, b) %0,1 rGO, c) %0,5 rGO ve d) %1,0 rGO katkılı PVDF nanolifler

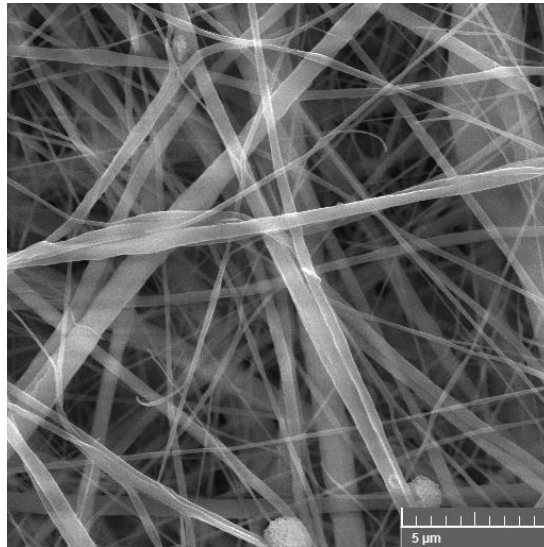
rPANIGO katkılı nanoliflerde rGO katkılı nanoliflerde olduğu gibi konsantrasyon ile lif çapı artmıştır. Fakat rGO kaplı nanoliflerde net şekilde lif formasyonu görülen %0,1 konsantrasyonda rPANIGO katkısı lif çapının artışını engellemiştir (Şekil 3.35).



Şekil 3.35: a) Katkısız, b) %0,1 rPANIGO, c) %0,5 rPANIGO ve d) %1,0 rPANIGO katkı PVDF nanolifler

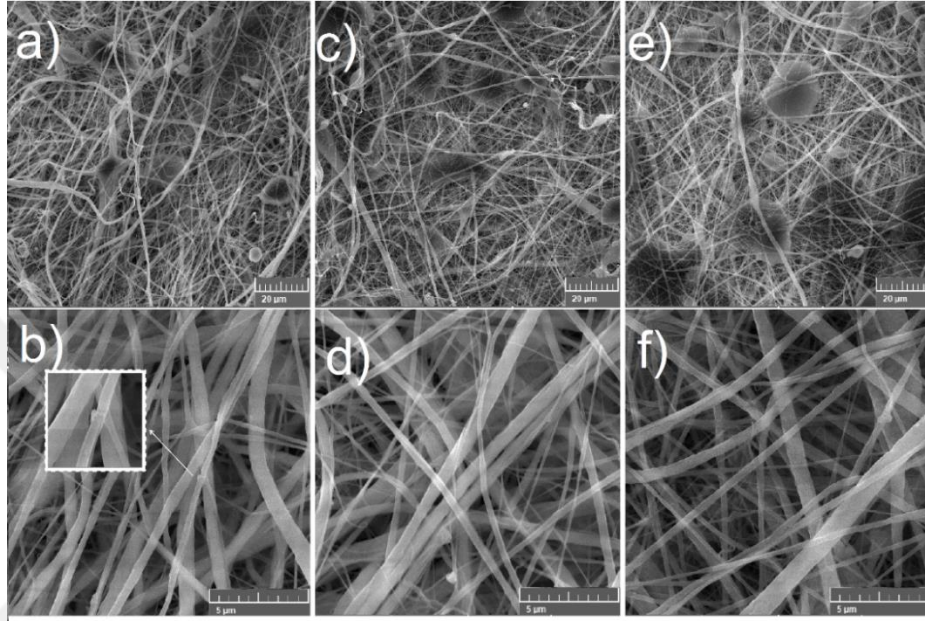
3.8 Morfolojik Analizler

Numunelerden alınan taramalı elektron mikroskop görüntüleri neticesinde, beklenen özellikte nanolif oluştuğu görülmektedir. Elektroüretim metodunda üretim parametrelerinin üretilen nanoliflerin özelliklerine doğrudan etki etmesinden dolayı kaplamalı ve katkıli nanolifler arasında bazı özelliklerin farklılık gösterdiği görülmektedir. En net nanolif formu gösteren numunelerin katkısiz PVDF nanolifler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.36). Üretilen katkıli ve katkısiz nanoliflere yapılan SEM analizi sonucunda nanolif çaplarının 200 nm ile 1000 nm arasında değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

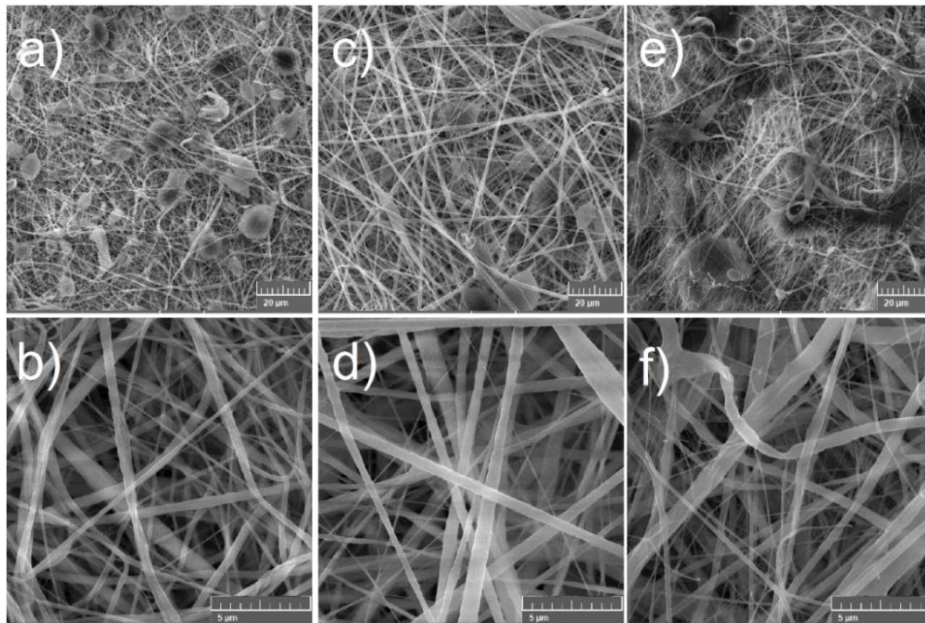


Şekil 3.36: Katkısiz nanolifli yapıya ait 7,5 kx büyütmeden alınan SEM görüntüleri

rGO ve rPANIGO katkıli numunelerde katkı miktarındaki artışla lif oluşum kalitesinin düştüğü belirlenmiştir. Katkı miktarındaki artış liflerdeki boncuk oluşumunu ve lif formunun bozulmasını tetiklemiştir. rGO, katkıli nanoliflerde dolgu halinde kısmen görülebilmektedir (Şekil 3.37). Ancak rPANIGO aglomerasyona uğradığından lif kalitesini de bozmuştur, life gömülü şekilde kaldığından dolayı direkt olarak görülememektedir (Şekil 3.38).

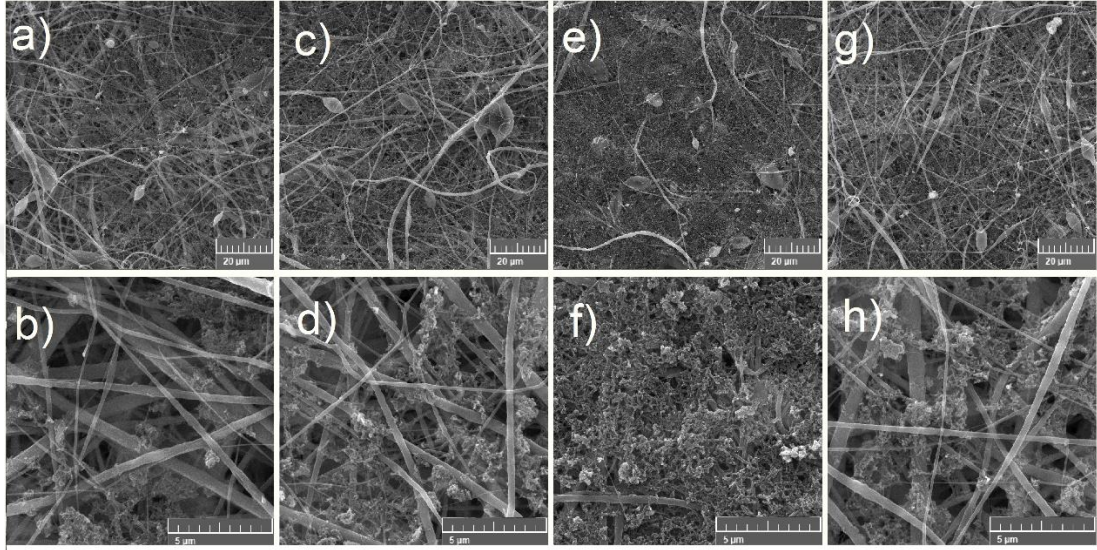


Şekil 3.37: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 7,5 kx büyütmeden %0,1 rGO katkıli, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden %0,5 rGO katkıli ve e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden %1,0 rGO katkıli PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri



