



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**PIEZOELEKTRİK POLİBENZOKSAZOL**  
**FİBERLERİN ÜRETİMİ,**  
**KARAKTERİZASYONU VE ELEKTRİK**  
**DEVRESİNDE UYGULANMASI**

**Rabia BARSTUĞAN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ekim-2019**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Rabia BARSTUĞAN tarafından hazırlanan “Piezoelektrik Polibenzoksazol Fiberlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Elektrik Devresinde Uygulanması” adlı tez çalışması 25/10/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

**Başkan**  
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

**Danışman**  
Doç. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN

**Üye**  
Prof. Dr. Mahmut KUŞ

### İmza

  
.....  
  
.....  
  
.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

### TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

### DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Rabia BARSTUĞAN

Tarih: 21.10.2019

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### PIEZOELEKTRİK POLİBENZOKSAZOL FİBERLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTRİK DEVRESİNDE UYGULANMASI

**Rabia BARSTUĞAN**

**Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN**

**2019, 64 Sayfa**

**Jüri  
Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN  
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ  
Prof. Dr. Mahmut KUŞ**

Bu çalışmada nanofiber piezoelektrik malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada PBO, PVDF ve Grafen maddeleri kullanılarak hidroklorik asitli polibenzoksazol solüsyonu sol-jel metodu ile hazırlanmıştır. Üretilen solüsyondan elektro eğirme yöntemiyle nanofiber malzeme elde edilmiştir. Piezoelektrik malzemenin karakterizasyonu XRD ve FTIR ile incelenmiştir. SEM analizi ile fiberlerin ortalama çapları hesaplanmıştır. TGA ve DSC analizlerinde fiberlere 4 farklı PBO (poly-p-phenylene benzobisoxazole) eklenmiştir. Bunlar, P-D (Poli[2,2'-(p,p'-difenilen-5,5'-bis(benzoksazol))], P-E (Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)]), P-S (Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfid) 5,5'-bis(benzoksazol)]), P-T (Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis (benzoksazol)])'dir. PBO eklemesi ile termal dayanımın 20°C kadar arttığı görülmüştür. Yapılan AFM analizi ile nanofiberlerin yüzey morfolojisi incelenmiştir. Elde edilen fiberlere presleme ve elektriksel kutuplama işlemleri uygulanmadan elektrik üretimi sağlanmıştır. Osiloskop ile yapılan ölçümlere göre maksimum elektriksel iletkenlik 0.02 mm kalınlıktaki piezoelektrik malzeme için 60 V ve 0.06 mm kalınlıktaki piezoelektrik malzeme içinse 9.68 V olarak ölçülmüştür. Bir elektrik devresi tasarlanarak, üretilen elektrik ile LED yakma uygulaması yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrik devresi, grafiksel analiz, kompozit nanofiber, PBO, piezoelektrik, PVDF

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

# **PRODUCTION OF PIZOELECTRIC POLYBENZOXAZOL FIBERS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION IN ELECTRICAL CIRCUIT**

**Rabia BARSTUĞAN**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Chemical Engineering**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN**

**2019, 64 Pages**

**Jury  
Assoc. Prof. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN  
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ  
Prof. Dr. Mahmut KUŞ**

Nanofibrous piezoelectric materials were produced in this study. The solution of polybenzoxazole (PBO) with hydroxamoyl chloride was prepared with sol-gel method by using PBO, PVDF, and Graphene. The nanofibrous material was obtained from the produced solution by electro-spin method. The characterization of piezoelectric material was examined on XRD and FTIR. The mean radius of fibers was calculated on SEM analysis. During TGA and DSC analysis, showed that four different PBO (poly-p-phenylene benzobisoxazole) types were added on fibers. These are P-D (Poly[2,2'-(p,p'-diphenylene-5,5'-bis(benzoxazole))], P-E (Poly[2,2'-(p,p'-diphenylether)-5,5'-bis(benzoxazole)]), P-S (Poly[2,2'-(p,p'-diphenyldisulfide)-5,5'-bis(benzoxazole)]), P-T (Poly[2,2'-(p-phenylene)-5,5'-bis(benzoxazole)]). The addition of PBO increased the thermal resistance by 20°C. The surface morphology was examined on AFM analysis. The electricity production was obtained without pressing and electrical polarization processes on fibers. According to the oscilloscope measurements, electric production was measured as 60 V and 9.68 V on piezoelectric materials, which have 0.02 mm and 0.06 mm thickness, respectively. An electric circuit was designed to light the LED by using the produced electricity.

**Keywords: Electrical circuit, nanofibrous, graphical analysis, PBO, piezoelectricity, PVDF**

## ÖNSÖZ

### ÖNSÖZ

Piezoelektrik Polibenzoksazol Fiberlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Elektrik Devresinde Uygulanması isimli bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. İlkyay ÖZAYTEKİN yönetiminde yapılarak Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışma süresi boyunca benden bilgilerimi ve yardımlarımı esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendirmemde büyük emeği olan değerli hocam Sn. Doç. Dr. İlkyay ÖZAYTEKİN'e,

Bilimin ve bilim insanının destekçisi olan beni maddi açıdan destekleyen TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu'na desteklerinden dolayı,

Bu günlere gelmemde en büyük payı olan annem Fatma YILMAZ'a

Canım ablam Elif YILMAZ'a,

Yüksek Lisans bitirme tezim süresince benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Mücahid BARSTUĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Rabia BARSTUĞAN  
KONYA-2019



Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı ile desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	ix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Piezoelektriğin mekanizması .....	3
1.1.1. Ferroelektrik özellik.....	3
1.1.2. Piroelektrik özellik.....	4
1.1.3. Dielektrik özellik .....	5
1.1.4. Piezoelektrik özellik .....	6
1.2. Piezoelektrik malzemelerin uygulama alanları .....	7
1.2.1. Yüksek gerilim ve güç kaynakları .....	7
1.2.2. Sensörler .....	8
1.2.3. Piezoelektrik motorlar.....	8
1.2.4. Piezoelektrik dönüştürücüler .....	9
1.3. Piezoelektrik malzemelerin avantajları ve dezavantajları .....	10
1.4. Piezoelektrik özeliğin bozulması .....	11
1.4.1. Piezoelektrik malzemelerin termal bozulması ve yaşlanması .....	11
1.4.2. Piezoelektrik malzemenin mekanik ve elektriksel bozulması .....	12
1.4.3. Curie sıcaklığı .....	12
1.5. Piezoelektrik malzemeler .....	13
1.5.1. Piezoelektrik tek kristaller .....	14
1.5.2. Piezoelektrik seramikler .....	14
1.5.3. Piezoelektrik kompozit .....	15
1.5.4. Piezoelektrik polimerler.....	15
1.6. PVDF'in özellikleri.....	15
1.6.1. PVDF'nin kararlı polimorfizmi .....	16
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>23</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>27</b>
3.1. Elektro-spin yöntemi ile nanolif üretimi.....	29
3.2. Hazırlanan Örneklerin Karakterizasyonu .....	30
3.2.1. Kompozit nanoliflerin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar .....	30
3.2.2. P-D malzemenin doplanması .....	33
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>34</b>
4.1. XRD ve FTIR analizi .....	34
4.2. SEM analizi.....	35
4.3. TGA-DSC analizi .....	38

4.4. AFM analizi .....	41
4.5. Elektriksel ölçümler .....	43
4.6. Elektriksel uygulama .....	45
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>47</b>
5.1. Sonuçlar .....	47
5.2. Öneriler .....	48
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>55</b>





## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

°C	:	Derece Celsius
cm	:	Santimetre
mm	:	Milimetre
T <sub>g</sub>	:	Camsı geçiş sıcaklığı
V	:	Voltaj
Ω	:	Direnç birimi (ohm)

### Kısaltmalar

AFM	:	Atomik kuvvet mikroskobu
DMF	:	Dimethylformamide
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
PBO	:	Poly-p-phenylene benzobisoxazole
PVDF	:	Polivinilidin florür
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
XRD	:	X-ışını kırınımı analizi

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusu ile birlikte enerji ihtiyacı da her geçen gün artmaktadır. Gelişen teknoloji ve sanayileşme ile birlikte insanların yaşam kalitesini artırma, bugün toplumların ulaşmayı amaçladığı en önemli evrensel hedeflerden birisi haline gelmiştir. Yaşanabilir bir dünya için araştırmacıların en önemli önceliği, refahı arttırmak ve yaygınlaştırmak ve bunun için kaliteli enerjiye sahip olmaktır (Akova, 2008). Tüm dünyada enerji ortak sorun haline gelmiştir. Enerji ihtiyacının sürekli arttığı ama kaynakların bu ihtiyacı karşılamakta yetersiz kaldığı, enerji üretim-tüketim arasındaki farkın her geçen gün açıldığı görülmektedir. Enerjinin verimli kullanılmasını sağlamak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Temiz çevre için büyük öneme sahip olan yenilenebilir enerji kaynakları alternatif enerji kaynağı olarak önemli bir değere sahiptir (Erdal, 2012; Koç ve Şenel, 2013). Akıllı malzemeler sınıfına giren piezoelektrik malzemeler yenilenebilir enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Ortamda meydana gelen değişikliği algılayabilen ve bu değişikliğe sebep olan bir uyarana karşı özelliğini değiştirebilen malzemeler ‘Akıllı malzemeler’ olarak adlandırılmaktadır (Harrison, 2001). Piezoelektrik malzemeler akıllı malzemelerin önemli alt dallarından biridir.

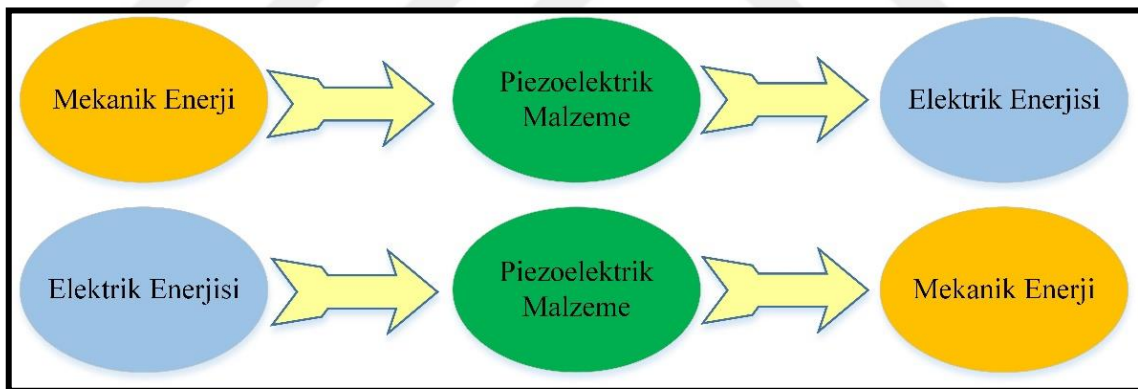
1880 yılında Pierre Curie ve Jacques Curie kardeşler piezoelektrik özellik gösteren malzemenin sıkıştırıldığında kristallerin yüzeylerinin belirli pozisyonlarında pozitif ve negatif yükler gösterdiğini keşfetiler. Üretilen yük miktarı malzemeye uygulanan basınç ile orantılıdır. Malzemeye uygulanan basınç azaldıkça üretilen yük miktarı da azalmaktadır. Bu doğal olayı şu malzemelerde gözlemledik; Çinko Sülfür (ZnS), Sodyum Klorat ( $\text{NaClO}_3$ ), Borasitler ( $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ ), Turmalin [ $\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Li},\text{Al},\text{Mn}), 3\text{Al}_6(\text{BO}_3)3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH},\text{F})_4$ ], Kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), Kalamın ( $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Zn}$ ), Topaz  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$ , Tartarik asit ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ), Şeker Kamışı ve Rochelle tuzu ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Curie ve Curie, 1880; Moheimani ve Fleming, 2006).

Piezoelektrik terimi ‘basınç’ anlamına gelen yunanca bir terimdir. Piezoelektrik malzeme üzerine uygulanan basınç ile orantılı olarak elektrik üretebilen dielektrik malzemeler olarak açıklanmaktadır (Jean-Mistral ve ark., 2010). Piezoelektrik malzemeler uygulanan harici kuvvet alanlarının etkisiyle şekil değiştirip bu etki kalktığında tekrar eski hallerine dönebilen malzemelerdir (Konka, 2010).

Piezoelektrik etki ile elektrik enerjisi mekanik enerjiye ve mekanik enerji de elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir (Fukada, 2006; Lopes ve ark., 2018). Piezoelektrik malzemelerin kullanım alanları oldukça geniştir. Piezoelektrik

malzemelerin kullanıldığı cihazlardan bahsedecek olursak bunlar; sensörler, aktüatörler (öteleyiciler), üreteçler ve transdüserlerdir (Dönüştürücüler) (APC International, 2002; Esterly, 2002). Piezoelektrik malzemeler kullanım alanlarına göre çeşitlendirilebilmektedir. Örneğin yüksek gerilim kaynağı (çakmaklar), medikal sistemler (kalp pili), askeri sistemler (derinlik algılayıcılar), otomotiv endüstrisi (airbag sensörleri), piezoelektrik motorlar (kameralar) gibi geniş bir alana sahip piezoelektrik ürünlerin dünya çapında önemli bir pazar payı bulunmaktadır (Mani, 2007).

Piezoelektrik malzeme dönüşüm ve doğrudan etkilere dayanarak, dönüştürücü olarak davranabilir. Mekanik halde olan enerjiyi elektrik enerjisine veya elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmek için piezoelektrik malzemeler kullanılabilir. Piezoelektrik dönüştürücü, elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürdüğünde, piezo-motor / aktüatör olarak veya mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürdüğünde piezo-jeneratör / sensör olarak adlandırılmaktadır. Piezoelektrik malzemelerin algılama ve çalışma yetenekleri çoğunlukla bağlanma katsayısına, kutuplaşma yönüne ve yük katsayılarına bağlıdır. Blok diyagramlar şeklindeki Şekil 1.1’de, piezoelektrik malzemenin dönüştürücü özelliklerini gösterilmiştir (Konka, 2010).

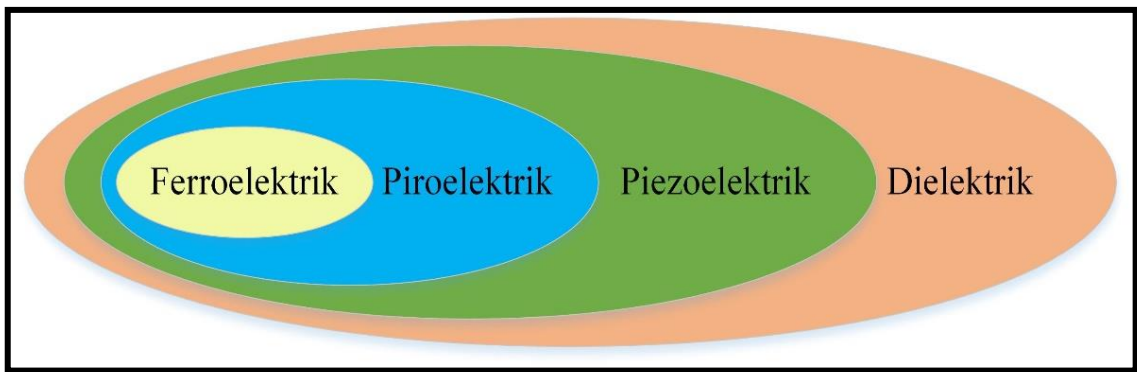


Şekil 1.1. Piezoelektrik Dönüştürücü (Konka, 2010)

Genellikle de şu anda üretimi yapılan piezoelektrik malzemeler metal oksit esaslı piezo-seramik malzemelerdir. Piezoseramik malzemelere kıyasla piezopolimerler daha kolay sentezlenerek, kimyasal stabilite, organik çözücü direnci, yüksek esneklik katsayısı, yüksek geçirgenlik ve dielektrik gücüne sahiptir. Piezoelektrik polimerler bu üstün özellikleri sayesinde diğer piezoelektrik malzemelere göre daha kullanılabilir hal almıştır. (Banisadi ve diğ., 2015, Bune 1992) .