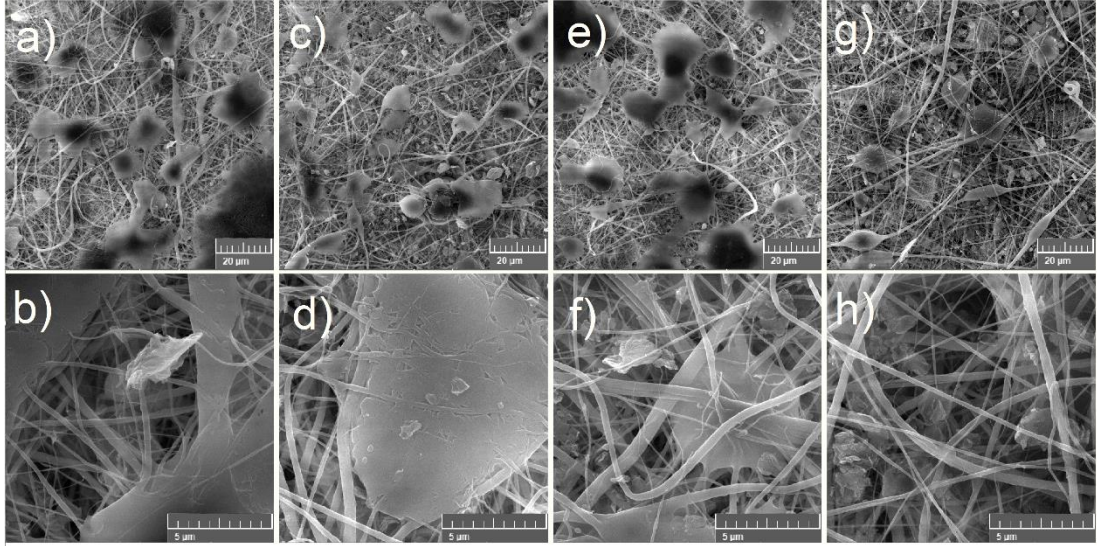
Şekil 3.38: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 7,5 kx büyütmeden %0,1 rPANIGO katkıli, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden %0,5 rPANIGO katkıli ve e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden %1,0 rPANIGO katkıli PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri

PANI kaplı nanoliflere ait SEM görüntülerinde iletken polimerin nanoliflere homojen bir şekilde tutunmadığı gözlenmiştir. Topaklanan PANI, nanolif yüzeylere bölge bölge birikmiştir. Düşük kaplama miktarlarına bakıldığında PANI'nin nanolif matın içerisine penetre olduğu saptanmaktadır. Kaplama miktarı arttıkça nanolif matın yüzeyinin PANI ile daha iyi kaplandığı görülmüştür. Ayrıca 1000x büyütme ile alınan görüntülerde kaplama miktarının artışı rahatça görülebilmektedir (Şekil 3.39).



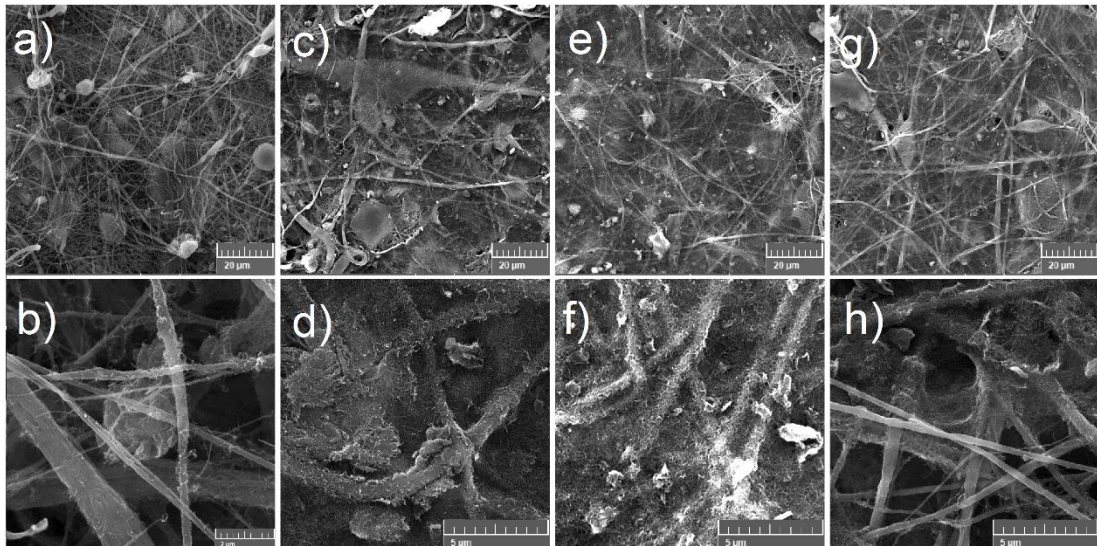
Şekil 3.39: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 0,75 mg PANI kaplı, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,25 mg PANI kaplı, e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,75 mg PANI kaplı ve g) 1,0 kx büyütmeden ve h) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 2,25 mg PANI kaplı PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri

Optik mikroskop görüntülerinde de gözlenen rPANIGO kaplamaların, tüm numuneler arasında en kötü homojeniteye sahip olduğu, SEM görüntülerinde de kanıtlanmıştır. rPANIGO partiküller etil alkol içerisinde homojenize edilmesine rağmen ancak partikül boyutunun küçültüldüğü, topaklamanın engellenmediği gözlenmiştir. Hedeflendiği üzere filmsi bir kaplama elde edilememekle birlikte nokta nokta rPANIGO partiküller PVDF nanoliflere tutunmaktadır. Topaklanmadan dolayı, kütlece belirtilen oranlarda kaplama uygulanmış olsa da, istenilen üniform dağılım SEM analizi için seçilen nanolif bölgelere yansımamaktadır. Ayrıca çok küçük ebatlara inmiş rPANIGO partiküllerin liflerin arasına penetre olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.40).



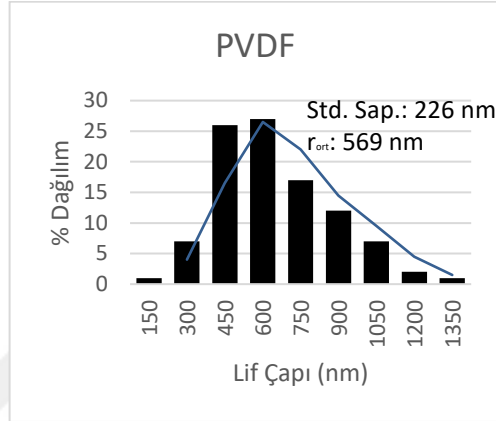
Şekil 3.40: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 0,75 mg rPANIGO kaplı, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,25 mg rPANIGO kaplı, e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,75 mg rPANIGO kaplı ve g) 1,0 kx büyütmeden ve h) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri

Kaplama homojenitesi açısından en iyi özellikler rGO kaplamalardan elde edilmiştir. rGO plakalar, katman katman nanolifli yapının üzerini örtmüştür. Kaplama miktarı arttıkça tabakalar arası yükseklik farkı olduğundan çıkıntılar gözlenmiştir. Ayrıca küçük ebatlardaki rGO tabakaların nanolifli yapının içerisine penetre olduğu ve alt katmanlardaki lifleri sardığı görülmektedir (Şekil 3.41). Hem bu özelliğinden hem de kaplama malzemeleri arasında en iletken malzeme olmasından dolayı, rGO kaplamalarda en kalın nanolifli yapılar kullanılmıştır.

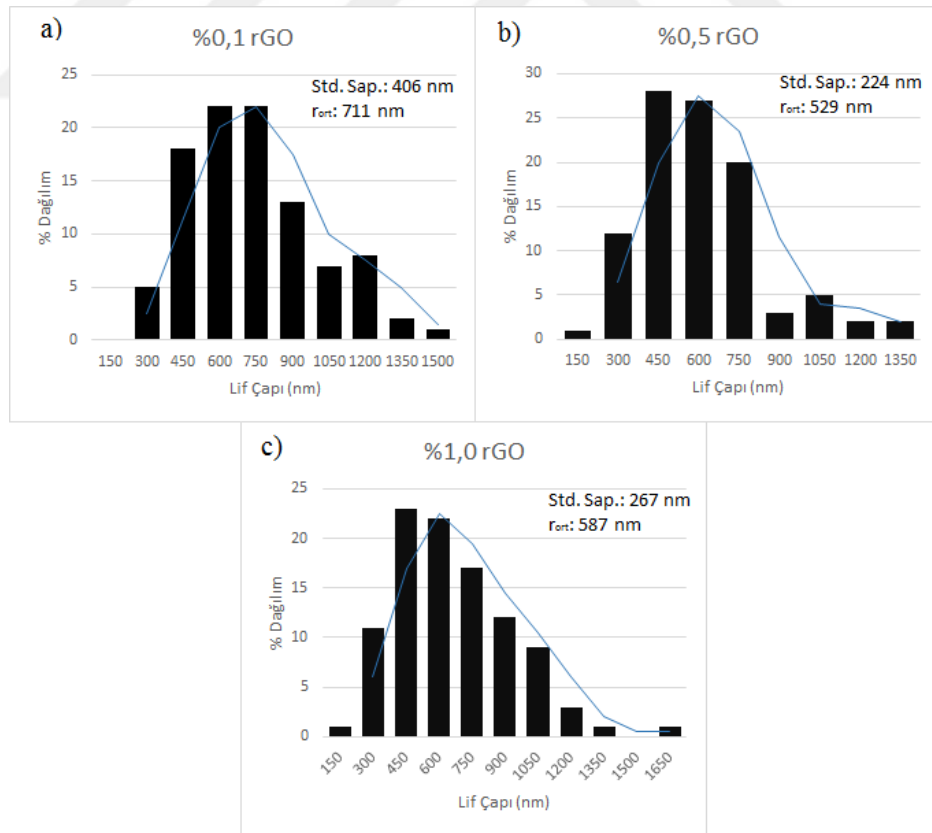


Şekil 3.41: a) 1,0 kx büyütmeden ve b) 15,0 kx büyütmeden yüzey başına 0,75 mg rGO kaplı, c) 1,0 kx büyütmeden ve d) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,25 mg rGO kaplı, e) 1,0 kx büyütmeden ve f) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 1,75 mg rGO kaplı ve g) 1,0 kx büyütmeden ve h) 7,5 kx büyütmeden yüzey başına 2,25 mg rGO kaplı PVDF nanoliflere ait SEM görüntüleri

Ayrıca her bir numuneden yapılan ölçümler sonucunda, katkısız PVDF için ortalama nanolif çapı 569 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.42’de de görüldüğü gibi liflerin çoğunluğunun çapı 300-600 nm arasındadır. % 0,1, % 0,5 ve % 1,0 rGO katkılı PVDF nanoliflere ortalama çap değerlerine bakıldığında ise sırasıyla 711 nm, 529 nm ve 587 nm değerleri hesaplanmıştır (Şekil 3.43). Ayrıca en yüksek standart sapma değeri 406 nm değeri ile % 0,1 rGO katkılı nanoliftedir. Bu durum, lif çaplarındaki en fazla değişimin bu katkı miktarında gözlemlendiği göstermiştir.

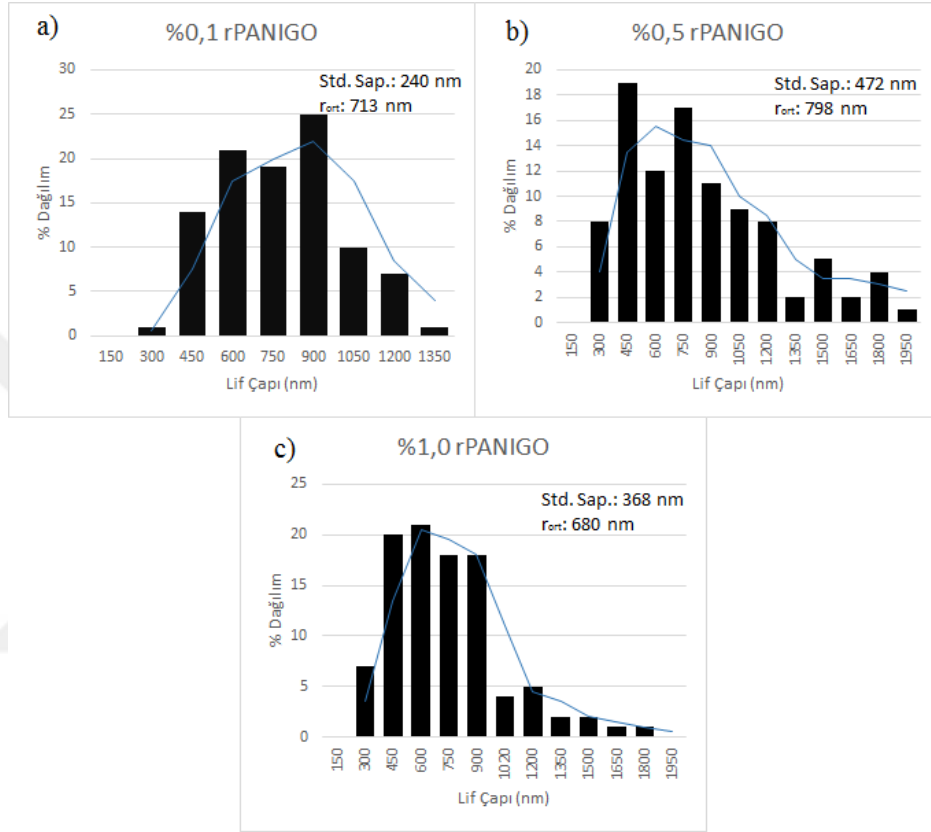


Şekil 3.42: Katkısız PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafiği



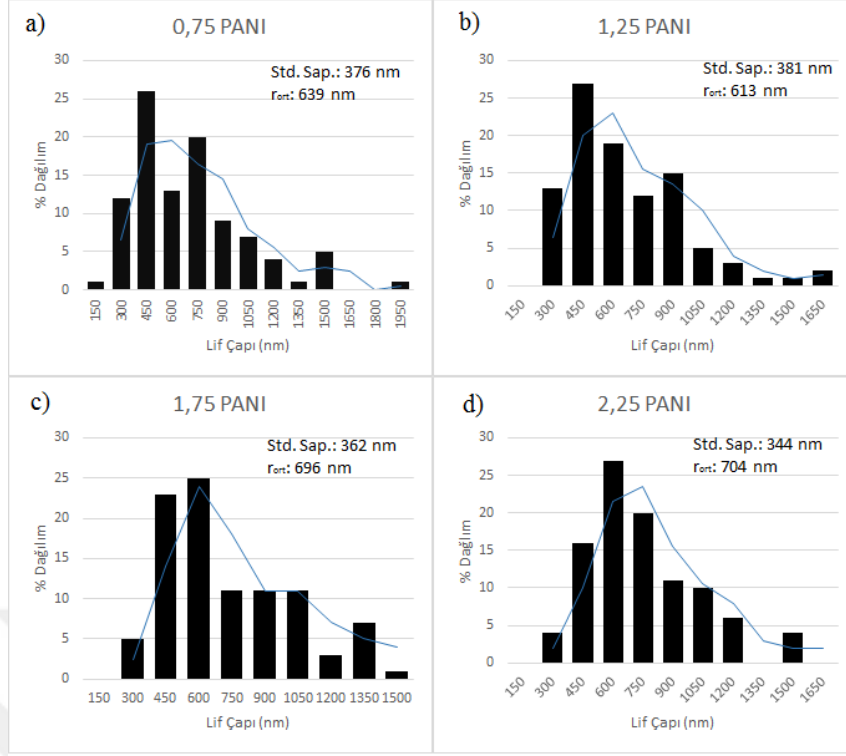
Şekil 3.43: a) % 0,1, b) %0,5 ve c) % 1,0 rGO katkılı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri

rPANIGO katkıli nanoliflerde ise, ortalama çap değerleri % 0,1 katkı için 713 nm, %0,5 katkı için 798 nm ve % 1,0 katkı için 680 nm olarak hesaplanmıştır (şekil 3.44). Ortalama ap değerleri göz önüne alındığında rPANIGO katkının nanolif çapını bariz bir şekilde arttırdığı görülmektedir. Bunun yanı sıra % 0,1 ve % 1,0 rPANIGO katkıli nanoliflerde standart sapma 240 nm ve 368 nm olarak hesaplanmıştır. Fakat bu değer % 0,5 katkıli numunede 472 nm olarak bulunmuştur.