### 1.1. Piezoelektriğin mekanizması

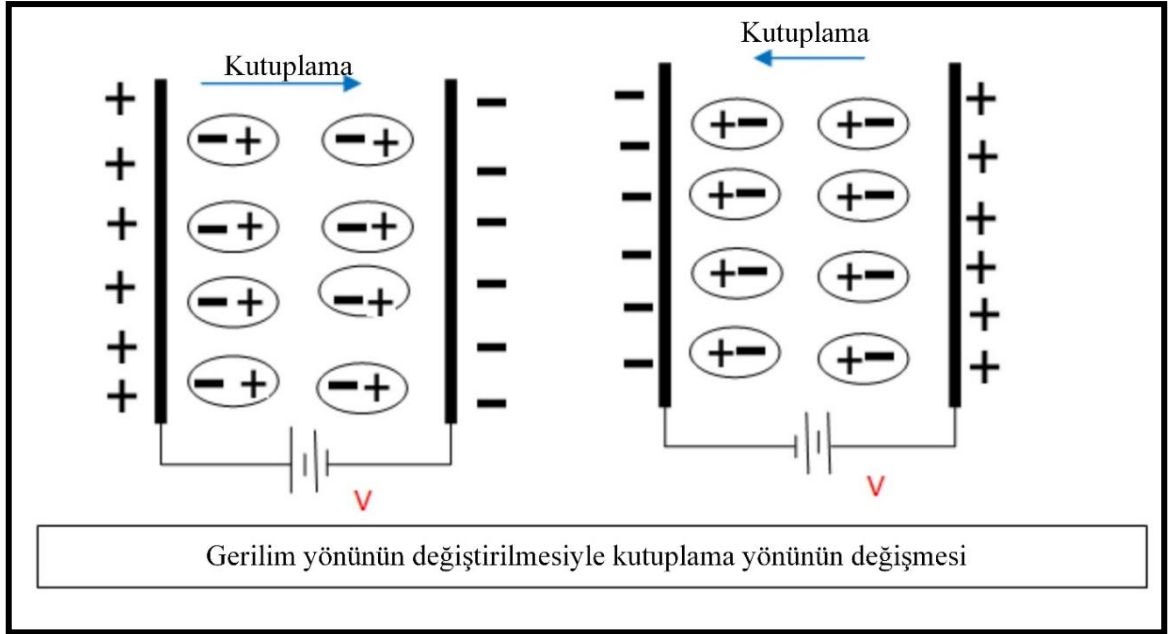
Piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik maddeler arasındaki ilişki şematik olarak Şekil 1.2’de gösterilmektedir. Dielektrik bir malzeme, elektrik alan etkisinde polarize edilebilen bir yalıtkandır. Uygulanan bir harici elektrik alan nedeniyle veya mekanik bir uyarma nedeniyle polarizasyonun değişmesine veya gerilme değişikliği gösteren bir dielektrik grubuna piezoelektrik denir. Piroelektrikler, sıcaklıkta meydana gelen değişiklik nedeniyle kutuplaşma gösteren bir piezoelektrik grubudur. Ferroelektrik malzemeler, hem piroelektrik hem de piezoelektrik özelliklere sahiptir (Khanbareh, 2016).



Şekil 1.2. Piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik malzemeler arasındaki ilişki (Khanbareh, 2016)

#### 1.1.1. Ferroelektrik özellik

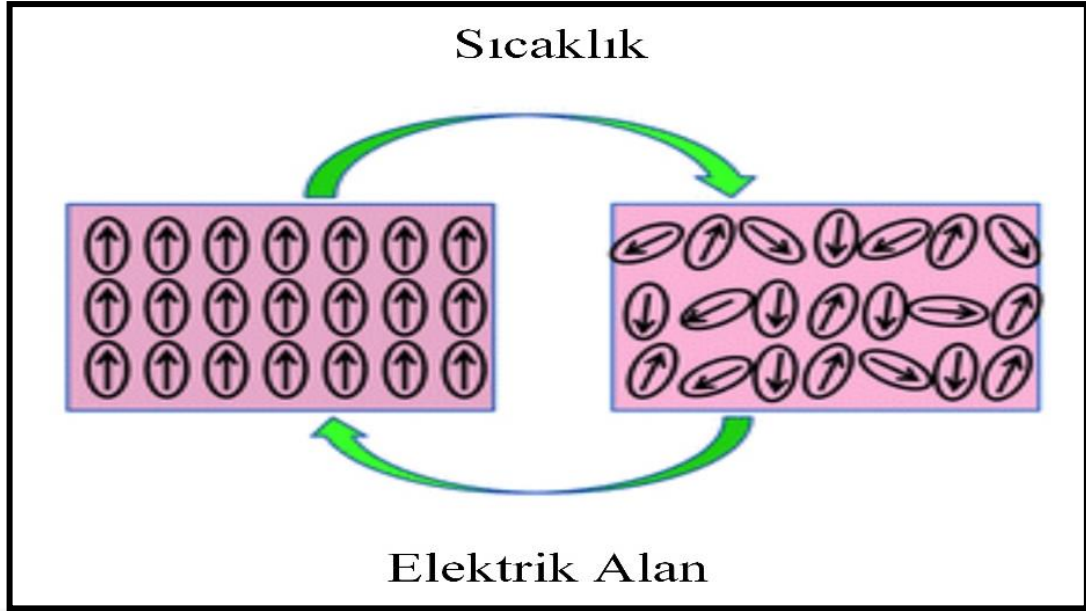
Ferroelektrik malzemeler, belirli bir sıcaklıkta, kendiliğinden elektriksel polarizasyon özelliğine sahiptirler. Ferroelektrik malzemeler piezoelektrik malzemelerin bir alt sınıfıdır. Bu malzemeler üzerine uygulanan elektrik alan kaldırıldığında dahi polarizasyonu tamamen sıfırlanmaz. Malzemenin oluşturduğu polarizasyon malzemenin üzerine uygulanan farklı bir elektrik alan etkisi ile değiştirilebilir. Ferroelektrik malzemelerin tümü aynı zamanda piezoelektrik özellik göstermektedir (Kao, 2004). Şekil 1.3’te ferroelektrik polarizasyon gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Ferroelektrik polarizasyonu (Electrical4you, 2019)

### 1.1.2. Piroelektrik özellik

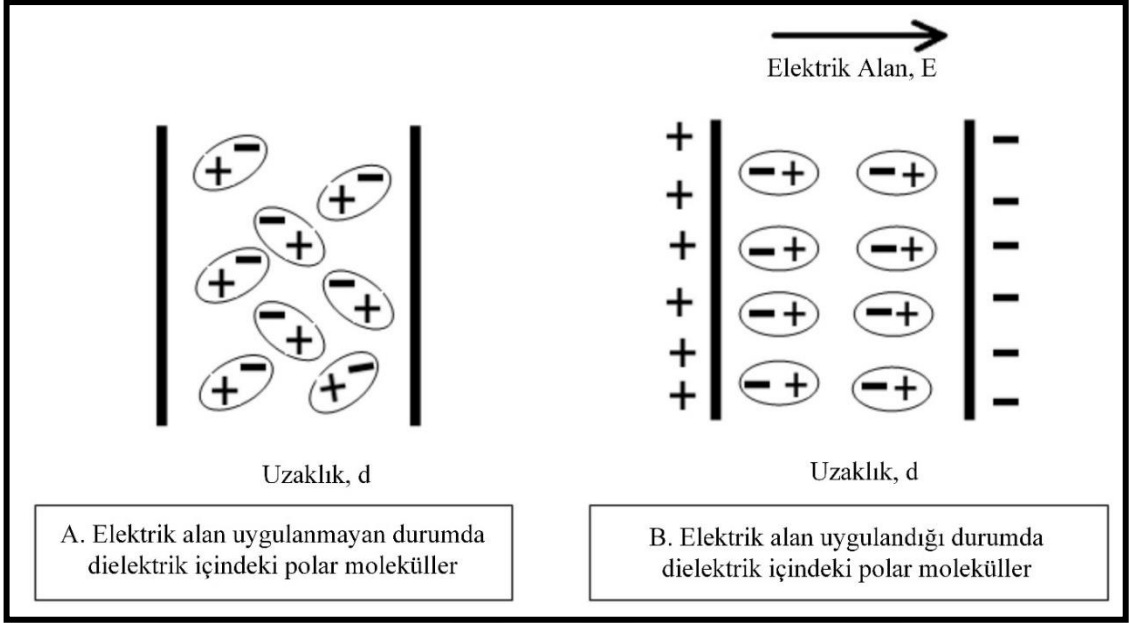
Piroelektrik, kutuplaşmanın sıcaklığın fonksiyonu olduğu piezoelektrikliğin bir türüdür. Diğer bir alt küme ferroelektriktir. Bu, bazı dielektriklerin, ters yönde çevrilebilen rastgele elektrik polarizasyonu sergilediği özelliktir. Harici olarak uygulanan elektrik alanına dayanır. Ferroelektriklik, genellikle kristal malzemeler veya yarı kristal malzemeler ile ilişkilidir. Buradaki tanımlayıcı faktör, bazı piroelektrik malzemelerin ferroelektrik olmasıdır, ancak tüm ferroelektriklerin piroelektrik olmamasıdır (Harrison, 2001). Şekil 1.4'te piroelektrik malzemeye sıcaklık ve elektrik alan etkisi gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Piroelektrik malzemeye sıcaklık ve elektrik alan etkisi (Li ve ark., 2013)

### 1.1.3. Dielektrik özellik

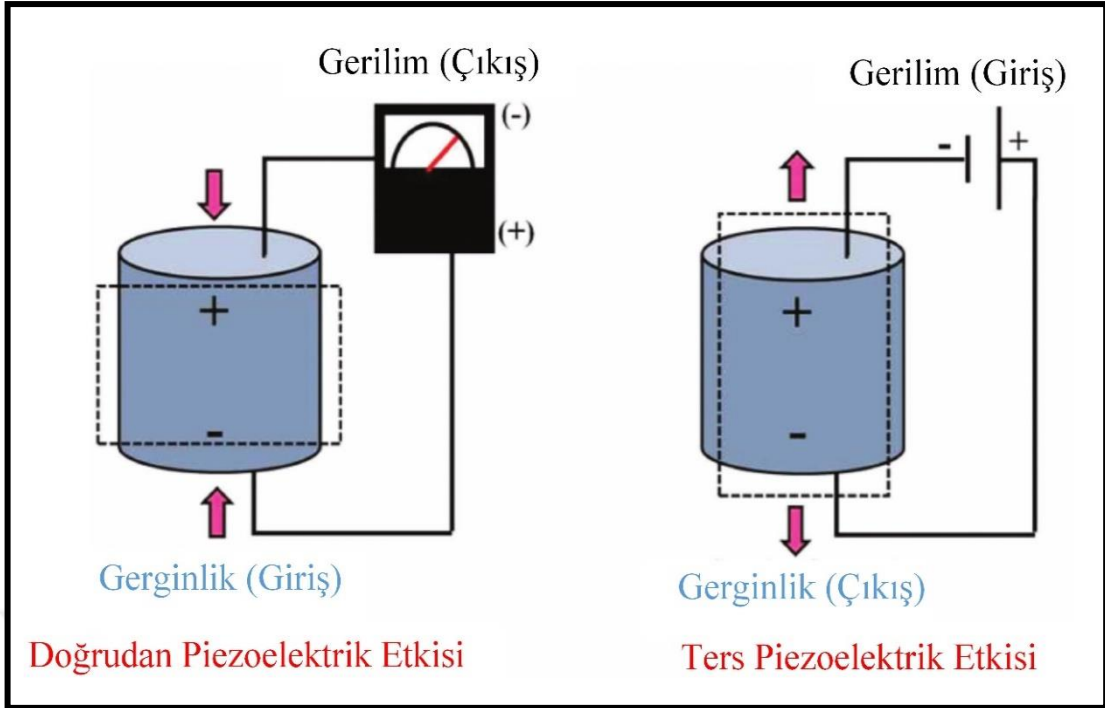
Elektrik alanı altında kutuplanma özelliği gösteren malzemelere dielektrik malzemeler denir. Şekil 1.5'te dielektrik malzemenin elektrik alan altında polarizasyon özelliği gösterilmiştir. Dielektrik malzemeler, elektriksel olarak yalıtkan özellik göstermektedir. Yalıtkan malzemelerden farklı olarak dielektrik malzemeler elektrik alan uygulandığında yüksek polarizasyon (kutuplanabilme) özelliği gösterirler ancak yalıtkan malzemeler bu özelliğe sahip değildirler. Bu nedenle her dielektrik malzeme yalıtkan özellik gösterebilir ancak her yalıtkan malzeme dielektrik özellik göstermez. Kondansatörlerin temelini oluşturan dielektrik malzemeler polarizasyon özelliğinden dolayı elektrik yükünü depolayabilirler (Jean-Mistral ve ark., 2010).



Şekil 1.5. Dielektrik etki (Electrical4you, 2019)

#### 1.1.4. Piezoelektrik özellik

Piezoelektrik özellik, belirli malzemelerin uygulanan mekanik baskıya cevap olarak elektrik yükü üretebilme kabiliyetidir. Piezoelektrik kelimesi sıkıştırmak veya bastırmak anlamına gelen yunanca olan piezo'dan gelmektedir. Piezoelektrik etkinin kendine has özelliklerinden biri, tersine çevrilebilir olmasıdır, yani doğrudan piezoelektrik etkiyi gösteren malzemelerin (gerilme uygulandığında elektrik üretimi), aynı zamanda ters piezoelektrik etkiyi (bir elektrik alanı uygulandığında gerilme oluşumu) sergilemesi anlamına gelir. Piezoelektrik malzeme mekanik gerilme altına alındığında, malzemedeki pozitif ve negatif yük merkezlerinin yer değiştirmesi gerçekleşir ve bu da harici bir elektrik alanı oluşturur. Ters çevrildiğinde, bir dış elektrik alanı piezoelektrik malzemeyi ya uzatır ya da sıkıştırır. Şekil 1.6'da doğrudan ve ters piezoelektrik etki gösterilmiştir (Mani, 2007; Mishra ve ark., 2019).



Şekil 1.6. Doğrudan ve ters piezoelektrik etki (Mishra ve ark., 2019)

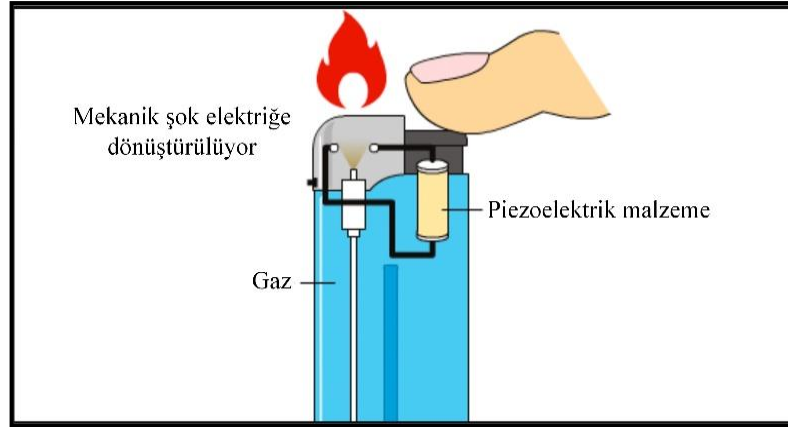
## 1.2. Piezoelektrik malzemelerin uygulama alanları

Piezoelektrik malzemelerin kendine özgü özellikleri nedeniyle kullanımlarından faydalanılan çok sayıda uygulama vardır. Genel olarak bahsedecek olursak bunlar yüksek gerilim ve güç kaynakları, sensörler, piezoelektrik motorlar ve dönüştürücülerdir (Esterly, 2002).