şekil 3.44: a) % 0,1, b) %0,5 ve c) % 1,0 rPANIGO katkıli PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri

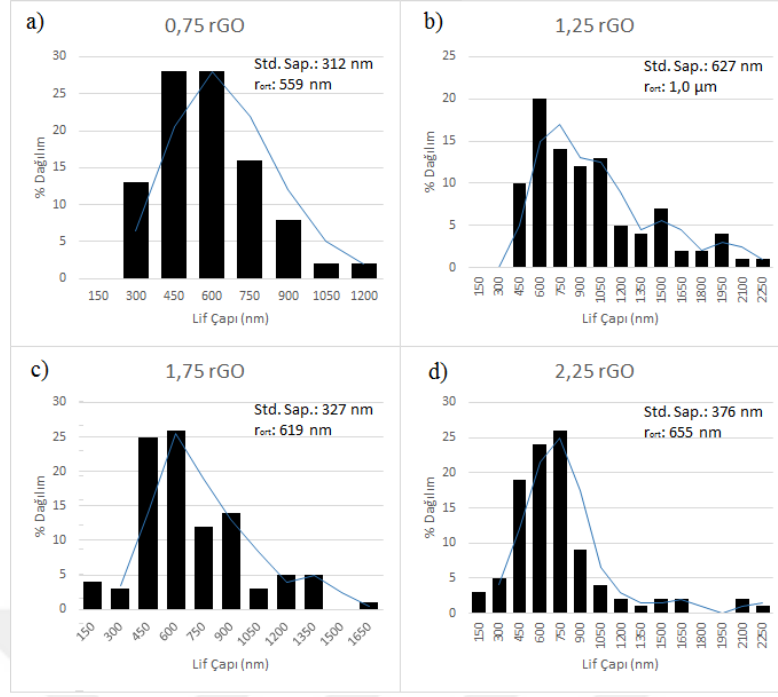
Kaplamalı nanolifli yapılar için yapılan lif çapı dağılım analizlerinde ise nanolif niteliklerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Her kaplama için aynı şartlarda üretilen katkısiz PVDF nanolifli yapıların kullanılması bu durumu açıklamaktadır. Fakat bazı numunelerde çıkan yüksek çap değerlerinin ise, SEM görüntülerinde kaplama malzemesinin özellikle ince lifleri kolayca rtmesinden kaynaklandığı öngörülmektedir. PANI kaplı nanoliflerde farklı kaplama miktarlarında alınan çap ölçümlerinde ortalama lif çapı değerleri 600 nm ile 700 nm arasında değişmektedir ve kaplama miktarı arttıķa ortalama lif çapı değeri de artmaktadır (şekil 3.45). Standart sapma değerleri ise 344 nm ile 381 nm arasında değişmektedir. Bu veri ise ortalama lif çapı dağılımının tüm numunelerde eşite yakın olduğunu göstermektedir.



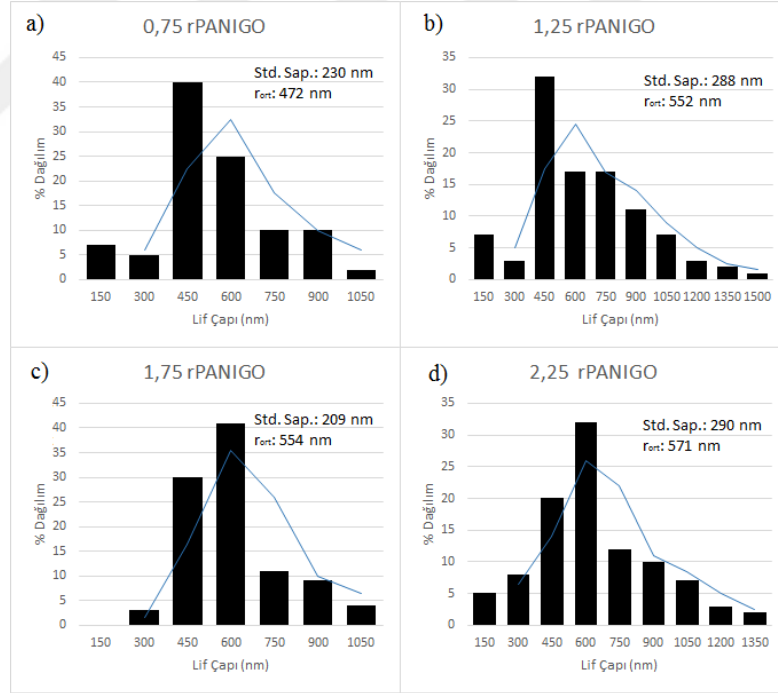
Şekil 3.45: a) 0,75 mg PANI, b) 1,25 mg PANI, c) 1,75 PANI ve d) 2,25 mg PANI kaplı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri

rGO kaplı nanoliflerde ise 1,25 mg rGO kaplama uygulanmış numunede ortalama lif çapı $1\mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Diğer üç numunede ise ortalama lif çapı, kaplama miktarı arttıkça artmaktadır (559 nm, 619 nm, 655 nm). Standart sapma değeri de yine 1,25 mg kaplamada diğer numunelere nazaran farklı hesaplanmıştır (627 nm). Ayrıca 0,75 mg, 1,75 mg ve 2,25 mg kaplamalı numunelerde standart sapmanın kaplama miktarı ile artması da, kaplama malzemesinin ince lifleri maskeleyiği tezini desteklemektedir. Ayrıca bu numunelerde ortalama lif çapı değerleri, PANI kaplı PVDF nanoliflerle de yakın değerlerdir (Şekil 3.46).

Ortalama nanolif çapı hesaplamaları sonucu en düşük değerlerin rPANIGO kaplı PVDF nanoliflerde olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun kaynağı olarak toplanan kaplama malzemesinin, küçük liflerin üzerini örtememesi olduğu söylenebilir. Bu numunelerde lif çapı, kaplama ile orantılı olarak artmıştır (472 nm, 552 nm, 554 nm, 571 nm) (Şekil 3.47). Ayrıca kaplamalı numuneler arasında en düşük standart sapma değerleri de rPANIGO kaplı PVDF nanoliflerde ölçülmüştür (209 nm-290 nm aralığı).



Şekil 3.46: a) 0,75 mg rGO, b) 1,25 mg rGO, c) 1,75 rGO ve d) 2,25 mg rGO kaplı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri



Şekil 3.47: a) 0,75 mg rPANIGO, b) 1,25 mg rPANIGO, c) 1,75 rPANIGO ve d) 2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF nanoliflere ait çap dağılım grafikleri

Bölüm 2.3.8.'de yapılan açıklama ve kabuller esas alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda numunelerde yer alan teorik lif sayısı Çizelge 3.4'de verilmiştir. Numunelerdeki teorik lif sayılarında her grup için kendi içerisinde tutarlı değerler hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4: Tek nanolife ait hacim, kütle ve lif sayısı değerleri

Numune	Tek lif Hacmi (cm ³)	m _L (g)	Teorik LS (adet)
PVDF	2,54x10 ⁻⁰⁷	4,47x10 ⁻⁰⁷	456061,39
0,75 mg rGO kaplı PVDF	2,45x10 ⁻⁰⁷	4,32x10 ⁻⁰⁷	480128,79
1,25 mg rGO kaplı PVDF	7,85x10 ⁻⁰⁷	1,38x10 ⁻⁰⁶	148154,31
1,75 mg rGO kaplı PVDF	3,01x10 ⁻⁰⁷	5,29x10 ⁻⁰⁷	392702,54
2,25 mg rGO kaplı PVDF	3,37x10 ⁻⁰⁷	5,93x10 ⁻⁰⁷	306736,03
0,75 mg PANI kaplı PVDF	3,21x10 ⁻⁰⁷	5,64x10 ⁻⁰⁷	216141,03
1,25 mg PANI kaplı PVDF	2,95x10 ⁻⁰⁷	5,19x10 ⁻⁰⁷	212794,67
1,75 mg PANI kaplı PVDF	3,80x10 ⁻⁰⁷	6,69x10 ⁻⁰⁷	193757,62
2,25 mg PANI kaplı PVDF	3,89x10 ⁻⁰⁷	6,85x10 ⁻⁰⁷	219096,78
0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	1,75x10 ⁻⁰⁷	3,08x10 ⁻⁰⁷	709815,31
1,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	2,39x10 ⁻⁰⁷	4,21x10 ⁻⁰⁷	503255,45
1,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	3,37x10 ⁻⁰⁷	4,18x10 ⁻⁰⁷	499983,25
2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	2,56x10 ⁻⁰⁷	4,50x10 ⁻⁰⁷	513221,82
% 0,1 rGO katkılı PVDF	2,54x10 ⁻⁰⁷	4,47x10 ⁻⁰⁷	304040,93
% 0,5 rGO katkılı PVDF	3,97x10 ⁻⁰⁷	6,98x10 ⁻⁰⁷	236244,89
% 1,0 rGO katkılı PVDF	2,20x10 ⁻⁰⁷	3,87x10 ⁻⁰⁷	460390,48
% 0,1 rPANIGO katkılı PVDF	3,99x10 ⁻⁰⁷	7,02x10 ⁻⁰⁷	244887,75
% 0,5 rPANIGO katkılı PVDF	5,00x10 ⁻⁰⁷	8,80x10 ⁻⁰⁷	178447,94
% 1,0 rPANIGO katkılı PVDF	3,63x10 ⁻⁰⁷	6,39x10 ⁻⁰⁷	286451,39

Nanolifli yapılardan elde edilen verilere göre katkısız PVDF nanoliflerde (kaplamalı numuneler dâhil) boşluk miktarının %40-80 bandında olduğu belirlenmiştir. Fakat nanolif içerisine katkılı numunelerde bu miktarın yaklaşık %57-69 aralığında olduğu görülmektedir (Çizelge 3.5). Katkısız numunelerdeki değişkenliğin, çevre şartlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katkısız numuneler ile katkılı numuneler arasındaki farklılığın ise, nanolife yapılan dolgu işleminin nanolif çaplarına etki etmesinden kaynaklandığı öngörülmektedir. En fazla boşluk içeren numunenin %78 boşluk oranıyla 1,75 mg PANI kaplı PVDF kaplı numune olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.5: Nanolifli yapıların hacim ve %boşluk miktarları

Numune	V _n (cm ³)	V _L (cm ³)	%Boşluk
PVDF	0,277	0,116	58,11
0,75 mg rGO kaplı PVDF	0,229	0,118	48,59
1,25 mg rGO kaplı PVDF	0,202	0,116	42,51
1,75 mg rGO kaplı PVDF	0,250	0,118	52,73
2,25 mg rGO kaplı PVDF	0,419	0,103	75,37
0,75 mg PANI kaplı PVDF	0,214	0,069	67,66
1,25 mg PANI kaplı PVDF	0,244	0,063	74,27
1,75 mg PANI kaplı PVDF	0,342	0,074	78,46
2,25 mg PANI kaplı PVDF	0,300	0,085	71,63
0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	0,193	0,124	35,81

1,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	0,253	0,120	52,40
1,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	0,262	0,119	54,65
2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	0,482	0,131	72,75
% 0,1 rGO katkılı PVDF	0,217	0,077	64,42
% 0,5 rGO katkılı PVDF	0,312	0,094	69,99
% 1,0 rGO katkılı PVDF	0,327	0,101	69,10
% 0,1 rPANIGO katkılı PVDF	0,229	0,098	57,34
% 0,5 rPANIGO katkılı PVDF	0,223	0,089	60,02
% 1,0 rPANIGO katkılı PVDF	0,298	0,104	65,05

Numunelerin birim hacim başına ve birim alan başına düşen kütle miktarları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Katkisız PVDF nanolifli yapılarda birim hacim başına kütle değerinde yoruma açık sonuçlar elde edilememiştir. Sadece kaplama kalınlığı yüksek numunelerde daha kalın numunelerin seçilmesinden kaynaklı olarak 2,25 mg kaplama uygulanmış numunelerde hacim başına ağırlığın daha düşük olduğu gözlenmektedir. Birim alan başına kütle değerlerine bakıldığında da bu çıkarımın sağlaması yapılmaktadır. Numune birim alanı başına kütle değeri kalın numunelerde en yüksek seviyelere ulaşmıştır. Dolgulu numunelerde ise dolgu miktarındaki artışın, birim hacim başına ve birim alan başına ağırlığı düşürdüğü gözlenmektedir. 0,75 mg rPANIGO kaplı numune, birim hacim başına kütle miktarında da maksimum değeri vermiştir (1,130 g/cm³). Birim alan başına kütle değerinde ise 0,008 g/cm² değeri ile 2,25 mg rPANIGO kaplı numune en yüksek değere ulaşmıştır.

Çizelge 3.6: Nanolifli yapıların birim hacim başına ve birim alan başına kütle değerleri

Numune	m_{hac} (g/cm ³)	m_{al} (g/cm ²)
PVDF	0,737	0,007
0,75 mg rGO kaplı PVDF	0,905	0,007
1,25 mg rGO kaplı PVDF	1,012	0,007
1,75 mg rGO kaplı PVDF	0,832	0,007
2,25 mg rGO kaplı PVDF	0,433	0,006
0,75 mg PANI kaplı PVDF	0,569	0,004
1,25 mg PANI kaplı PVDF	0,453	0,004
1,75 mg PANI kaplı PVDF	0,379	0,004
2,25 mg PANI kaplı PVDF	0,499	0,005
0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	1,130	0,007
1,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	0,838	0,007
1,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	0,798	0,007
2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	0,480	0,008
% 0,1 rGO katkılı PVDF	0,626	0,005
% 0,5 rGO katkılı PVDF	0,528	0,006
% 1,0 rGO katkılı PVDF	0,544	0,006
% 0,1 rPANIGO katkılı PVDF	0,751	0,006
% 0,5 rPANIGO katkılı PVDF	0,704	0,005
% 1,0 rPANIGO katkılı PVDF	0,615	0,006

Nanolifli yapıların teorik yüzey alanı ve birim kütle başına yüzey alanı hesaplamalarının sonuçları Çizelge 3.7'e verilmiştir. En yüksek teorik yüzey alanına sahip numunenin ise 10.520 cm² ile 0,75 mg rPANIGO kaplanan PVDF nanolif olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 3.7: Nanolifli yapıların teorik yüzey alanı ve birim yüzey alanı başına kütle hesaplamalarının sonuçları

Numune	A _{ya} (cm ²)	m _{ya} (cm ² /g)
PVDF	8148	39942
0,75 mg rGO kaplı PVDF	8428	40657
1,25 mg rGO kaplı PVDF	4652	22727
1,75 mg rGO kaplı PVDF	7633	36716
2,25 mg rGO kaplı PVDF	6309	34698
0,75 mg PANI kaplı PVDF	4337	35566
1,25 mg PANI kaplı PVDF	4096	37075
1,75 mg PANI kaplı PVDF	4234	32654
2,25 mg PANI kaplı PVDF	4843	32283
0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	10520	48151
1,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	8723	41172
1,75 mg rPANIGO kaplı PVDF	8635	41322
2,25 mg rPANIGO kaplı PVDF	9202	39802
% 0,1 rGO katkılı PVDF	5432	39942
% 0,5 rGO katkılı PVDF	5274	31965
% 1,0 rGO katkılı PVDF	7647	42962
% 0,1 rPANIGO katkılı PVDF	5483	31875
% 0,5 rPANIGO katkılı PVDF	4471	28480
% 1,0 rPANIGO katkılı PVDF	6116	33422

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, esnek nanojeneratörler elde edilmesi için, piezoelektrik bir polimer olan PVDF ile üretilmiş nanolifli yapılar, indirgenmiş grafen oksit, polianilin ve polianilin ile fonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit kullanılarak katkılama ve kaplama yöntemleri ile esnek elektrot haline getirilmiştir. Kaplama/dolgu malzemeleri, laboratuvar koşullarında sentezlenmiştir. Nano-dolgu olarak uygulanmış veya kaplama ile üretilmiş yapılar, FT-IR spektrofotometre cihazı, SEM, TGA cihazı, temas açısı yüzey gerilim cihazı, piezoelektrik ölçüm amacıyla osiloskop, stereo mikroskop, UV-VIS spektrofotometre cihazı ve çekme cihazı kullanılarak karakterize edilmişlerdir.

PVDF nanoliflerde β -kristalin faz analizi için FT-IR analizi gerçekleştirilmiş ve β -faz pikleri nanolif formuna geçtikten hemen sonra gözlenmiştir. Lif çekim prosesinin yüksek elektrik alan altında gerçekleşmesi ve çözelti formdaki polimerde grupların kolayca yer değiştirmesi sayesinde, PVDF başta çoğunlukla α -kristalin fazda iken nanolifli yapı oluştuğunda piezoelektrik β ve γ kristalin faza geçmiştir.

Saf PVDF nanolifin maksimum çıkış voltajı 1,92 V olarak ölçülmüştür. Kaplama veya katkı yapılmış tüm numunelerin piezoelektrik ölçümlerinde, en ince kaplamaların, en yüksek voltaj değerini verdiği gözlenmektedir. Piezoelektrik etki ile üretilmiş voltaj, kaplama miktarı arttıkça kaplama malzemesinin öz direncinde kaybolmaktadır. Düşük kaplama kalınlıklarında ise nanopartiküllerin nanolifler arasına girebilmesi ile kaplama uygulanmamış nanolifte polimerin öz direncinden kaybolan akım kaplama malzemesi tarafından yakalanarak dışarı alınabilmektedir; kaplama kalınlığı düşük olduğu için de dirençten etkilenmemektedir. Kaplamalı numunelerde maksimum voltaj değeri 10,60 V ile 0,75 mg rPANIGO kaplı numuneden elde edilmiştir. PANI ve rGO kaplı numunelerde ise sırasıyla 3,60 V ve 3,28 V maksimum voltaj okunmuştur. rPANIGO kaplama malzemesinde, PANI ile rGO sinerjik bir etki oluşturarak diğer malzemelerden daha yüksek bir voltaj üretmişlerdir. rGO ve rPANIGO dolgulu nanoliflerden alınan ölçümlerde ise, kaplamalı nanoliflere nazaran daha fazla sinyal yoğunluğu ve daha düşük maksimum voltaj elde edilmiştir. Bunun sebebi, kaplamalı numunelerde polarlama, bir yüzeyden diğerine gerçekleşirken dolgulu nanoliflerde nanolif içerisindeki rGO plakalar arasında da elektrik alan oluşması şeklinde açıklanabilir. Ayrıca iletken dolguların polimere penetrasyonu kaplamaya nazaran daha fazla olduğundan üretilen voltajı

daha kolay elektrotta taşıyabilmektedirler. %1,0 rGO ve rPANIGO dolgulu nanoliflerde sırasıyla 7,84 V ve 5,0 V maksimum çıkış voltajları elde edilmiştir. rGO ile rPANIGO kıyaslandığında ise rGO, daha yüksek iletkenliğe sahip olduğundan daha yüksek hassasiyete sahip bir nanojeneratör ortaya çıkartmıştır.