### 1.2.1. Yüksek gerilim ve güç kaynakları

Piezoelektrik üreteçler yüksek voltaj çıkışına sahiptir. Ancak düşük elektrik akımı üretebilirler. Ayrıca piezoelektrik malzemelerin çıkış direnci diğer üreteçlere göre daha yüksek olma eğilimindedir. Bu kullanım alanında en yaygın örnek olarak Şekil 1.7’de gösterilen çakmaklar verilir. Bir düğmeye basılması ile yay yüklü bir çekiç, piezo malzemeye çarpar ve bu durumda yanıcı gaz sayesinde ateşlenen bir kıvılcım oluşturmak için yeterli akım piezo malzeme sayesinde üretilir. Bu üretilen akım sayesinde çakmak alev alır. Üreteç olarak kullanılan piezoelektrik malzemedan elde edilen elektrik enerjisini depolama imkânı da mevcuttur (APC International, 2002).

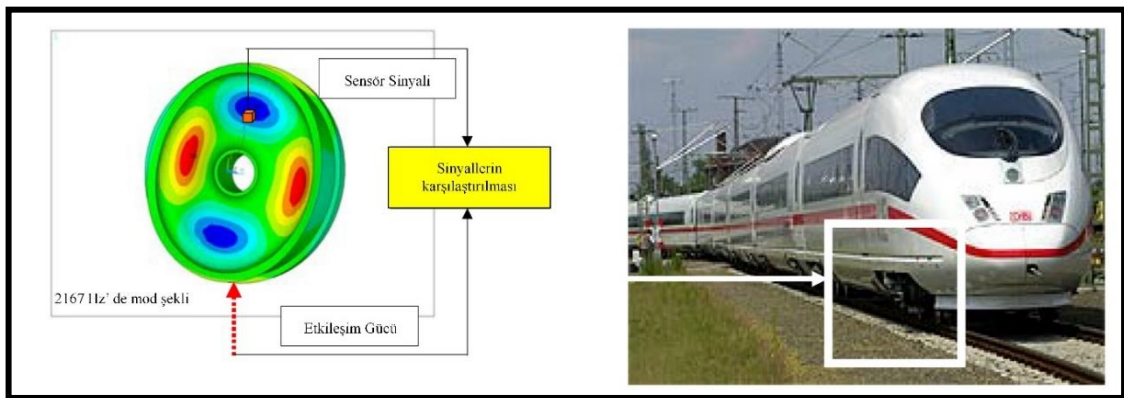




Şekil 1.7. Piezoelektrik çakmak (Charles, 2019)

### 1.2.2. Sensörler

Piezoelektrik bir sensörün çalışma prensibi, bir kuvvet haline dönüştürülmüş fiziksel bir boyutun, algılama elemanının iki karşıt yüzüne etki etmesidir. Ses ile meydana gelen basınç değişimlerinin tespiti, piezoelektrik mikrofonlarda ve pikaplarda görülen en yaygın sensör uygulamasıdır. Özellikle piezoelektrik sensörler, tıbbi görüntülemelerde yüksek frekanslı ses ile kullanılmaktadır. Kurulan sistemler sayesinde sensörden gelen sinyaller işlenerek duyulabilir, görülebilir veya hissedilebilir hale çevrilmektedir. Şekil 1.8’de gösterilen raylara döşenen piezoelektrik sensör sayesinde jantın titreşimleri tespit edilerek aşınma durumunu hakkında bilgi edinilmektedir (APC International, 2002; Konka, 2010).



Şekil 1.8. Raylara döşenen piezoelektrik sensör (Nuffer ve Bein, 2006)

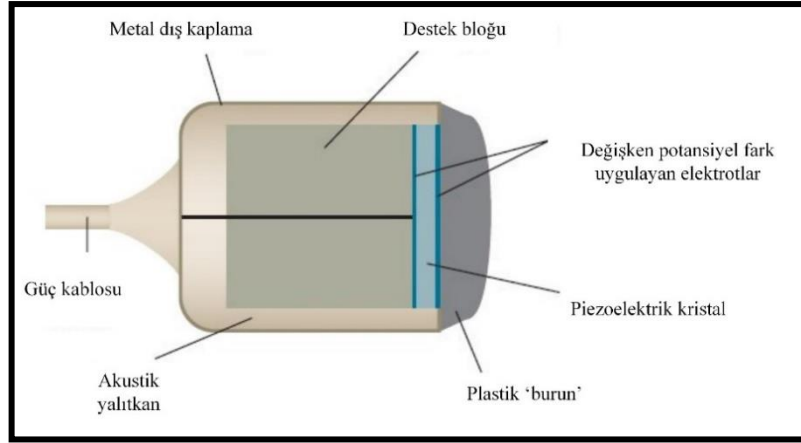
### 1.2.3. Piezoelektrik motorlar

Piezoelektrik motorlar birçok endüstriyel ve ticari uygulamada kullanılmaktadır. Piyasada çeşitli piezoelektrik motorlar mevcuttur. Piezoelektrik

motorlarının tümü, mikroskobik olarak küçük salınımlı hareketlerin sürekli veya kademeli olarak döner veya doğrusal hareketlere dönüştürüldüğü ters piezoelektrik etkiyi kullanır. Uzun hareket mesafesi elde etme yöntemleri, bu motorları üç gruba ayıran çeşitli sürüş ve işlevsel prensiplere sahiptir. Bunlar; rezonans sürüşü (piezoelektrik ultrasonik motorlar), durağan sürüş ve piezo sürüşü. Piezoelektrik motorlar çok yüksek voltajlar ile kristalin genişliğindeki küçük değişiklikleri dahi algılayabildiği için piezo kristalleri aşırı hassasiyete sahiptir. Bu nedenle piezoelektrik motorlar da kullanım için mükemmeldir (Spanner ve Koc, 2016).

#### **1.2.4. Piezoelektrik dönüştürücüler**

Piezoelektrik dönüştürücüler, doğrudan piezoelektrik etki prensibi üzerinde çalışırlar. Bazı malzemelere belirli düzlemler boyunca mekanik gerilme veya kuvvet uygulandığı zaman, elektrik voltajı üretirler. Üretilen bu elektrik voltajı, gerilmeyi veya kuvveti ölçmek için kullanılabilen ölçüm cihazları ile kolayca ölçülebilir. Stres ve kuvvet gibi fiziksel büyüklükler doğrudan ölçülemez. Bu gibi durumlarda, piezoelektrik dönüştürücüler kullanılabilir. Ölçülmesi gereken bir gerilme veya kuvvet, belirli düzlem boyunca bu malzemelere uygulanır. Piezoelektrik etkisinden dolayı bu malzemelerden elde edilen voltaj çıkışı, uygulanan stres veya kuvvet ile orantılıdır. Çıkış voltajı uygulanan strese veya kuvvete karşı kalibre edilebilir, böylece çıkış voltajının ölçülen değeri doğrudan uygulanan stresin veya kuvvetin değerini verir. Şekil 1.9'da ultrason cihazlarında kullanılan piezoelektrik malzemeyi göstermektedir. Piezoelektrik kristal, içinden geçen gerilime bağlı olarak büyür veya küçülür. Kristal titreşen sesin ürettiği mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlar. Sesin genliğini ve ses alanını ölçerek, bilgisayar yardımıyla görüntüler üretebilir ayrıca derinlikleri ve hızları da hesaplanabilir (APC International, 2002; Esterly, 2002).



Şekil 1.9. Piezoelektrik dönüştürücü (Andrew, 2019)

### 1.3. Piezoelektrik malzemelerin avantajları ve dezavantajları

Diğer elektronik bileşenlerle karşılaştırıldığında, piezoelektrik cihazların bazı dezavantajların yanı sıra birçok avantajı vardır.

Avantajlarını inceleyecek olursak;

- Harici bir güç kaynağı gerektirmez: Piezo malzemelere kuvvet uygulandığında voltaj üretebildikleri için ekstra bir güç kaynağına ihtiyaç duyulmamaktadır.
- Kolay kurulum: Yüksek yoğunluklu küçük boyutlardaki elektronik cihazlara, çok iyi uyum sağlar ve kolayca monte edilebilirler.
- Yüksek frekanslara duyarlılık: Diğer algılayıcı cihazlara kıyasla, piezo materyalleri oldukça yüksek frekans yanıtına sahiptir bu sayede düşük frekanslarda bile harika cevap verirler.
- Son derece esnek malzemeler: Çoğu piezo malzeme, çok çeşitli şekil ve boyutlarda üretilebilir, bu nedenle birçok farklı uygulamalarda ve alanlarda kullanılabilirler.
- Piezoelektrik malzemeler herhangi bir sıcaklık koşulunda çalışabilir (Curie sıcaklığını aşmadıkça)
- Fosil yakıtlar için en iyi alternatiftir, karbon salınımı düşüktür.
- Titreşim şeklinde oluşturulan kullanılmamış enerji, yeşil enerji üretmek için kullanılabilir.
- Bu malzemeler tekrar tekrar kullanılabilir.

Dezavantajlarını inceleyecek olursak;

- Az miktarda elektrik yükü: Kendiliğinden voltaj üretebildikleri halde, piezo malzemeler oldukça küçük elektrik yükleri oluştururlar, bu da onları bir

elektrik ara yüzeye bağlamak için yüksek empedanslı bir kablo gerektiği anlamına gelir.

- Çevresel koşullar performansı etkiler: Piezo materyalleri sıcaklıktan ve nemdeki değişikliklerden etkilenir. Ayrıca, statik durumdayken, çıkış akımını ölçemezler.
- Nispeten düşük çıkış akımı: Bazı piezo malzemeler diğerlerinden daha fazla çıkış akımı üretse de, genel olarak düşük çıkış akımına sahiptirler. Kullanımlarının optimize edilmesi için, harici bir devre gerekmektedir.
- Titreşimlerle oluşturulan enerji sırasında cihazlar da istenmeyen titreşimleri de kaydetmeye eğilimlidir (Tressler ve ark., 1998; APC International, 2002).

#### 1.4. Piezoelektrik özeliğin bozulması

Piezoelektrik malzemelerin kararlılığı, dış etmenlere ve zamana bağlıdır. Olumsuz ortam koşullarında, normal yaşlanma süresinde değişime neden olmaktadır. Piezoelektrik özelliklerin tamamen ya da kısmen kaybedilmesine neden olan etmenler Şekil 1.10'da gösterilmiştir (APC International, 2002; Malysh ve Erhart, 2005).



Şekil 1.10 Piezoelektrik özeliğin bozulması (Malysh ve Erhart, 2005)

##### 1.4.1. Piezoelektrik malzemelerin termal bozulması ve yaşlanması

Piezoelektrik malzemeler yüksek sıcaklıkta rastgele yönelme eğiliminde olduklarından kutuplaşma kaybına uğrarlar. Bu polarizasyon kaybına termal bozulma denir. Termal bozulma dış etki ile ilişkilidir. Genellikle malzemenin özelliğinde büyük zararlı bir değişiklik meydana gelir. Termal bozulmayı en aza indirmek için,

piezoelektrik malzemelerin maksimum kullanımı genellikle curie sıcaklığının yarısı ( $\sim 1/2T_c$ ) ile sınırlandırılmıştır (Gotmare ve ark., 2010).

Yaşlanma, termal bozulmadan ayrı olarak düşünülmelidir. Yaşlanma, bir sistemin denge dışı bir durumdan bir denge durumuna ulaşması işlemidir. Tam olarak yaşlanma, harici stres ve sabit sıcaklık altında, bir malzemenin özelliğinin kendiliğinden zamanla değişimi olarak tanımlanabilir. Piezoelektrik malzemelerin diğer özellikleri gibi, yaşlanma da malzeme cinsine, işleme ve kutuplanma durumuna bağlıdır (Gotmare ve ark., 2010).

#### **1.4.2. Piezoelektrik malzemenin mekanik ve elektriksel bozulması**

Mekanik bozulma bir piezoelektrik malzeme üzerine uygulanan mekanik gerilim, piezoelektrik malzemenin polarizasyonunu bozup mekanik depolarizasyona neden olması sonucu oluşur. Polarizasyon ile piezoelektrik özellik kazandırılan malzemenin depolarize olması sonucunda piezoelektrik özelliğinin tümünü ya da bir kısmını kaybetmesine neden olur. Piezoelektrik malzemenin mekanik stres için güvenlik sınırları malzeme türüne göre değişim göstermektedir (APC International, 2002).

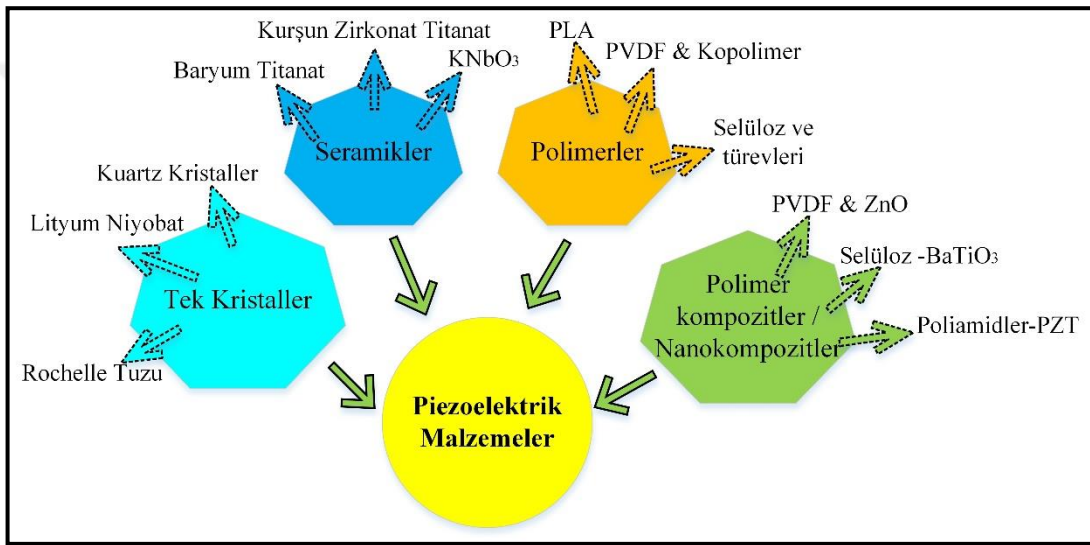
Elektriksel bozulma ile polarize edilmiş bir piezoelektrik malzeme polarizasyonun ters yönüne uygulanan yüksek elektrik alan sonucu depolarize olmakta ve piezoelektrik özelliğini kaybetmektedir. Piezoelektrik özelliğin kaybedilmesi sıcaklığa, ters elektrik alanın uygulandığı süreye ve diğer etkenlere bağlıdır (APC International, 2002).

#### **1.4.3. Curie sıcaklığı**

Curie sıcaklığı, ferromanyetik bir malzeme için temel bir sıcaklıktır. Örneğin, ferromanyetik malzeme Curie sıcaklığı altında bir sıcaklığa sahipse, malzeme net bir doğal mıknatıslanmaya sahiptir, bu da malzemenin ferromanyetik veya manyetik hale geldiği anlamına gelir. Bir ferromanyetik materyal Curie sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa sahipse, materyal paramanyetik hale gelir veya mıknatıs özelliği gösterememektedir. Piezoelektrik malzemeler için Curie sıcaklığı, piezoelektrik özelliklerini ve kendiliğinden olan polarizasyonunu kaybedeceği sıcaklık noktasıdır (Harrison, 2001; Mani, 2007).

### 1.5. Piezoelektrik malzemeler

Piezoelektrik malzemeler seramik, tek kristal, polimer ve polimer kompozitler / nanokompozitler gibi dört ana kategoride sınıflandırılır. Her bir kategorinin ortak örnekleri, Şekil 1.11'de gösterilmektedir. Belirli bir uygulama için piezoelektrik malzemelerin seçimi sadece piezoelektrik özellikleriyle sınırlı olmayıp, aynı zamanda uygulama sektörünün işlevselliğine de bağlıdır (Li ve ark., 2014).