Nanoliflere yapılan termogravimetrik analizlerde ise tüm numunelerde benzer bulgulara ulaşılmaktadır. Şekil 3.16'da görüldüğü üzere PVDF, 180°C'de erimiş ve 442°C'de ısıl olarak bozulmaya başlamıştır. Bunun yanında üretilen numunelerde erime noktasında kayda değer bir değişim göze çarpmamaktadır. Çizelge 2.3'de verilen kütlece %kaplama miktarları ile katkılı numunelerde ise nanolif içerisindeki kütlece %katkı miktarları ile orantılı şekilde ısıl bozulma noktasının bir miktar yükseldiği görülmektedir.

Optik mikroskop ile alınan görüntülerde ise rPANIGO, PANI ve rGO ile kıyaslandığında, daha heterojen bir kaplama ortaya çıkarmıştır. Burada en büyük faktör, PANI fonksiyonelleştirilmesi ile büyüyen partikül boyutu, koagülasyonu da beraberinde getirmiştir. Çözelti, malzemenin karakterinden dolayı yeterli ölçüde homojenize edilemediğinden, kaplama da istenilen şekilde üniform olmamıştır.

Nanoliflere yapılan temas açısı testlerinde ise kaplama miktarının yüzeyi hidrofilik hale getirdiği gözlenmektedir. Hem rGO, hem PANI hem de rPANIGO suda belli ölçüde dispersiyon oluşturabilen malzemelerdir. Bu sebeple, kaplama malzemelerinin hidrofilitesi, hidrofobik bir polimer olan PVDF ile kıyaslanamayacak kadar yüksek bulunmuştur. Bu yüzden kaplama kalınlığı arttıkça nanolifin yüzeyi daha hidrofilik hale gelmektedir. Dolgulu nanoliflerde ise, beklendiği üzere [79], hem rGO hem de rPANIGO dolgulu nanolifler katkısız nanoliften daha hidrofobik bir karakter kazanmıştır.

Kaplamalı numunelerin mekanik testleri ele alındığında rGO kaplamanın mekanik özellikleri düşürdüğü gözlenmektedir. PANI ve rPANIGO kaplamalarda ise PVDF ile PANI arası ara yüzey olduğundan daha yüksek mekanik özellik elde edilmiştir. Nanolife dolgulu numunelerde ise rPANIGO, rGO'ya kıyasla daha yüksek mekanik özellik sergilemiştir. Numuneler arasında en yüksek performansı %0,5 rPANIGO dolgulu PVDF nanolif göstermiştir (%89 uzama, 4,97 N/mm² gerilme, 0,425 GPa young modülü).

Değişen oranlarda rGO kaplama ve rGO dolgulu nanoliflerin mekanik performansları kıyaslandığında, her bir grup içerisinde değişkenlik gözlenmektedir. Bu bulgu, mekanik özelliklerin yalnızca iletken malzeme ile PVDF arası ara yüzey oluşumunun

ele alınarak açıklanmasının doğru olmadığını göstermektedir. Nanoliflerin oryantasyonu, lif kesikliliği, lif kalınlığı, boncuk oluşumu gibi faktörler de nanolifli yapının mekanik özellikleri etkilemiştir.

Katkılanarak üretilen veya katkısız üretilip kaplanan numunelerin, SEM analizleri sonucunda, nanolif formunda oldukları kanıtlanmıştır. Katkılı nanoliflerde rGO rahatça gözlenebilirken rPANIGO topaklanma sebebiyle gözlenememiştir. Topaklanan rPANIGO, polimer içerisine gömülü kaldığı düşünülmektedir. Ayrıca katkı miktarındaki artış, nanoliflerin üretim kalitesini bozmuştur. Nanolifler arasında en ince olanlarının % 0,5 rGO katkılı PVDF nanolifler olduğu görülmüştür (ort.529 nm). Katkısız PVDF nanoliflerin ortalama çapları ise 569 nm olarak hesaplanmıştır. En kalın nanoliflerin ise % 0,5 rPANIGO katkılı nanolifler olduğu görülmüştür (ort.798 nm). Çizelge 3.6 ve 3.7 incelendiğinde, 0,75 mg rPANIGO kaplı PVDF numunenin, diğerleri içerisinde en yüksek nanolif yoğunluğuna ($1,130 \text{ g/cm}^3$ sahip) ve nanolif teorik yüzey alanına (10520 cm^2) sahip olduğu görülmüştür. Bu durum aynı örneğin yüksek yüzey alanı sebebiyle en yüksek voltaj değerinin elde edilmesinde bağlantılı bulunmuştur.

rGO plakalar gayet muntazam şekilde nanolifli yapının yüzeyini örtmektedir. PANI kaplamada ise iletken polimerin küçük yığınlar halinde nanolifli yapının yüzeyine homojen dağıldığı gözlenmiştir. En heterojen kaplama, karakteristik olarak topaklanma sorunu tespit edilen rPANIGO kaplamalarda gözlenmiştir. Sonikasyon bu malzemenin kaplama çözeltisinin üretilmesi aşamasında, yalnızca partikül boyutunu küçültmüş, homojen dağılmasına bir katkıda bulunmamıştır. Diğer kaplama malzemelerine göre çok daha heterojen olan rPANIGO kaplama, kaplama karakteri gereği voltaj geçişine daha az müsaade etmektedir. Piezoelektrik testlerde kaplamalı numuneler arasında en yüksek voltaj değerlerinin okunmasının sebebi de rPANIGO kaplamanın heterojenitesi dolayısı ile voltajı kolayca iletmeyip biriktirmesidir. En homojen kaplamanın rGO ile yapıldığı tespit edilmiştir.

Üretilmiş nanoliflerden kaplamalı olanlarının enerji dönüşüm mekanizmaları ve kendi enerjisini üreten sistemlerde kullanıma uygun olduğu ve bu alanlarda kullanılabileceği görülmüştür. Katkılı numunelerin sergilediği basınca olan yüksek hassasiyeti ise bu numunelerin sensör uygulamalarında kullanıma elverişli olacağını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Mehtora, U. (2016). Walking Charger Using Piezo-Electric Material, *International Journal For Technological Research In Engineering*, 4(1), 57-59.
- [2] Wang, Z.L. & Song, J. (2006). Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays, *Science*, 312, 242-246.
- [3] Wang, Y., Yang, Y. & Wang, Z.L. (2017). Triboelectric nanogenerators as flexible power sources, *Flexible Electronics*, 1(10), 1-10.
- [4] Kong, L.B., Li, T., Hng, H.H., Boey, F., Zhang, T., Li, S. (2014). *Waste Energy Harvesting*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 17.
- [5] Erhart, J. (2013). Experiments to demonstrate piezoelectric and pyroelectric effects, *Physics Education*, 48(4), 438-447.
- [6] Lin, L., Hu, Y., Xu, C., Zhang, Y., Zhang, R., Wen, X. & Wang, Z.L. (2012). Transparent flexible nanogenerator as self-powered sensor for transportation monitoring. *Nano Energy*, 2, 75–81.
- [7] Amin, S.K., Hassan, M. & Abdallah H. (2016). An overview of production and development of ceramic membranes, *International Journal of Applied Engineering Research*, 11, 7708-7721.
- [8] Nakayama, K.S.Yokoyama, Y., Wada, T., Chen, N. & Inoue, A. (2012). Formation of Metallic Glass Nanowires by Gas Atomization, *Nano Letters*, 12, 2404-2407.
- [9] Fukada, E. (1968). Piezoelectricity in polymers and biological materials, *Ultrasonics*.
- [10] Kong, L.B., Li, T., Hng, H.H., Boey, F., Zhang, T., Li, S. (2014). *Waste Energy Harvesting*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 35.
- [11] Ye, B.U., Kim, B.J., Ryu, J., Lee, J.Y., Baik, J.M. & Hong, K. (2015). Electrospun Ion Gel Nanofibers for Flexible Triboelectric Nanogenerator: Electrochemical Effect on Output Power, *Nanoscale*, 7, 16189-16194.
- [12] Du, W., Han, X., Lin, L., Chen, M., Li, X., Pan, C., Wang, Z. L. (2014). A Three Dimensional Multi-Layered Sliding Triboelectric Nanogenerator. *Adv. Energy Mater.*, 4, 1301592. doi: 10.1002/aenm.201301592
- [13] Lee, K. Y., Chun, J. , Lee, J. , Kim, K. N., Kang, N. , Kim, J. , Kim, M. H., Shin, K. , Gupta, M. K., Baik, J. M. and Kim, S. (2014), Hydrophobic Sponge Structure-Based Triboelectric Nanogenerator, *Adv. Mater.*, 26, 5037-5042. doi:10.1002/adma.201401184
- [14] Wang, Z.L. (2014). Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors – Principles, problems and perspectives, *Faraday Discussions*, 176, 447-458. DOI:10.1039/C4FD00159A
- [15] Leng, Q., Chen, L., Guo, H., Liu, J., Liu, G., Hu, C., & Xi, Y. (2014). Harvesting heat energy from hot/cold water with a pyroelectric generator, *J. Mater. Chem. A*, 2, 11940-11947. DOI:10.1039/C4TA01782J
- [16] MacDiarmid, A. G. (2001). “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2581-2590. doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2
- [17] Kiess, H. G. (1992). *Conjugated Conducting Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 29.
- [18] Saxman, A. M., Liepins, R. & Aldissi, M. (1985). Polyacetylene: Its synthesis, doping and structure. *Progress in Polymer Science*, 11(1-2), 57-89. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(85\)90008-5](https://doi.org/10.1016/0079-6700(85)90008-5).