Şekil 1.11. Farklı piezoelektrik malzemelerin sınıfları (Li ve ark., 2014)

Piezoelektrik polimerler benzersiz özellikleri ve avantajları nedeniyle diğer piezoelektrik malzemelere göre öne çıkmaktadır. Piezoelektrik seramikler oldukça kırılgandır ve piezoelektrik polimerlere kıyasla daha iyi elektromekanik özelliklere sahiptirler. Polimerler doğal yapısı gereği esnektir, mekanik yüklere karşı yüksek hassasiyet ile nispeten düşük bir modül ve düşük mekanik empedansa sahiptir. Çoğunlukla düşük sıcaklıklarda üretilmektedir. Karmaşık yapılarda kullanılmak üzere daha kolayca şekil verilebilmektedir. Bu özellikleri sayesinde diğer piezoelektrik malzemelere göre daha kullanışlıdır. Özellikle piezoelektrik özellik gösteren PVDF, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde yüksek kimyasal dirence ve yüksek verime sahiptir (Furukawa, 1989; Rao ve Sunar, 1994; Marutake, 1995).

Dr. Heiji Kawai, 1969 yılında PVDF ile yaptığı çalışmalar sonucu PVDF'in piezoelektrik özellik gösterdiğini keşfetti. 1981'de Furakawa ve Johnson yaptıkları

çalışmalarla PVDF'nin piezoelektrik niteliğini doğruladılar ve 103 °C Curie noktasını belirlediler. (Curie noktası, malzemenin piezoelektrik etkisini kaybettiği sıcaklıktır.) PVDF keşfedilmeden önce ferroelektrik veya piezoelektrik özellikleri ile ön planda olan malzemeler, kuvars gibi doğal olarak ortaya çıkan kristaller ve Baryum Titanat ( $BaTiO_3$ ), Kurşun Zirkonyum Titanat (PZT) gibi insan yapımı seramiklerdi (Kawai, 1969; Lovinger, 1982; Furukawa, 1989; Marutake, 1995).

Çizelge 1.1'de piezoelektrik polimerlerin özelliklerinin karşılaştırılması, piezo seramiklere ve şekil hafızalı alaşımlara göre yapılmıştır (Lovinger, 1982; Bar-Cohen ve ark., 1996; Bar-Cohen ve ark., 1999).

**Çizelge 1.1:** Akıllı malzemelerin karşılaştırılması (Esterly, 2002)

Özellik	Piezoelektrik Polimer	Piezo seramik	Şekil Hafızalı Alaşımlar
Kuvvet (MPa)	0.1-3	30-40	≈700
Bağlı tokluk	Esnek, elastik	Kırılgan	Elastik
Gerginlik	%2-5	%0.1-0.3	% <8
Gerilim	2 - 400V/ $\mu$ m	50-800V	NA
Yoğunluk	1-2.5 g/cc	6-8 g/cc	5-6 g/cc
Güç tüketimi	Miliwatt	Watt	Watt
Reaksiyon hızı	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	0.016667

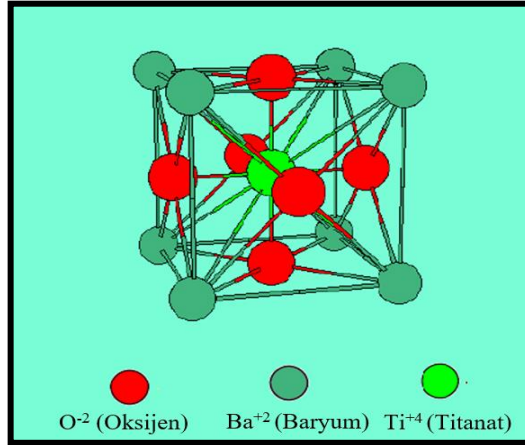
### 1.5.1. Piezoelektrik tek kristaller

Kuvars, Lityum Nibonat ( $LiNbO_3$ ) ve Lityum Tantalit ( $LiTaO_3$ ) en popüler tek kristal malzemelerden bazılarıdır. Piezoelektrik kristaller genel olarak anizotropiktir ve malzemelerin kesilmesine, kütle veya yüzey dalgası yayılım yönüne bağlı olarak farklı özelliklere sahiptir. Bu malzemeler, frekans stabilize osilatörler ve yüzey akustik cihaz uygulamaları için çok önemlidir (Choi ve Han, 2016).

### 1.5.2. Piezoelektrik seramikler

Piezoelektrik seramikler günümüzde çok sayıda uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Piezoelektrik seramiklerin çoğu perovskit yapısına sahiptir. Perovskite yapıları malzemelerin piezoelektrik özellikleri, perovskite yapısına çeşitli katyonlar dahil edilerek uygulamalar için kolayca uyarlanabilir. Baryum Titanat ( $BaTiO_3$ ) ve Kurşun

Titanat ( $\text{PbTiO}_3$ ), perovskite piezoelektrik seramik malzemelerin ortak örnekleridir. Baryum Titanat'ın perovskite kübik yapısının birim hücresi Şekil 1.12'de gösterilmiştir. (Moheimani ve Fleming, 2006).



Şekil 1.12. Baryum Titanatın kristal yapısı (Perovskite yapısı) (Moheimani ve Fleming, 2006).

### 1.5.3. Piezoelektrik kompozit

Piezo-kompozitler, piezoelektrik seramikler ve piezoelektrik polimerlerden oluşmaktadır. Piezo-kompozitler yüksek bağlantı faktörleri, düşük akustik empedans, mekanik esneklik, düşük mekanik kalite faktörü ile birlikte geniş bant genişliği gibi birçok avantajı vardır. Piezo-kompozitler genellikle sualtı sonarı ve tıbbi ultrasonik dönüştürücülerde kullanılmaktadır (Schwartz, 2008).

### 1.5.4. Piezoelektrik polimerler

Polipropilen, polistiren, poli (metil metakrilat), vinil asetat ve naylon gibi polimerlerin piezoelektrik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Ancak, güçlü piezoelektrik etkiler poliviniliden florür (PVDF veya  $\text{PVF}_2$ ) ve PVDF kopolimerlerinde gözlenmiştir. PVDF'nin moleküler yapısı, tekrarlanan bir monomer ünitesinden ( $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub> oluşmaktadır. PVDF'nin kalıcı dipol polarizasyonu, ince polimer tabakalarının gerilmesi ile veya kutuplaması ile elde edilir. Piezoelektrik polimerler çoğunlukla mikrofonlar ve ultrasonik hidrofona uygulamaları için kullanılır (Schwartz, 2008).

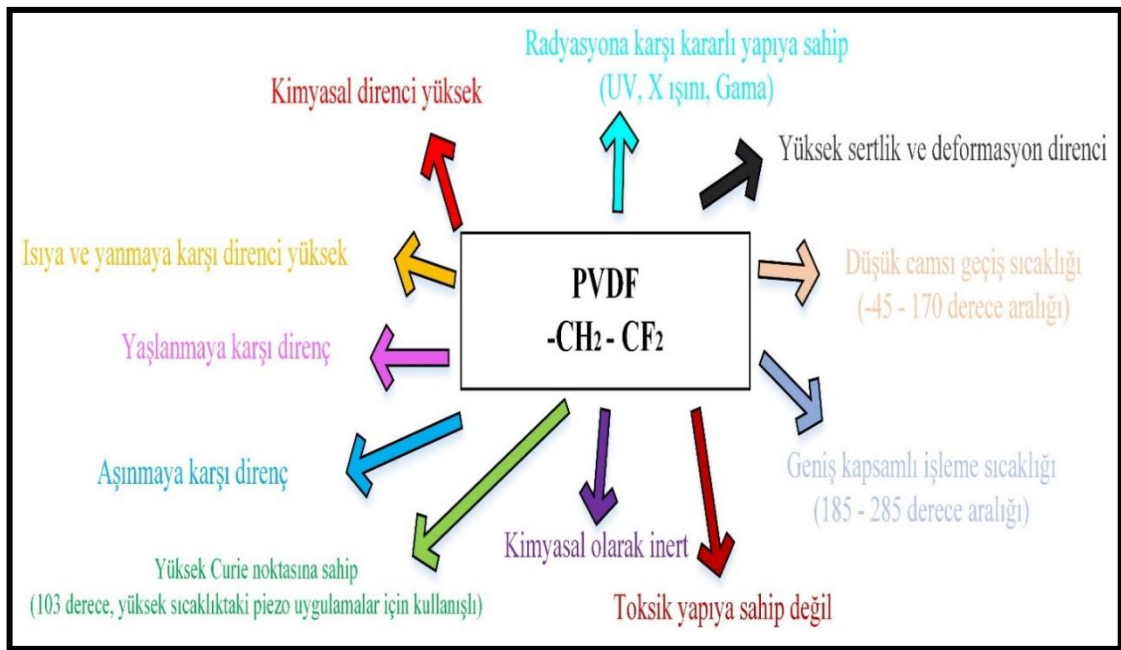
### 1.6. PVDF'in özellikleri

PVDF yaklaşık olarak % 50 amorf yapıya sahip olan yarı kristalli bir polimerdir. Yaygın olarak 1,1-difloroetilenin serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenir.



Monomerin yapısı  $-CH_2-CF_2$ 'dir ve zincirler çoğunlukla baş-kuyruk konfigürasyonu ile meydana gelir (Vinogradov ve Holloway, 2000).

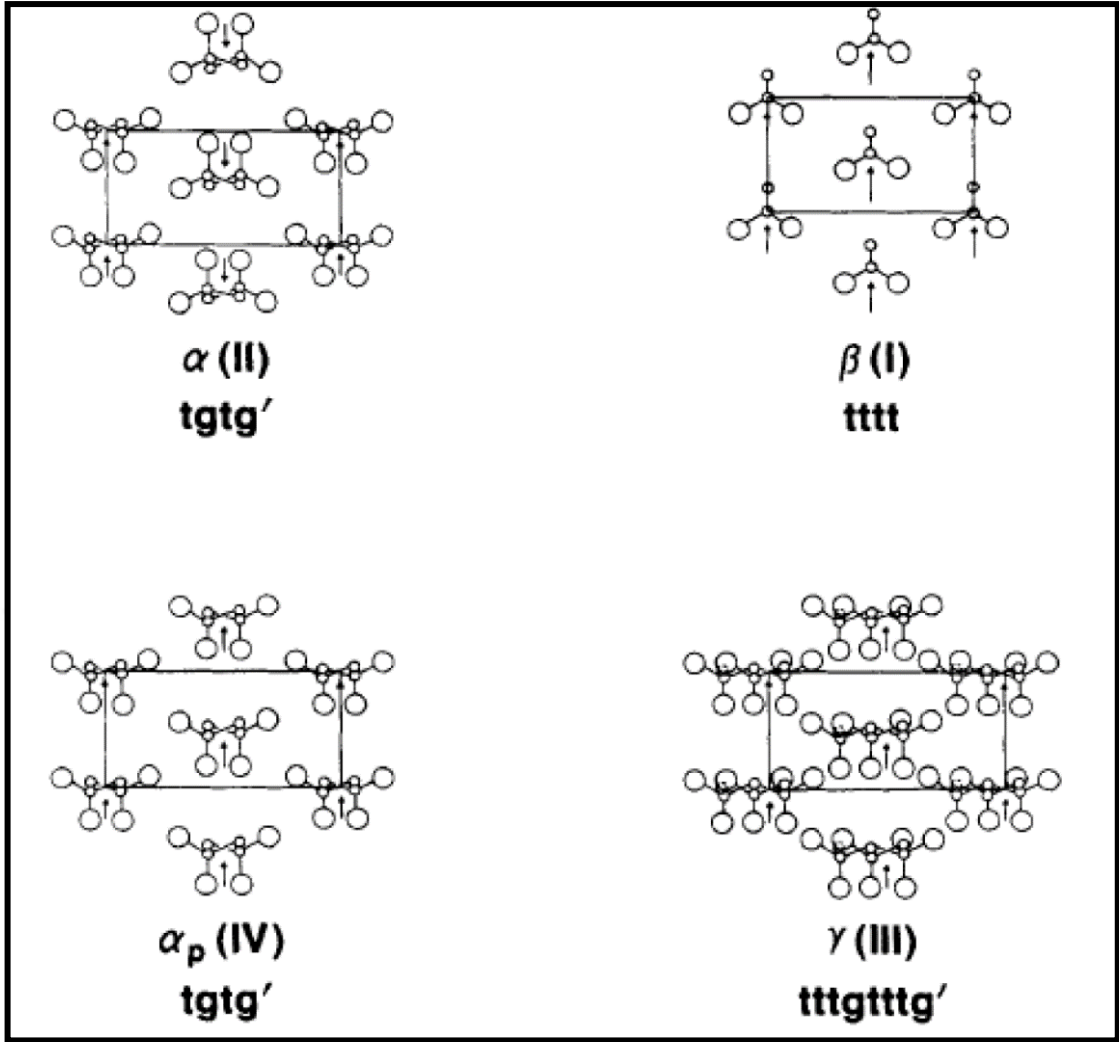
PVDF diğer polimerlere kıyaslandığında daha güçlü bir piezoelektrik tepkisi olduğu kabul edilir ve PVDF'nin ferroelektrik özellikleri, bu polimeri diğer piezoelektrik polimerlerden üstün kılmaktadır. Piezoelektrik özelliklerinden başka, PVDF'in kimyasal stabilitesi, organik çözücülere karşı olan direnci ve diğer polimerlere kıyasla daha yüksek elastik modülü nedeniyle kullanışlı bir polimerdir. PVDF'in diğer avantajları ise Şekil 1.13'te gösterilmiştir. (Inderherbergh, 1991; Gregorio ve Ueno, 1999; Xu ve ark., 2000);



Şekil 1.13. PVDF'in avantajları (Esterly, 2002)

### 1.6.1. PVDF'nin kararlı polimorfizmi

PVDF polimeri dört farklı kristal yapıya sahiptir. Bu dört kristal faz, yazarlara bağlı olarak farklı şekilde adlandırılır, ancak en yaygın adlandırma  $\alpha$  (Alfa),  $\beta$  (Beta),  $\gamma$  (Gama) ve  $\delta$  (Delta). Kristal fazlarda düzenli molekül yapıları elektriksel olarak avantajlı olmaktadır. Şekil 1.14'te dört farklı faz için, moleküler zincir dizilimleri gösterilmiştir (Katoch, 2009).

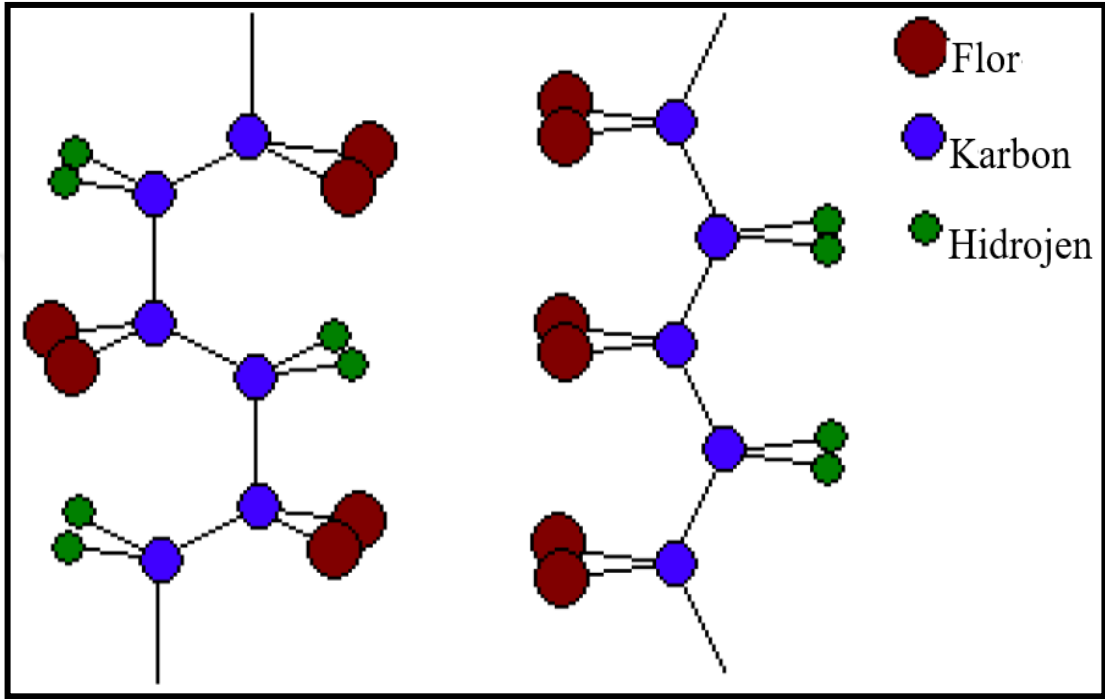


Şekil 1.14. PVDF'in kristal yapıları (Büyük daire florü daha küçük daire karbon temsil ediyor. Hidrojen gösterilmemiştir.) (Katoch, 2009)

Dört kristal yapıda oda sıcaklığında uzun ömürlüdür (kararlı ya da yarı kararlı olabilir) ve üçünde kutupsal birim hücreleri vardır. Polar kristal yapıdaki alfa, beta veya gama fazı kristalinin net bir dipol momentine sahiptir. Kristal faz dönüşümleri mekanik gerilme, yüksek sıcaklıkta tavlama uygulanması ile meydana gelmektedir. Ayrıca yüksek elektrik alan uygulanması sonucunda da kristal faz dönüşümü gerçekleşmektedir (Broadhurst ve Davis, 1984).

PVDF'nin  $\alpha$  fazı bir trans-gauche-trans-gauche (TGTG) oluşumundan meydana gelmektedir. Şekil 1.15'te görüldüğü gibi, bu oluşum sarmal ve düzlemsel bir zikzak birleşimidir. G ya da TG serisi, sadece sarmal bir yapıyı temsil eder. G'ler, karbon iskeletini düzlem üzerinde bükme bağları temsil etmektedir. Her bir G veya G-bağı, son bağından düzleminden sırasıyla  $60^\circ$  veya  $-60^\circ$  açılarını temsil eder. PVDF'nin kimyasal olarak en kararlı fazı  $\alpha$  olarak kabul edilir. PVDF'nin  $\beta$  fazı, düzlemsel zikzak (TTTT)

oluşumundan meydana gelir. Buradaki T, karbon iskeleti ile aynı düzlemde kalan bir trans bağı temsil etmektedir.  $\beta$  fazının sahip olduğu bu dizilim ile moleküller arası daha yüksek çekim alanına sahiptir. Ayrıca bu kristal yapı daha fazla dipolar hizalanması sayesinde polimere güçlü piezoelektrik özellik kazandırmaktadır (Inderherbergh, 1991; Linares ve Acosta, 1995; Gregorio ve Ueno, 1999; Yang ve ark., 2000).



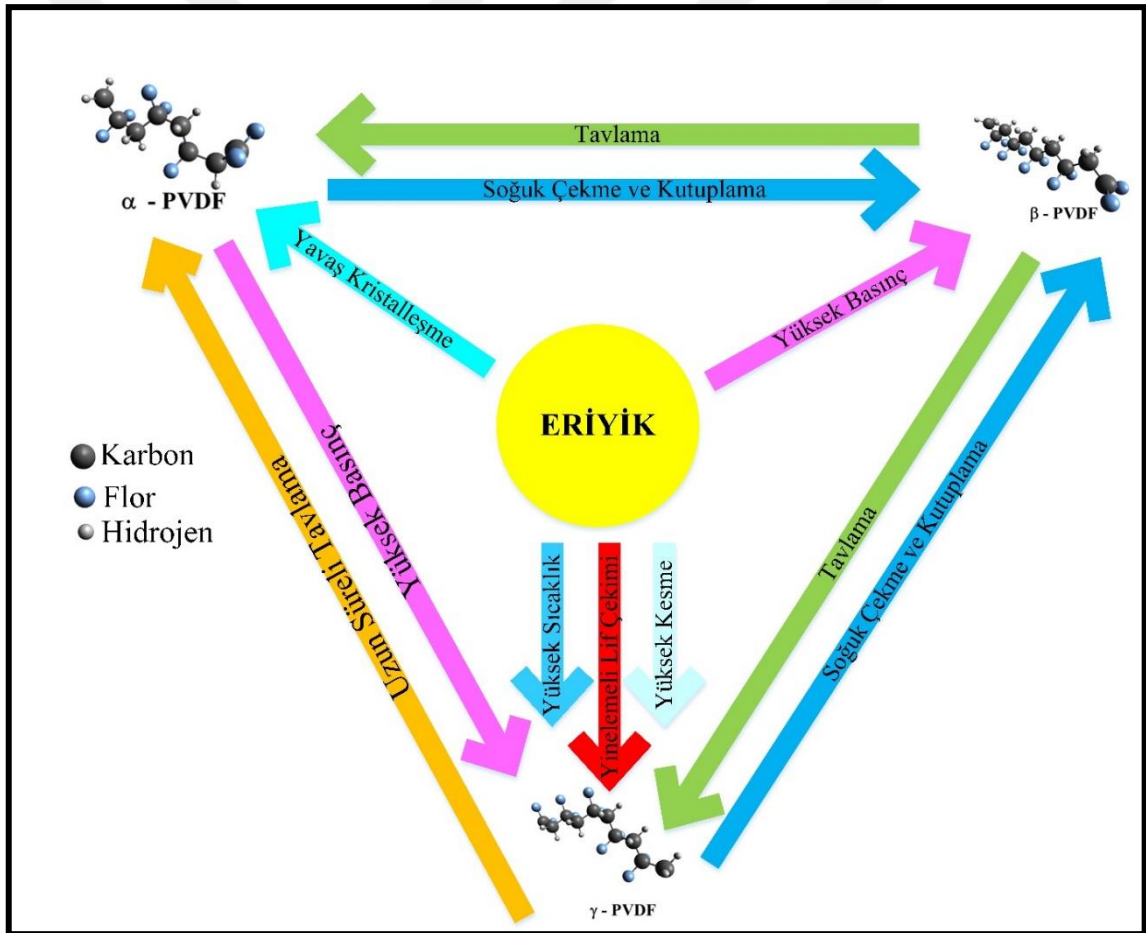
Şekil 1.15. PVDF'in yapısı  $\alpha$  PVDF (sol) ve  $\beta$  PVDF (sağ) (Esterly, 2002)

PVDF'nin piezoelektrik gerilim katsayısı, ortalama olarak daha yaygın seramik kristallerinden 20 kat daha yüksektir. Çizelge 1.2'de bazı yaygın ferroelektrik malzemelerin piezoelektrik sabitlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Çizelge 1.2'de gösterilen bazı piezoelektrik sabitleri için verilen negatif değerler Poisson'un oranına veya malzemenin sıkıştırılması ve düzlem yönünde genişmesi arasındaki ilişkiyi kaynaklanmaktadır (Esterly, 2002).

Çizelge 1.2. Bazı piezoelektrik malzemeler için piezoelektrik sabitleri (Esterly, 2002)

Piezoelektrik malzeme	Piezo Gerilme / Volt (Vm / N x 10 <sup>-3</sup> )	Piezo Sabiti (pC / N)
PVDF	-339	-33
PZT-4	25.1	289
BaTiO <sub>3</sub>	12.6	191
Kuvars	50	2.3

Eriyik durumda olan PVDF'in  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarına geçişi, çok yönlü işlemler kullanılarak mümkündür. Eriyik PVDF'den faz geçişi, yüksek sıcaklık ve yüksek kesme gibi spesifik işleme koşullarını birleştirmeyi gerektirmektedir. Nanoteknoloji için yeni bir yöntem olan elektro-spin ile yinelenen boyut küçültme, iki koşulu aynı anda sağlayarak kutup faz dönüşümünü tetiklemektedir. Şekil 1.16'da PVDF'in fazları arasındaki geçişler gösterilmiştir (Group, 2019).

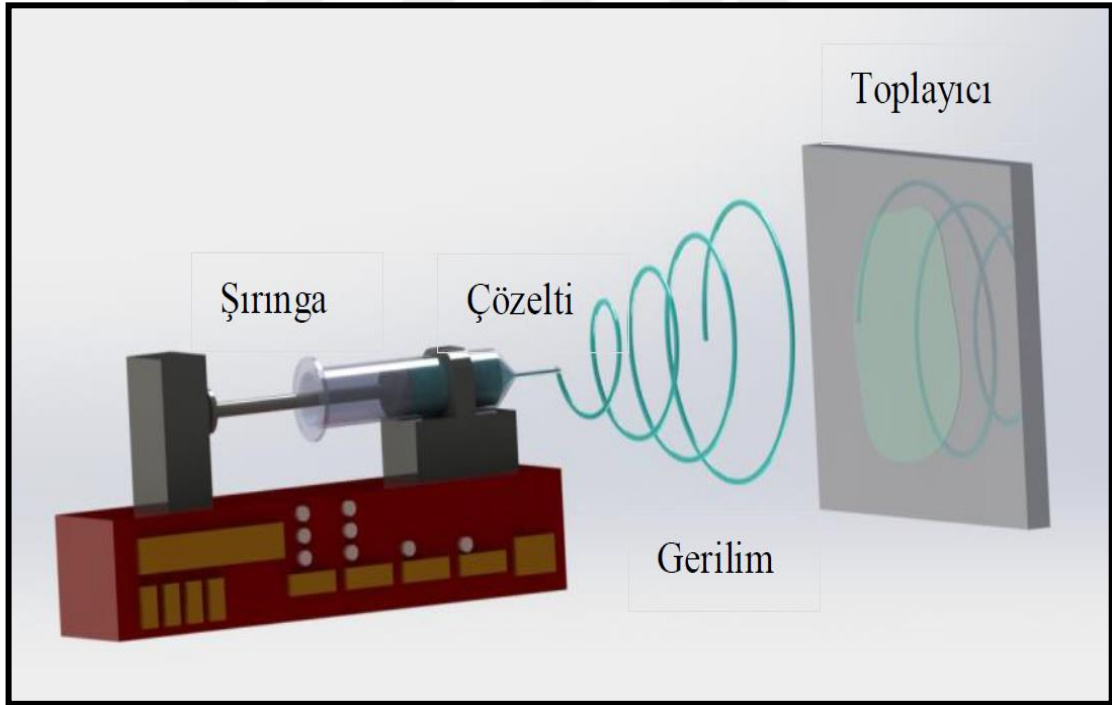


Şekil 1.16. PVDF'nin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları arasındaki geçişler için proses koşulları (Group, 2019)

$\beta$  fazının sahip olduğu piezoelektrik özellik çeşitli yöntemler ile açığa çıkarılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan elektro-spin ile solüsyonlar ultra ince liflere dönüştürülmektedir. Elektro-spin liflerin çapları birkaç mikrometreden birkaç

nanometreye kadar değişmektedir, bu nedenle, bunlar genellikle nano elyaf olarak bilinir. PVDF solüsyonuna uygulanan elektro-spin işleminin sonucunda esas olarak  $\beta$  fazı üretilmektedir. Şekil 1.17’de gösterilen elektro-spin tekniği dört ana bileşenden oluşmaktadır (Chang, 2009).

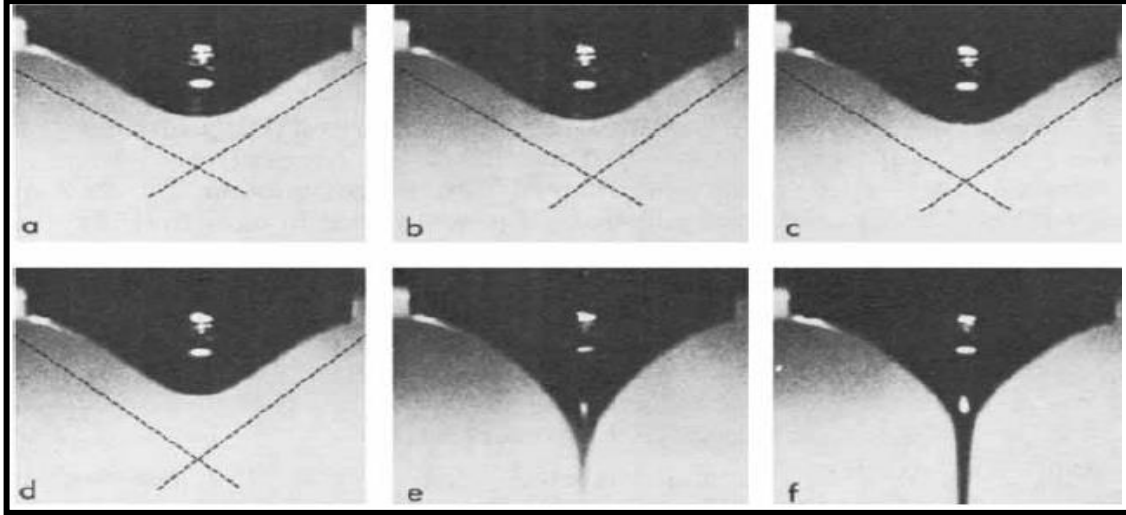
- Şırınga pompası: Polimer çözeltisinin sabit bir akış hızını korumak için kullanılmaktadır.
- İğne ucu ve şırınga: Yüksek gerilime bağlı, katot görevi yapmak için polimerin fışkırtıldığı dağıtım ucu. İğnenin uç kısmındaki eğim nedeniyle fiber oluşumunda meydana gelebilecek sorunları önlemek için dağıtım ucunun düz (küt) bir kenara sahip olması gerekir.
- Güç kaynağı: Yüksek bir gerilime sahiptir.
- Toplayıcı: Elektro-spin işlemi ile oluşturulmuş lifler için toplayıcı görevi gören karşı elektrottur.



Şekil 1.17. Elektro-spin cihazının çalışma prensibi

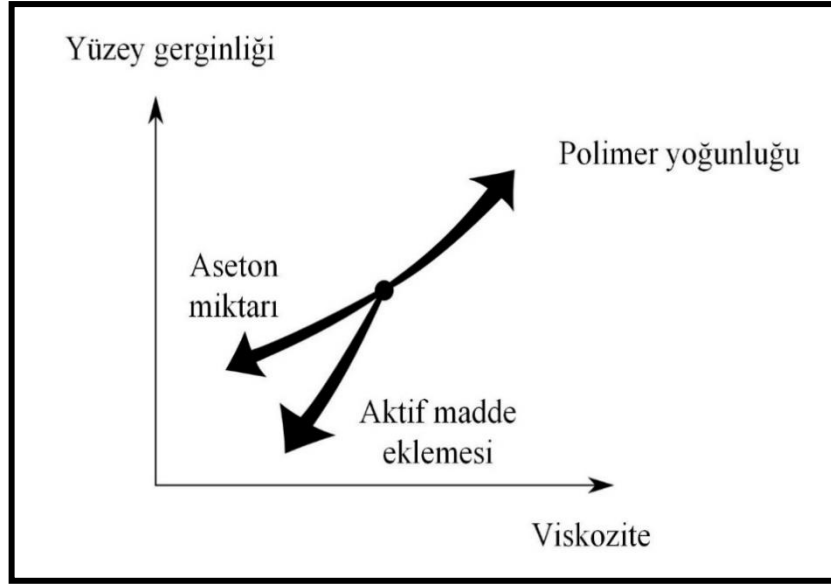
Bir elektro-spin işlemi ile liflerin oluşumu, bir viskoelastik çözeltinin elektrostatik kuvvetle tek eksenli olarak gerilmesi ilkesine dayanır. Şırınga pompası vasıtasıyla uçtan bir polimer çözeltisi beslenir, gerilim olmadığı durumda iğne ucunda oluşan damlacık, çözeltinin yüzey gerilimi nedeniyle küresel bir şekle sahiptir.

Çözeltiye bir voltaj uygulandığında, elektrostatik alan Şekil 1.18’de gösterildiği gibi damlacıkların karşı elektrot yönünde konik bir deformasyona neden olur (Taylor konisi). Uygulanan gerilim ile çözücü yol boyunca buharlaşır, bu sırada polimer akımı katılaşır. İnce katı polimer lifler karşı elektrotta (toplayıcıda) biriktirilir (Larrondo ve St. John Manley, 1981; Teo ve Ramakrishna, 2006).