- [19] Goto, H. (2014). Soliton electric generators based on conducting polymers. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 54, 012019. doi:10.1088/1757-899X/54/1/012019
- [20] Wang, H., Lin, J. & Shen, Z. X. (2016). Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1(3), 225-255. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.08.001>
- [21] Jamadade, V. S., Dhawale, D. S. & Lokhande, C.D. (2010). Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. *Synthetic Metals*, 160(9-10), 955-960. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.02.007>
- [22] Hammo, S. M. (2012). Effect of Acidic Dopants properties on the Electrical Conductivity of Poly aniline. *Tikrit Journal of Pure Science*, 17(2).
- [23] Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., Kyotani, T., Monthieux, M., Park, C. R., Tascon, J. M. D. & Zhang, J. (2013). All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon*, (65), 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>
- [24] Zheng, Q., Ip, W. H., Lin, X., Yousefi, N., Yeung, K. K., Li, Z. & Kim, J. K. (2011). Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir–Blodgett Assembly, *ACS Nano*, 5 (7), 6039-6051. DOI: 10.1021/nn2018683
- [25] Ren, Z., Meng, N., Shehzad, K., Xu, Y., Qu, S., Yu, B. & Luo, J. K. (2015). Mechanical properties of nickel-graphene composites synthesized by electrochemical deposition. *Nanotechnology*, 26(6). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/065706>
- [26] Bedeloğlu, A., Taş, M. (2016). Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri. *AKU J. Sci. Eng.*, (16), 544-554. DOI:10.5578/fmbd.32173
- [27] Mishra, N. , Boeckl, J. , Motta, N. and Iacopi, F. (2016). Graphene growth on silicon carbide: A review. *Phys. Status Solidi A*, 213, 2277-2289. doi:10.1002/pssa.201600091
- [28] Novoselov, K. S. & Castro Neto, A. H. (2012). Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Phys. Scr.*, 2012, 014006. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014006>
- [29] Bonnacorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, T., Colombo, L. & Ferrari, A. C. (2012). Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, 15(12), 564-589. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(13\)70014-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(13)70014-2)
- [30] Butz, B., Dolle, C., Halbig, C. E., Spiecker, E. & Eigler, S. (2016). Citation for: Highly Intact and Pure Oxo-Functionalized Graphene: Synthesis and Electron-Beam-Induced Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 15771. <https://doi.org/10.1002/anie.201608377>
- [31] Nakajima, T. & Matsuo, Y. (1994). Formation Process And Structure Of Graphite Oxide. *Carbon*, 32(3), 469-475.
- [32] Hummers, W. S. & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80(6), pp 1339–1339. DOI: 10.1021/ja01539a017
- [33] Chen, J., Yao, B., Li, C. & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
- [34] Lin, F., Tong, X., Wang, Y., Bao, J. & Wang, Z. M. (2015). Graphene oxide liquid crystals: synthesis, phase transition, rheological property, and applications

- in optoelectronics and display. *Nanoscale Research Letter*, 10, 435. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1139-1>
- [35] Tkachev, S. V., Buslaeva, E. Y., Naumkin, A. V., Kotova, S. L., Laure, I. V. & Gubin, S. P. (2012). Reduced Graphene Oxide. *Inorganic Materials*, 48(8), pp. 796–802. doi.org/10.1134/S0020168512080158
- [36] Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, j. & Guo, S. (2010). Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem. Commun.*, 46(7), 1112-1114. DOI: 10.1039/B917705A
- [37] Compton, O. C. & Nguyen, S. T. (2010). Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6(6), 711-723.
- [38] Thenmozhi, S., Dharmaraj, N., Kadirvelu, K. & Kim, H. Y. (2017). Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. *Materials Science and Engineering B*, 217, 36-48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2017.01.001>
- [39] Bhardwaj, N. & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28, 325–347. [doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004)
- [40] Mandal D., Yoon S, Jin K.K. (2011). Origin of piezoelectricity in an electrospun poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanofiber web-based nanogenerator and nano-pressure sensor. *Macromol. Rapid Commun.*, 32(11), 831–837. <https://doi.org/10.1002/marc.201100040>
- [41] Gheibi, A., Bagherzadeh, R., Merati, A. A. & Latifi, M. (2014). Electrical power generation from piezoelectric electrospun nanofibers membranes: electrospinning parameters optimization and effect of membranes thickness on output electrical voltage. *Polym Res (2014)*. DOI 10.1007/s10965-014-0571-8
- [42] Saravanakumar, B., Thiyagarajan, K., Alluri, N. R., SoYoon, S., Taehyun, K., Lin, Z. H. & Kim, S. J. (2015). Fabrication of an eco-friendly composite nanogenerator for self-powered photosensor applications. *Carbon*, 84, 56-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.041>
- [43] Rajeev, S. P., Karimuthil, S. C., Bhanuprakash, L. & Varghese, S. (2017). Piezo-tribo nanoenergy harvester using hybrid polydimethyl siloxane based nanocomposite. *Nano Energy*, 40, 487-494. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.052>
- [44] Shin, D. M., Tsege, E. L., Kang, S.H., Seung, W., Kim, S. W., Kim, H. K., Hong, S. W. & Hwang, Y. H. (2015). Freestanding ZnO nanorod/graphene/ZnO nanorod epitaxial double heterostructure for improved piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 15, 268-277. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.040>
- [45] Abdolhasani, M. M., Shirvanimoghaddam, K. & Naebe, M. (2017). PVDF/graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators. *Composites Science and Technology*, 138, 49-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.11.017>
- [46] Fuh, Y. K., Kuo, C. C., Huang, Z. M., Li, S. C. & Liu, E.R. (2016). A Transparent and Flexible Graphene-Piezoelectric Fiber Generator. *Small*, 12(14), 1875-1881. DOI:10.1002/sml.201503605
- [47] Heitner-Wirguin, C. (1996). Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. *Journal of Membrane Science*, 120(1), 1-33. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00155-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00155-X)