**Şekil 1.18.** Gerilim kademeli olarak arttıkça iğnenin ucundaki solüsyonun jet şekline gelişi (Larrondo ve St. John Manley, 1981)

Başarılı bir elektro-spin işlemi uygulanacak olan polimer çözeltisi için uygun viskoziteye ve yüzey gerilimine sahip olmalıdır. İletkenlik, nanofiber kalitelerinin iyileştirilmesini sağlar. Şekil 1.19’da PVDF konsantrasyonu, çözücü içindeki aseton miktarı ve yüzey aktif cisminin eklenmesi dâhil, DMF/aseton karışımındaki PVDF çözeltisinin viskozitesini ve yüzey gerilimini etkileyen faktörler gösterilmektedir. DMF ve aseton çözücü karışımı kullanmak, düşük viskozite ve düşük aseton yoğunluğu sayesinde çözeltilerin viskozitesini azaltmaya yardımcı olur. Bununla birlikte, asetonun negatif bir özelliği, elektro-spin sırasında viskozitede ve yüzeyde sürekli değişime neden olan yüksek uçuculuğudur. Yüksek miktarda aseton katkı maddesi, polimer çözeltisinin hızlı kurumasına neden olabilir ve elektro-spin işlemi sonlandırabilir (Nasir ve ark., 2006; Nasir ve ark., 2007; Yee ve ark., 2007).



Şekil 1.19. Polimer çözelti parametrelerinin viskozitesi ve yüzey gerilimi üzerindeki etkileri (Chang, 2009).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Piezoelektrik etki 1880 yılında ilk kez Curie kardeşler tarafından (Pierre Curie - Jacques Curie) kanıtlanmıştır. Curie kardeşler doğrudan piezoelektrik etkiyi doğal Rochelle tuzu kristalleri üzerinde yaptıkları çalışmalar ile açığa çıkarmışlardır (Moheimani ve Fleming, 2006).

İlk sentetik piezoelektrik malzeme olarak Baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) kullanılmıştır.  $BaTiO_3$  doğal piezoelektrik kristallere göre pozitif sıcaklık katsayısı ve daha yüksek geçirgenlik gibi birçok avantaja sahiptir. Ayrıca, Rochelle tuzu ile karşılaştırıldığında basınç altında geliştirilen voltajlar yaklaşık olarak aynı büyüklüktedir ve voltaj uygulandığında kristal yapısında meydana gelen değişim benzerdir (Pauliat ve ark., 1991).

1968'de sentetik kuvars kristalleri kullanıma sunulmasıyla doğal piezoelektrik kristallere olan bağımlılığın azaltılması sağlanmıştır (Taylor ve ark., 1985).

İlerleyen yıllarda Kurşun Zirkonyum Titanat (PZT) piezoelektrik malzemesi laboratuvar ortamında keşfedilmiştir. Bu gibi malzemelerin piezoelektrik ve fiziksel özelliklerinde büyük gelişmeler kaydedilmiştir (Furukawa ve ark., 1979).

Piezoelektrik kristalleri günümüzde birçok farklı alanda kullanım sahası bulmuşlardır. En önemlisi yüksek voltaj kaynakları (sigara çakmakları), sensörler (mikrofonlar), aktüatörler (hoparlörler), frekans standartları (kuvars saatler), piezoelektrik motorlar (kameralar) ve ultrasonik transdüserler (tıbbi dönüştürücüler) olmak üzere çeşitli şekillerde kullanılmaktadır (Gautschi, 2002; Singh, 2005).

Piezoelektrik malzemeler doğrudan etki gösterebileceği gibi ters yönde de etkisini gösterebilir. Doğrudan piezoelektrik etki malzemeye uygulanan mekanik basınç sayesinde elektrik üretir. Ters piezoelektrik etki ise piezoelektrik malzemeye voltaj uygulanması sonucunda piezoelektrik kristallerin uygulanan polarizasyon ile orantılı olarak gerilmesi ile sonuçlanır (Moheimani ve Fleming, 2006).

Piezoelektrik terimi malzeme üzerine uygulanan basınç ile orantılı olarak elektrik üretebilen dielektrik malzemeler olarak açıklanmaktadır. Bu malzemelerden en yaygın olarak kullanılanı Poly(polivinilidene diflorit) (PVDF)'tir (Jean-Mistral ve ark., 2010).

1969 yılında Dr. Heiji Kawai'nin PVDF üzerindeki çalışmalarda polimerlerde teknik uygulamaları için önemli ölçüde güçlü bir piezoelektrik etkinin bulunmasına



kadar uzanmaktadır. Kawai kutuplu ince filmlerin büyük bir piezoelektrik katsayısı sergilediğini göstermiştir (Kawai, 1969).

PVDF'in kopolimeri olan poliviniliden florür ve trifloroetilen (PVDF-TrFE), piezoelektrik polimerler bilim ve teknolojisinde egemen olmuştur (Heywang ve ark., 2008).

Solüsyon döküm yöntemiyle elde edilen PVDF piezoelektrik malzemeler için sadece polar olmayan  $\alpha$  fazlı bir PVDF yapısı oluşturduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda  $\beta$  fazı ancak malzeme üzerine çekme işlemi yapıldıktan sonra ortaya çıkmıştır (Alamusi ve ark., 2012).

Polimerlerde piezoelektrik etkiyi açığa çıkarmak için moleküllerin tek eksenli yönelimini sağlamak amacıyla çekme ya da uzama işlemi uygulanmalıdır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki bazı polimerler kutuplama işlemi uygulandıktan sonra daha iyi piezoelektrik etki göstermiştir (Fukada, 2006).

PVDF'in polar olmayan piezoelektrik özellik göstermeyen fazını polar forma dönüştürmek için kutuplama işlemi uygulanmaktadır. Verimli bir kutuplama işlemi için, uzun bir süre elektrik alan uygulanmalı ve sıcaklık  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  üzerinde tutulmalıdır (Esterly, 2002).

Piezoelektrik malzemeler, ferroelektrik adı verilen malzeme sınıfının bir parçasıdır. Ferroelektrik malzemeler elektrik alan yardımıyla tersinir elektriksel polarizasyona sahiptir. Tüm piezoelektrik malzemeleri, belirli koşullara maruz kaldıklarında doğal olarak kutuplaşmaları veya polarize olmaları nedeniyle ferroelektriktir. Ancak, ferroelektrik malzeme piezoelektrik malzemedeki gibi deforme olduğunda elektrik potansiyeli üretmez bu nedenle her ferroelektrik malzeme piezoelektrik özellik göstermemektedir (Furukawa, 1989).

Elektro-eğirme yöntemiyle mekanik germeye tabi tutulan PVDF, ile daha yüksek oranda ferroelektrik faz açığa çıkmıştır. Elektro-eğirme yöntemi ile elektriksel kutuplamaya göre daha etkili sonuçlar elde edilmiştir (Wang ve ark., 2011).

Elektro-spin yöntemi ile PVDF'in  $\beta$  fazı açığa çıkarılabilmektedir. Ayrıca, PVDF'in elektriksel özelliğinin kutuplama işlemi ile arttırılabildiği görülmüştür (Liu ve ark., 2013).

PVDF'in  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  kristal yapıları arasında,  $\beta$ -kristal fazı, en yüksek piezo-, pyro- ve ferroelektrik özellikler sunmaktadır (Lanceros-Mendez ve ark., 2001).

PVDF'in açık formülü  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)$  şeklindedir. Paraelektrik TGTG'  $\alpha$  fazı, polar TTTT  $\beta$  fazı, polar TGTG'  $\delta$  fazı ve polar TTTGTTTG'  $\gamma$  fazı olarak dört farklı

kristal fazları içinde kristalleşebilmektedir. PVDF'e ait bu fazlar arasında polar fazlar ( $\beta$ ,  $\delta$  ve  $\gamma$ ) piezoelektrik ve ferroelektrik özelliğine sahip fazlardır. Piezoelektrik özelliğe sahip olan  $\beta$  fazı termodinamik olarak daha karardır. Bu nedenle  $\beta$  faz, mekanik kristalleştirme ve elektrik kutuplandırma ile elde edilebilir (Zhong ve ark., 2011).

PVDF'in bulunan beş fazı arasında ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ) birim hücrede en yüksek dipol momente sahip ( $8 \times 10^{-30}$  cm) olan kristal yapısı  $\beta$  fazı olarak belirtilmektedir (Gomes ve ark., 2010).

Grafenin polimer nanokompozitlerin üretimi için nano katkı malzemesi olarak kullanılmaya başlanması  $\beta$  faz kristalleşmesini arttırabileceğini göstermiştir. Sonuç olarak grafenin PVDF'e eklenmesi ile  $\beta$  fazının arttığı görülmüştür (Han ve ark., 2013).

Son yıllarda bazı çalışmalar; polimer matrisine, grafenin PVDF'ye eklenmesi onun  $\beta$  fazının artmasına sebep olduğunu açıklamışlar. Böylece doğal üstün mekanik özelliklere sahip PVDF, nanoteknoloji ile geliştirildiği zaman, yeni nesil dayanıklı bir piezopolimer malzemeye dönüştüğü görülmüştür (Han ve ark., 2013).

PVDF'e katılan grafen ile polimerdeki uçucu bileşenlerin bozunmasını bariyer etkilemesi yaparak durdurmuştur. Malzemenin ısısal stabilitesi artırmış ve malzeme daha yüksek sıcaklıklarda bozunmuştur. Sonuç olarak grafen katkılı nanokompozitin saf PVDF'e göre başlangıç ve maksimum bozunma sıcaklığı artmıştır (Jeong ve ark., 2014).

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Polidimetilsiloksan (PDMS) ve gümüş nanotel (Ag NW) ve (PVDF-TrFE), kullanılarak oluşturulan piezoelektrik film yapısı dış baskı ile sıkıştırılarak sandviç yapısında malzeme hazırlanmıştır. P(VDF-TrFE) trifloraetilenin esneklik gösteren yapısı da kullanılarak sandviç hali ile 1.2 V elektrik ürettiği tespit edilmiştir (Liu ve ark., 2015a).

Piezoelektrik özelliğin artırılması moleküler dizilimdeki değişimler ile de mümkün kılınmaktadır.  $(C_2HF)_n$ 'in yapısı incelendiğinde oluşum enerjileri ve piezoelektrik katsayılarının aslında flor atomlarının etrafındaki elektron dağılımının değişimi ile ilgili olduğu anlaşılmıştır. Yapıdaki piezoelektrik özelliği geliştirmek adına flor atomları yerine klor atomlarını kullanarak ve piezoelektrik özelliği artırılmıştır (Kim ve ark., 2014).

Nanofiber çapında meydana gelecek olan küçülme, piezoelektrik malzemenin özelliğini artırır ve yapı yüksek verimli enerji dönüşüm sergiler (Chang, 2010).

Xin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada "near distance-wheeling" elektrosipin (NWS) methodu ile PVDF'e nanokil ilave edilerek piezoelektrik malzeme üretildi.

Üretilen nano fiberlerdeki elektriksel üretim Düz-PVDF/nanokil fiber: 2.76V, Rastgele-PVDF/nanokil fiber: 1.65V, PVDF fiber: 0.78V olarak ölçülmüştür (Xin ve ark., 2016).

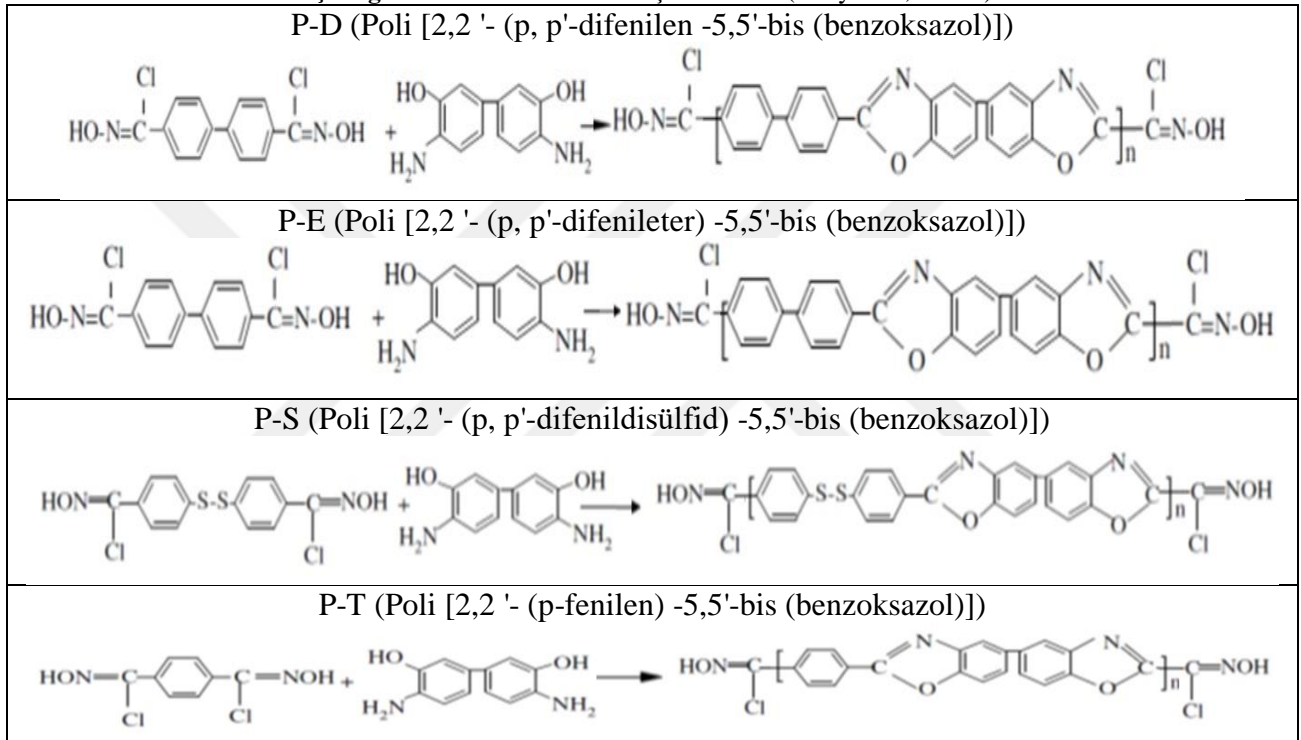
PVDF'in termal stabilitesi, termal geçirgenlik ve mekaniksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla ve elektriksel özelliğinin artırılabilmesi için katkı malzemelerinin takviye edildiği çeşitli çalışmalarda görülmektedir (Lee ve ark., 2009; Silva ve ark., 2011; Alamusi ve ark., 2012; El Achaby ve ark., 2012; Aytimur ve ark., 2013; Baniyadi ve ark., 2015; Tsonos ve ark., 2015; Bodkhe ve ark., 2018; Samadi ve ark., 2018).