- [48] Xu, C., Jin, L., Zhang, L., Wang, C., Huang, X., He, X., Xu, Y., Huang, R., Zhang, C., Yang, W. & Lu, J. (2018). Pressure-crystallized piezopolymer/ionomer/graphene quantum dot composites: A novel poling-free dynamic hybrid electret with enhanced energy harvesting properties. *Composites Science and Technology*, 164, 282-289. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.06.010>
- [49] Roy, K. & Mandal, D. (2017). CdS decorated rGO containing PVDF Electrospun Fiber Based Piezoelectric Nanogenerator for Mechanical Energy Harvesting Application. *AIP Conference Proceedings*, 1942, 050125. <https://doi.org/10.1063/1.5028756>
- [50] Garain, S., Jana, S., Kumar Sinha, T. & Mandal, D. (2016). Design of In Situ Poled Ce³⁺-Doped Electrospun PVDF/Graphene Composite Nanofibers for Fabrication of Nanopressure Sensor and Ultrasensitive Acoustic Nanogenerator. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 4532-4540. DOI: 10.1021/acsami.5b11356
- [51] Kumar Sinha, T., Kumar Ghosh, S., Maiti, R., Jana, S., Adhikari, B., Mandal, D. & Ray, S.K. (2016). Graphene-Silver-Induced Self-Polarized PVDF-Based Flexible Plasmonic Nanogenerator Toward the Realization for New Class of Self Powered Optical Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 14986–14993. DOI: 10.1021/acsami.6b01547
- [52] Zhong, H., Xia, J., Wang, F., Chen, H., Wu, H. & Lin S. (2017). Graphene-Piezoelectric Material Heterostructure for Harvesting Energy from Water Flow. *Adv. Funct. Mater.*, 27, 1604226. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604226>
- [53] Bhavanasi, B., Kumar, V., Prida, K., Wang, J. & Lee, P. S. (2016). Enhanced Piezoelectric Energy Harvesting Performance of Flexible PVDF-TrFE Bilayer Films with Graphene Oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 521–529. DOI: 10.1021/acsami.5b09502
- [54] Zhang, Q., Jiang, T., Ho, D., Qin, S., Yang, X., Cho, J. H., Sun, Q. & Wang, Z. L. (2018). Transparent and Self-Powered Multistage Sensation Matrix for Mechanosensation Application. *ACS Nano*, 12, 254–262. DOI: 10.1021/acsnano.7b06126
- [55] Wang, Y., Fang, M., Tian, B., Xiang, P., Zhong, N., Lin, H., Luo, C., Peng, H. & Duan C. G. (2017). Transparent PVDF-TrFE/Graphene Oxide Ultrathin Films with Enhanced Energy Harvesting Performance. *Chemistry Select*, 2, 7951 – 7955. <https://doi.org/10.1002/slct.201701515>
- [56] Adhikary, P., Biswas, A. & Mandal, D. (2016). Improved sensitivity of wearable nanogenerators made of electrospun Eu³⁺ doped P(VDF-HFP)/graphene composite nanofibers for self-powered voice recognition. *Nanotechnology*, 27, 495501 (11pp). doi:10.1088/0957-4484/27/49/495501
- [57] Sankar Ganesh, R., Kumar Sharma, S., Sankar, S., Divyapriya, B., Durgadevi, E., Raji, P., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Hayakawa, Y & Kim, D. Y. (2017). *Current Applied Physics*, 17, 409-416. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2016.12.008>
- [58] Javadi, M., Darbari, S., Abdi, Y & Ghasemi, F. (2016). Realization of a Piezophototronic Device Based on Reduced Graphene Oxide/MoS₂ Heterostructure. *IEEE Electron Device Letters*, 37(5).
- [59] Kandpal, M., Palaparthi, V., Tiwary, N. & Rao, R. (2017). Low Cost, Large Area, Flexible Graphene Nanocomposite Films for Energy Harvesting Applications. *IEEE Transactions On Nanotechnology*, 16(2), 259-264. Digital Object Identifier 10.1109/TNANO.2017.2659383

- [60] Abu Bakar, E., Mohamed, M. A., Majlis, B. Y., Hassan, O. H., Che Omar, F. & Kudin, T. I. T. (2017). All-Solution Process Flexible Nanocomposite Generator made of BaTiO₃ Nanoparticles and Graphene Quantum Dots. *IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics*.
- [61] Yaqoob, U. & Chung, G. S. (2017). Effect of reduced graphene oxide on the energy harvesting performance of P(VDF-TrFE)-BaTiO₃ nanocomposite devices. *Smart Mater. Struct.*, 26, 095060 (7pp). <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa81a0>
- [62] Li, X., Chen, Y., Kumar, A., Mahmoud, A., Nychka, J. A. & Chung, H. J. (2015). Sponge-Templated Macroporous Graphene Network for Piezoelectric ZnO Nanogenerator. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 20753–20760. DOI: 10.1021/acsami.5b05702
- [63] Pazhamalai, P., Krishnamoorthy, K., Mariappan, V. K., Sahoo, S., Manoharan, S. & Kim, S. J. (2018). A High Efficacy Self-Charging MoSe₂ Solid-State Supercapacitor Using Electrospun Nanofibrous Piezoelectric Separator with Ionogel Electrolyte. *Adv. Mater. Interfaces*, 5, 1800055. DOI: 10.1002/admi.201800055
- [64] Park, S., Kim, Y., Jung, H., Park, J. Y., Lee, N & Seo, Y. (2017). Energy harvesting efficiency of piezoelectric polymer film with graphene and metal electrodes. *Scientific Reports*, 7, 17290 DOI:10.1038/s41598-017-17791-3
- [65] Son, M. Jang, H., Lee, M. S., Yoon, T. H., Lee, B. H., Lee, W. & Ham, M. H. (2018). Flexible Transparent Nanogenerators Utilizing Shape-Modulated ZnO Nanorod Arrays on Graphene Electrodes. *Adv. Mater. Technol.*, 3, 1700355. DOI: 10.1002/admt.201700355
- [66] Cheng, Y. Y., Chou, S. C. & Chang, J. A. (2011). Development of flexible piezoelectric nanogenerator: Toward all wet chemical method. *Microelectronic Engineering*, 88, 3015–3019. doi:10.1016/j.mee.2011.04.064
- [67] Sultana, A., Alam, M. M., Garain, S., Kumar Sinha, T., Middy, T. R. & Mandal, D. (2015). Article An Effective Electrical Throughput from PANI Supplement ZnS Nanorods and PDMS Based Flexible Piezoelectric Nanogenerator for Power up Portable Electronic Devices: An Alternative of MWCNT Filler. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(34), pp 19091–19097. DOI: 10.1021/acsami.5b04669
- [68] Dhakras D., Gawli Y., Chhatre S., Wadgaonkar P. & Ogale S. (2014). A high performance all-organic flexural piezo-FET and nanogenerator via nanoscale soft-interface strain modulation. *Phys. Chem.Chem.Phys.*, 16, 22874. DOI: 10.1039/c4cp02155j
- [69] Chen, J., Yao, B., Li, C. & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>
- [70] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D. Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558-1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034
- [71] Li, M., Huang, X., Wu, C., Xu, H., Jiang, P. & Tanaka, T. (2012). Fabrication of two-dimensional hybrid sheets by decorating insulating PANI on reduced graphene oxide for polymer nanocomposites with low dielectric loss and high dielectric constant. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 23477. DOI: 10.1039/c2jm34683d

- [72] **ASTM D882-12**. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International; 2012
- [73] **Ziabari, M., Mottaghitlab, V., Haghi, A. K.** (2008). Evaluation of electrospun nanofiber pore structure parameters. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(4), 923-932. DOI: 10.1007/s11814-008-0151-x
- [74] **Seedhara, S. S., Tata, N. R.** (2013). A Novel Method for Measurement of Porosity in Nanofiber Mat using Pycnometer in Filtration. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 8(4), 132-137. DOI: 10.1177/155892501300800408
- [75] **Gregorio Jr., R.** (2006). Determination of the α , β , and γ Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 3272–3279. DOI 10.1002/app.23137
- [76] **Yu, H., Huang, T., Lu, M., Mao, M., Zhang, Q., Wang, H.** (2013). Enhanced power output of an electrospun PVDF/MWCNTs-based nanogenerator by tuning its conductivity. *Nanotechnology*, 24, 405401. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/40/405401>
- [77] **Jo, G., Choe, M., Lee, S., park, W., Kahng, Y. H., Lee, T.** (2012). The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. *Nanotechnology*, 23(11), 112001. DOI: 10.1088/0957-4484/23/11/112001
- [78] **Abdulla S., Dhakshanamoorthi J., Dinesh V. P., Pullithadathil B.** (2015). Controlled Fabrication of Highly Monodispersed, Gold Nanoparticles Grafted Polyaniline (Au@PANI) Nanospheres and their Efficient Ammonia Gas Sensing Properties. *J Biosens Bioelectron* 6:165. doi: 10.4172/2155-6210.1000165
- [79] **Jafari, A., Kebria, M. R. S., Rahimpour, A., Bakeri, G.** (2018). Graphene quantum dots modified polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibrous membranes with enhanced performance for air Gap membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 126, 222-231. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.03.010>

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ömer Faruk ÜNSAL
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.08.1990 - İstanbul
E-posta : unsal.omerf@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2018, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Bursa Teknoloji, Koordinasyon ve AR-GE Merkezi BUTEKOM, Bursa, Laboratuvar Uzmanı (Nisan 2017 – Ekim 2017)

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Ünsal, Ö.F.**, Çelik Bedeloğlu, A. Recent trends in flexible nanogenerators: A review. Material Science Research India. 15(2), 2018.
- **Ünsal, Ö.F.**, Çelik Bedeloğlu, A. İletken Polimer Esaslı Nanogeneratörler. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18,(2018).
- **Ünsal, Ö.F.**, Çelik Bedeloğlu, A. İndirgenmiş Grafen Oksit Katkılı Piezoelektrik Nanogeneratörler. Uluslararası 4. Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, Bursa, 2018.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Ünsal, Ö.F.**, Altın, Y., Çelik Bedeloğlu, A. Dielectric and mechanical properties of conductive polymer functionalized graphene/PDMS nanocomposites. International Materials Technologies and Metallurgy Conference 2017.