Poly(*p*-fenilen benzobisokzazol) ve grafen katkılanması ile oluşturulan fiberlerin termal fiberin termal dayanımını arttırdığı görülmüştür. Daha dayanıklı yapıya sahip olan fiberlerin yapıları TGA, FTIR, XRD analizleri ile desteklenmiştir (Jeong ve ark., 2014).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

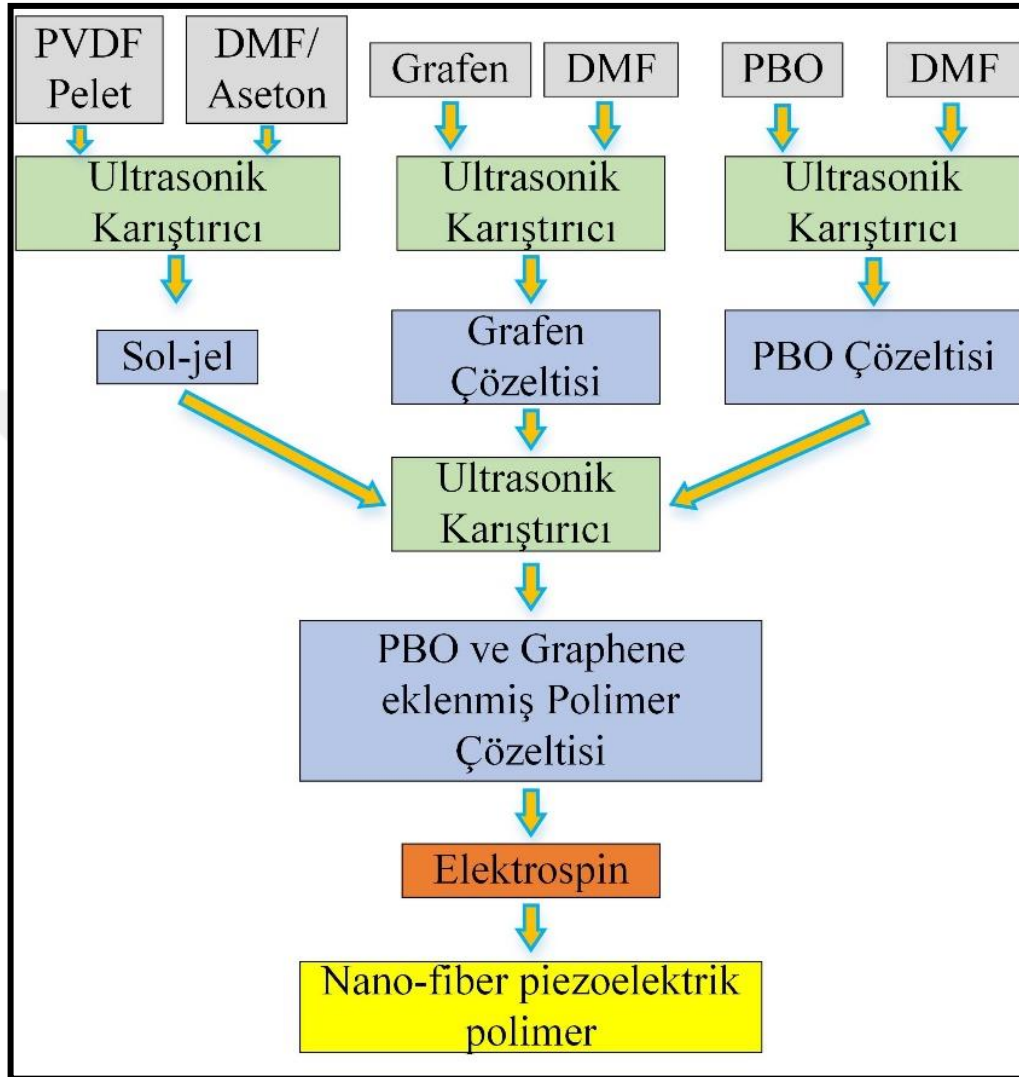
Bu çalışmada 4 farklı polibenzoksazol nanofiberlerinin eldesi için toplam 6 farklı çözelti hazırlanmıştır. Ozaytekin ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada elde edilen polibenzoksazoller kullanılmıştır (Ozaytekin, 2007a; 2007b; Ozaytekin ve Karataş, 2007). Çizelge 3.1'de p-substitüe aromatik hidroksamoil klorürlerin bazı simetrik amin bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilen polibenzoksazoller verilmiştir (Ozaytekin, 2007b).

**Çizelge 3.1.** PBO örneklerinin açık formülü (Ozaytekin, 2007b)



Polibenzoksazol çözeltilerin hazırlanması için yaygın bir çözücü olan N,N-Dimetilformamid (DMF; Sigma-Aldrich) ve belirgin bir  $\beta$  fazı değeri gösteren aseton (Carlo Erba) kullanılmıştır (Korkmaz, 2015; Bae ve ark., 2017). PBO çözeltilerinin hazırlanması için hibrit polimer olarak poli(polivinilidenediflorit) (PVDF; Sigma-Aldrich), ve katkı maddesi olarak da grafen kullanılmıştır. PVDF (0.1 g), DMF/aseton (7/3 : v/v), DMF (0.7 mL), aseton (0.3 mL), PBO (0.001 g) ve %0,3 grafen katkılanması yapılarak çözelti hazırlanmıştır (Salimi ve Yousefi, 2003; Alamusi ve ark., 2012; El Achaby ve ark., 2012). Çözeltilerin her biri 25 dk boyunca 1800dev/dk hızında ultrasonik karıştırıcıda hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin hazırlanışı Şekil 3.1'de sunulmuştur. Hazırlanan çözeltiler arasında en yüksek voltaj Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)] ile hazırlanan fiber malzemeden elde edilmiştir.

Doplama işleminin yarı iletken malzemelerin elektriksel özelliğini artırdığı bilinmektedir (Baughman ve Shacklette, 1991). Bundan dolayı, tez çalışmasında, sadece yüksek elektrik üretimi gösteren P-D (Poli[2,2'-(p, p'-difenilen-5,5'-bis(benzoksazol))]) fosforik asit ile doplanarak elektriksel özelliğinin değişimi incelenmiştir.



Şekil 3.1. Nanokompozit piezoelektrik malzeme üretiminin akış şeması

PVDF, polibenzoksazol solüsyonu, grafen (Fan ve ark., 2012) katkılmasıyla elektro-spin ile nanofiber malzeme haline getirilmiştir. Üretilen malzemelerde saf PVDF ile hazırlanan çözeltilerin elektriksel üretkenliğine göre daha yüksek sonuçlar alınmıştır. Bu durumu sağlayan etkenlerden birisi de ürettiğimiz PBO'nun zincir ucunda klorür (Kim ve ark., 2014) bulundurmasıdır.

### 3.1. Elektro-spin yöntemi ile nanolif üretimi

$\beta$ -Kristal fazı, PVDF'in bulundurduğu 5 kristal faz içerisinde en iyi performanslı piezo özellik gösteren fazdır (Fan ve ark., 2012). Yapılan literatür araştırmalarına göre elektro-spin yöntemi ile elde edilen PVDF'in nanoliflerinde yüksek  $\beta$  fazına sahip olduğu görülmüştür (Harrison, 2001; Chang, 2009; Liu ve ark., 2013; Hosseini ve Yousefi, 2017). Şekil 3.2'de fiber eldesi için kullanılan elektro-spin cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Ultrasonik karıştırıcı ile solüsyon haline getirilen materyaller yapılan çeşitli denemeler sonucu en uygun 0,4 ml/saat pompa hızı, 16 kV kritik voltaj değeri ve 15 cm uzaklık parametreleri sağlanmış ve elektro-spin işlemi ile alüminyum folyo ve PCB (Baskılı Devre Kartı) olmak üzere iki farklı yüzey kaplanarak fiberler elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Elektro-spin cihazı

## 3.2. Hazırlanan Örneklerin Karakterizasyonu

### 3.2.1. Kompozit nanoliflerin karakterizasyonu için kullanılan cihazlar

#### 3.2.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM analizi, elektro-spin ile üretilen nanofiberlerin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü elde edebilmek için nanofiber numuneler iletken olmalı ve elektron akışını sağlamalıdır. İletken olmayan nanofiberlerin elektro biriktirme tekniği ile yüzeyleri altın kaplanmıştır. Kaplama, 20 kV hızlanma gerilimi ile Şekil 3.3'te görülen SM Zeiss LS-10 cihazı ile yapılmıştır. Nanofiberlerimizin lif çap dağılımı belirlemek için İmage-j programı yardımıyla her bir numuneden rasgele seçilen 50'şer adet lifin çapı ölçülmüş ve elde edilen değerler ile lif çapı dağılım grafikleri çizilmiştir.



Şekil 3.3. SEM cihazı (SEM, 2019)

#### 3.2.1.2. X-ışını kırınımı analizi (XRD)

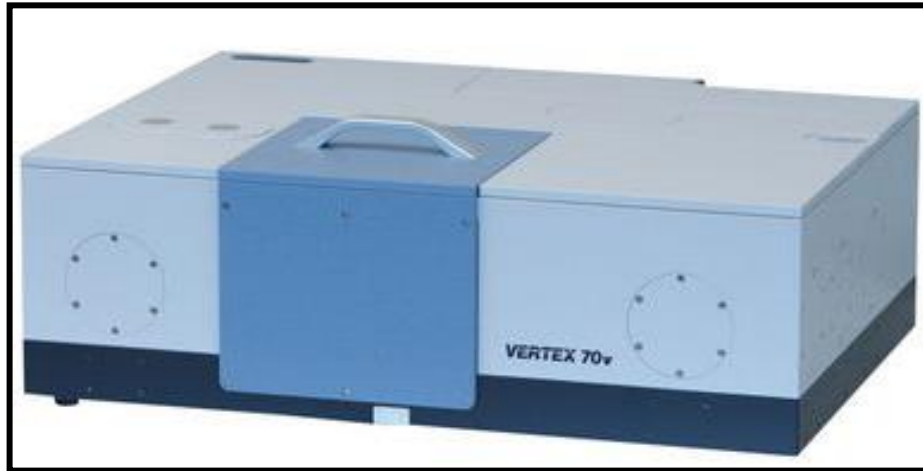
Elektro-spin ile üretilen nanoliflerin kristal yapıları hakkında bilgi edinmek ve piezoelektrik özelliğe sahip olan  $\beta$  fazının açığa çıkıp çıkmadığını anlamak için XRD analizi yapılmıştır. Analizler bakır (Cu)  $K\alpha$  anot ile ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ), Şekil 3.4'te görülen Bruker D8 X-ışını difraktometresi cihazı ile  $5^\circ$  ile  $80^\circ$  arasında yapıldı.



Şekil 3.4. XRD cihazı (XRD, 2019)

### 3.2.1.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Elde ettiğimiz fiberler için mevcut kimyasal bağ yapılarının tanımlanmasında FTIR analizinden yararlanılmıştır. FTIR spektroskopisinde kızılötesi ışın numunenin üzerinden geçer, bu ışının bir kısmı numune tarafından absorplanır, bir kısmı da numune dışında olan tarafa aktarılır. Elde edilen spektrum moleküler absorpsiyon ve iletimi temsil eder, numunedeki bağın tipini verir. Elde edilen FTIR spektrumları analizi, Şekil 3.5'te görülen Bruker Vertex 70 cihazında ve  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.5. FTIR cihazı (FTIR, 2019)



### 3.2.1.4. Termogravimetrik ve diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (TG-DSC)

Termogravimetrik analiz ile sıcaklığa bağılı olarak meydana gelen kütle değişimleri ve malzemedeki kütle değişiminin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tespit edilmektedir. Ayrıca söz konusu sıcaklıklarda malzemenin % kütle değişimleri de hesaplanabilir. DSC diyagramından fiber yapımızın camsı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında, fiber malzemelerimizin termal kararlılık, dayanım ve davranışını incelemek için TGA-DSC ölçümleri Şekil 3.6'da görülen METTLER STAR SW termal analiz cihazıyla N<sub>2</sub> atmosferi altında, 25 °C ile 900 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızında yaptırılmıştır.



Şekil 3.6. TGA-DSC cihazı (TGA-DSC, 2019)

### 3.2.1.5. Atomik kuvvet mikroskobu analizi (AFM)

Nano ölçekteki numuneleri incelemek için yüksek çözünürlüklü mikroskopi teknolojisi Atomik Kuvvet Mikroskobu ile sağlanmaktadır. Numunelerimizin topografik (pürüzlülük, yüzey hataları) yapısında meydana gelen değişimler Şekil 3.7'de görülen NT-MDT, AFM NTEGRA Solaris cihazı ile ölçülmüştür.



Şekil 3.7. AFM cihazı (AFM, 2019)

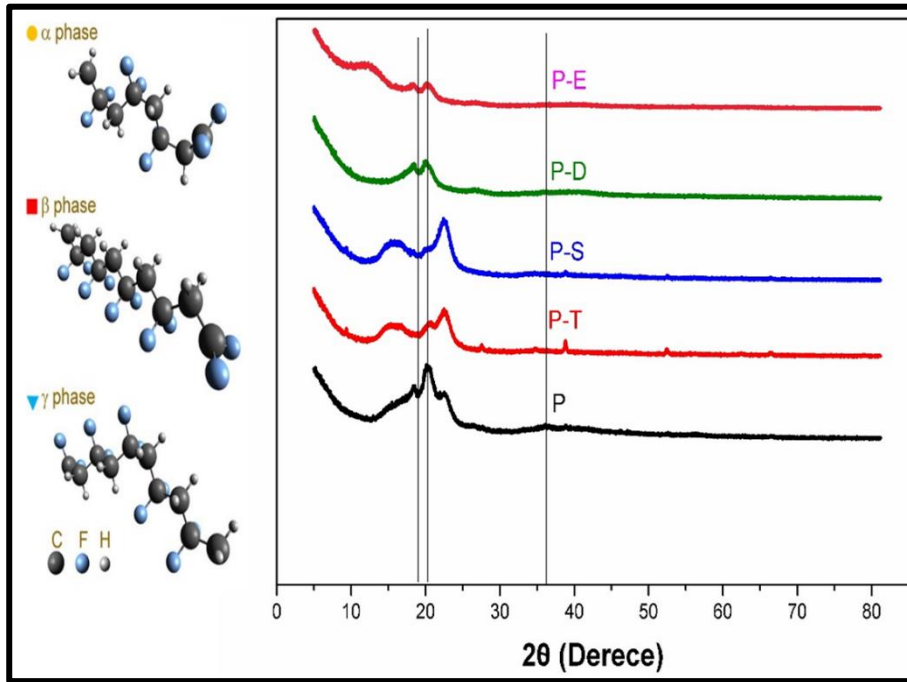
### 3.2.2. P-D malzemenin doplanması

Tez çalışmasında, P-D'nin toz hali kütlege %85'lik fosforik asit içerisinde 140 °C'de 16 saat bekletilmiştir. Daha sonra, malzeme etüv içerisinde 85 °C'de ve vakum altında 10 saat bekletilerek kurutulmuştur. Toz hâldeki P-D için Bölüm 3.3'te anlatılan koşullarda fiber üretimi işlemi uygulanmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

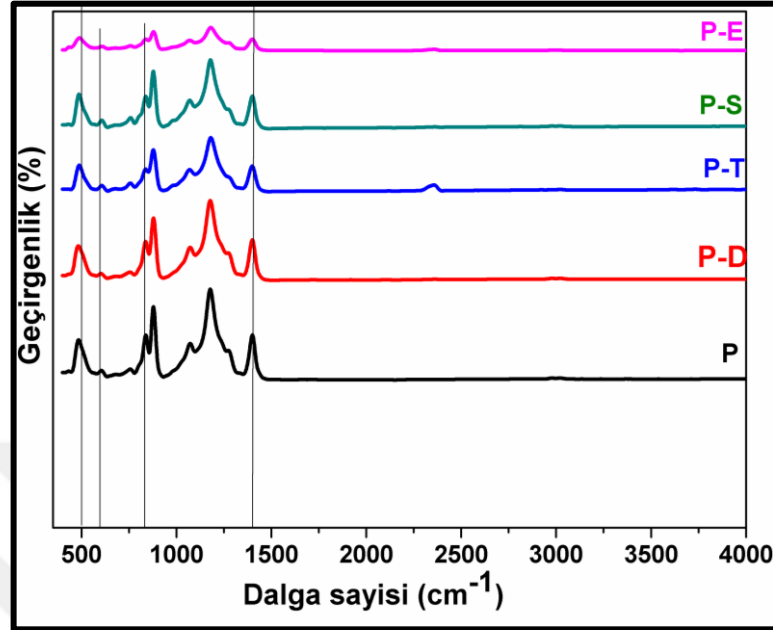
### 4.1. XRD ve FTIR analizi

PVDF’ te en yüksek piezo-, pyro- ve ferroelektrik özellikler  $\beta$ - fazı (Lanceros-Méndez ve ark., 2007) ile sunulduğu için bu fazın varlığına ait FTIR ve XRD grafikleri incelenmiştir. PVDF’in birim hücrede en yüksek dipol moment ( $8 \times 10^{-30}$  cm) değerine sahip fazı  $\beta$  (Gomes ve ark., 2010; Martins ve ark., 2014) olarak belirtilmektedir. Şekil 4.1A’da PVDF’in  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  fazlarının molekül yapıları gösterilmiştir. Elde edilen fiberlerin XRD grafiği 4.1B’de verilmiştir. Şekil 4.1B’de grafik incelendiğinde  $\beta$ -fazına ait pikten önceki küçük pik  $\alpha$ -fazıdır  $2\theta=18.4^\circ$ ’de (020) indis değerlerinde gözlenmiştir (Katoch, 2009; El Achaby ve ark., 2012).  $\beta$ -fazları ise  $2\theta=20.3^\circ$ ’de (110) (Katoch, 2009; Alamusi ve ark., 2012) ve  $2\theta=36.2^\circ$  (101) indis değerlerinde (Samadi ve ark., 2018) kristal düzleminde, açıkça görülmektedir. Fiberlerde bu düzlemdaki pik şiddetleri incelendiğinde en yüksek pik şiddeti P-E’de gözlemlenmiştir. PVDF’e yaptığımız % 0,3 grafen katkısı ile en yüksek polar  $\beta$ -fazı (Salimi ve Yousefi, 2003; Alamusi ve ark., 2012; El Achaby ve ark., 2012; Han ve ark., 2013) açığa çıkarılmıştır. Ayrıca PBO katkısı ile  $\beta$ -fazındaki artış görülmektedir. Pik şiddeti için sıralama yapılırsa P-E> P-D> P-T> P-S şeklindedir.



Şekil 4.1. A) PVDF’in  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  fazlarının molekül yapıları (Kanik, 2014) B) Nanofiber örneklerin XRD grafiği

Nanofiber piezoelektrik malzemeler içinde bulunan kristal fazlar, FTIR analizi ile doğrulanmaktadır. Nanofiber örneklerin FTIR spektrumları, Şekil 4.2’de verilmektedir.

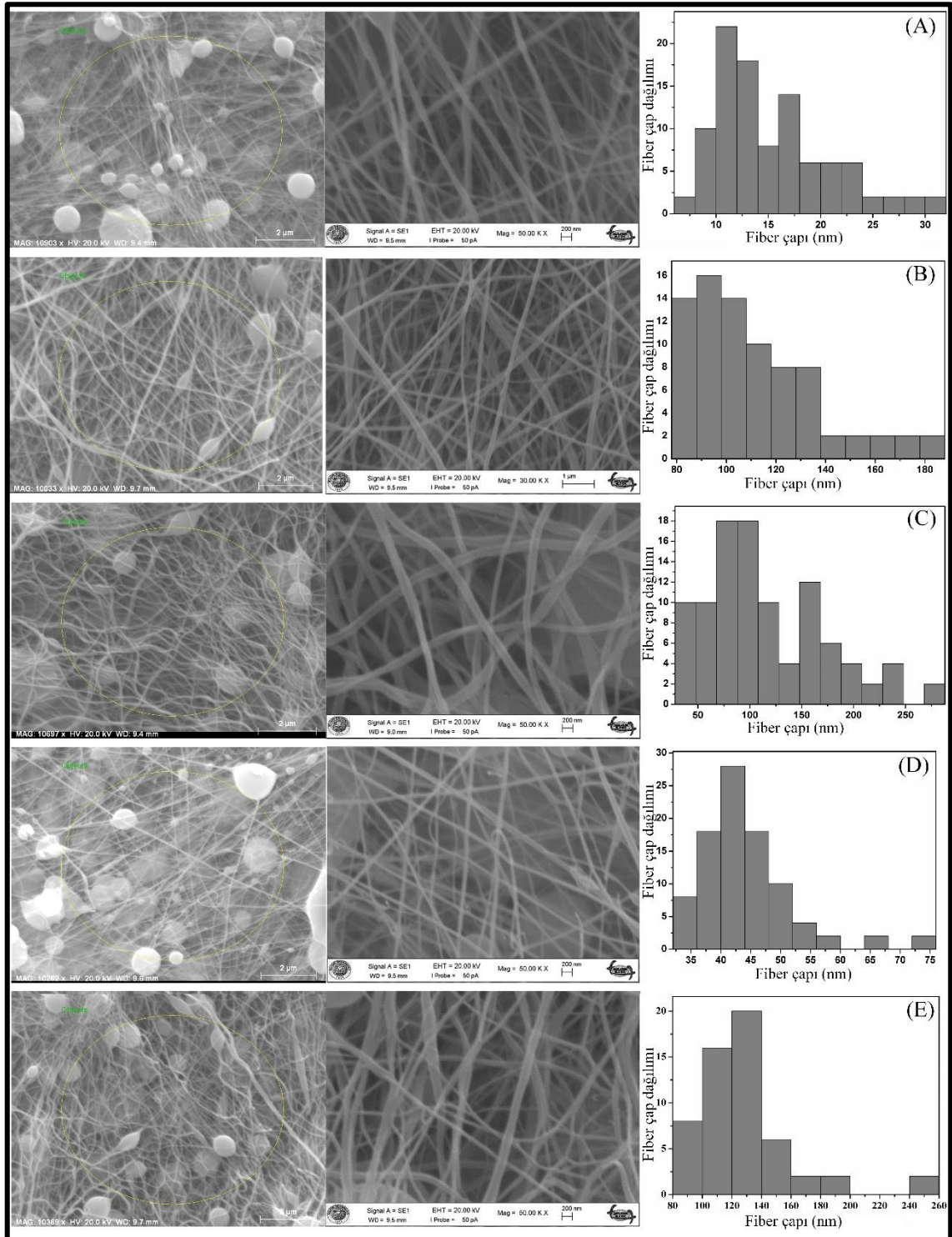


Şekil 4.2. Nanofiber örneklerin FTIR grafiği

FTIR spektrumları 400  $\text{cm}^{-1}$  ve 4000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgede ve 2.2  $\text{cm}^{-1}$  spektral çözünürlük ile kaydedilmiştir. Şekil 4.2’de, elde ettiğimiz fiberlerin FTIR spektrumu incelendiğinde karakteristik  $\beta$ -fazı FTIR pikleri 510  $\text{cm}^{-1}$  (Katoch, 2009; Layek ve ark., 2010), 598  $\text{cm}^{-1}$  (Katoch, 2009), 840  $\text{cm}^{-1}$  (Lanceros-Méndez ve ark., 2007; Yu ve Cebe, 2009; Alamus ve ark., 2012), 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Satapathy, 2008) ’de gözlenmektedir. Bu piklerin genişlikleri ile fiberdeki  $\beta$ -fazı artmaktadır. Şekil 4.2 incelendiğinde 840  $\text{cm}^{-1}$  ve 598  $\text{cm}^{-1}$ ’ de bulunan pik genişlikleri sırası ile P-E >P-D >P-T >P-S >P olarak sıralanmaktadır.

#### 4.2. SEM analizi

Eğirilmiş nanofiberlerin yapısını incelemek ve fiberlerin çaplarındaki dağılım-dizilişi sıralamak amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Elde edilen nanofiberlerin SEM görüntüleri incelendiğinde Şekil 4.3’te sırasıyla P, P-D, P-E, P-S, P-T nanofiberlerine ait EDX-SEM-fiber çap dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Nanofiber örneklerin EDX-SEM-Fiber Çap Dağılımları

Lif çaplarındaki dağılım grafiksel olarak Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Fiberlerin morfolojileri benzer olmasına rağmen, fiber çap dağılımlarının oldukça farklı olduğu görülmektedir. Şekil 4.3A'da görüldüğü gibi, elektro-çirilmiş PVDF-grafen nanolif çapları, %5'ten %35'e kadar olan kısıtlı bir dağılıma sahiptir. Ortalama çapın %22'lik

bir yüzde ile 10 nm olduğu, bunu %18'lik bir dağılımla 12 nm çaplı nanoliflerin takip ettiği görülmektedir. 25 nm'den büyük çaplı nanoliflerin %2'den az olduğu görülmektedir. Şekil 4.3B'de P-D katkılı örneğin %16'lık bir dağılımla 100 nm'lik nanoliflerle, %8'lik bir dağılımla 120 nm - 140 nm nanoliflerden oluştuğu hesaplanmıştır. P-D katkılması ile fiberlerin çap kalınlıklarının birbirine yakın olduğu ve daha düzgün yapıya sahip lifler elde edildiği açıkça görülmektedir. P-E katkılması ile %47'lik bir dağılımla 30 nm – 130 nm'lik nanolif dağılımına sahiptir. Küçük çaplı fiber yapısı P-E'deki hidrojen köprüsü ile moleküler arası bağların güçlenmesinden kaynaklanmaktadır. P-E katkısı ile en küçük çaplı 30 nm'lik nanoliflerden en büyük çaplı 280 nm'lik nanoliflere kadar geniş bir dağılımda olduğu Şekil 4.3C'de görülmüştür. Şekil 4.3D'de P-S katkılması ile fiberlerin dizilişindeki dağılımda doğrusal olmayan lifleri ortaya çıkmış ve fiberde boşluklu yapılar meydana gelmiştir. Bu boşluklu yapılar piezoelektrik fiberlerde kısa devreye sebep olacağı için istenmeyen bir durumdur. Şekil 4.3E'de P-T katkılması ile %20'lik bir dağılımla 120 nm - 140 nm'lik nanolif dağılımına sahip olmakla birlikte yapının düzensizliği de şekilde görülmektedir. Şekil 4.3D'de de görüldüğü gibi istenmeyen boşluklu yapıya sahiptir.

Nanoelyaf çapı polimer çözeltisinin viskozitesine ve yüzey gerilim değerine bağlıdır. Viskozite ve yüzey gerilimi yüksek olursa nanoelyaf çapı küçülür, doğrusal yapıdaki liflerin miktarı artar ve bu durum sonucu malzemenin piezoelektrik özelliğinin iyileşmesine yol açar, sonuç olarak yapı yüksek enerji dönüşüm verimi sergiler. Viskozitesi yüksek spin çözeltisi; fiber çapını küçülmesine piezoelektrik özelliği artırmasına, elde edilen liflerin daha birbirine yakın çapta olmasına ve liflerin doğrusal olmasına neden olmuştur. Çizelge 4.1'de polimerlerin viskozite değerleri (P-D, P-E, P-S, P-T için) verilmiştir. En yüksek viskozite değeri ve en küçük çap P-D ve P-E de nanofiberlerinde gözlenmiştir.

**Çizelge 4.1.** PBO yapılarının viskozite değerleri (Ozaytekin, 2007b)

PBO	Der. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 °C ηbağlı viskozite (g/dL)
P-D	3.7
P-E	3.32
P-S	3.18
P-T	-

Çizelge 4.2'de EDX verileri verilmiştir. Flor yüzdesi EDX'de P-S'de en yüksek gözlenmektedir. Bu P-S fiberinde PVDF yüzdesinin de yüksek olmasından

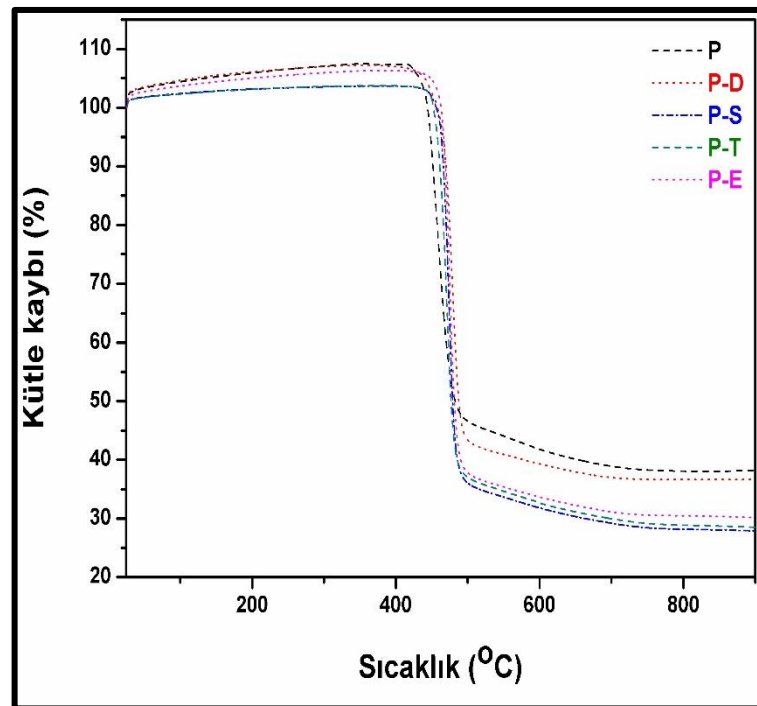
kaynaklanmaktadır. Bu verilere göre flor atom yüzdesi ile fiber içeriğindeki PVDF içeriği orantılıdır.

**Çizelge 4.2.** Nanofiber örneklerin EDX analizi kütlece yüzde içerikleri

Numuneler	Flor (wt. %)	Karbon(wt.%)	Diğer (wt.%)
P	70.19	29.35	0.46
P-D	72.42	27.28	0.30
P-E	74.92	24.91	0.17
P-S	77.75	21.96	0.29
P-T	74.86	24.80	0.34

### 4.3. TGA-DSC analizi

Fiber malzemelerimizin termal kararlılık, dayanım ve davranışını incelemek için TGA-DSC analizi yaptırılmıştır. PVDF’de trans yapının (Satapathy, 2008) diziliminden dolayı kristal faz daha fazla olmaktadır. Beta fazının tamamının trans yapıda olması kristal yapıdaki vander walls yarıçaplarının üst üste gelmesi ve moleküller arası etkileşimin daha çok artmasından kaynaklanmaktadır. P’nin bozunma noktası 430°C, maksimum bozunma sıcaklığı 460°C ve bozunma reaksiyonu bittikten sonra kalan madde miktarı % 36 olarak elde edilmiştir. Kompozit fiberlerin termal dayanımı Şekil 4.4’te verilmiştir. Şekil 4.4 incelendiğinde P-D, P-S, P-T ve P-E ’nin ilk bozunma sıcaklıklarının sırası ile 440 °C, 460 °C, 455 °C, 460 °C olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 4.4.** Nanofiber örneklerin TGA grafiği

Nanofiberler için ilk bozunma sıcaklık değerleri saf PVDF ile kıyaslandığında 10 °C – 30 °C daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Tek basamaklı bozunma reaksiyonunda kompozit fiberlerin maksimum bozunma sıcaklıkları ( $T_{g_{max}}$ ) P-D: 480 °C, P-S: 472 °C, P-T: 470 °C ve P-E: 475 °C olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda kompozitteki grafen nedeniyle fiberlerimizdeki termal dayanım artmaktadır.  $\beta$  fazının tamamının trans PVDF formunda olup, bu trans yapı geniş en ve boy oranı nedeniyle etkili bir bariyer görevi göstermektedir. Trans zincirlerin (TTTT),  $\alpha$  fazının sahip olduğu TGTG zincirine göre grafen tarafından daha iyi sarılması ile termal dayanım artmaktadır. Bununla birlikte PBO'nun termal dayanımının yüksek olması (Jeong ve ark., 2014) da fiberin termal dayanımını arttırmaktadır. TGA analizleri ile fiberdeki madde içeriklerinin yüzdesi hesaplanabilmektedir. Saf PVDF'in bozunması, genellikle aralık olarak verilecek olursa 300 °C - 520 °C aralığında (Shahgaldi ve ark., 2014) gerçekleşmektedir. Elde edilen PVDF/PBO/Grafen nanopartikül kompozit yapılarında, 300 °C - 520 °C aralığında PVDF ve 550 °C'den sonra PBO bozunması görülmektedir. Bu yüzden kütle kaybı için 300 °C - 520 °C aralığı incelenerek fiber ve PVDF yüzdeleri hesaplanabilir. Yüzde ağırlık kaybı fraksiyonu 300 °C - 500 °C aralığı için hem matris hem de fiber yüzdesi olarak Eşitlik 4.1 (Yi, 2015) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\% PVDF = \frac{Fiber(300 - 520)bozunma - PBO\% bozunma}{0,92 - PBO\% bozunma} \quad (4.1)$$

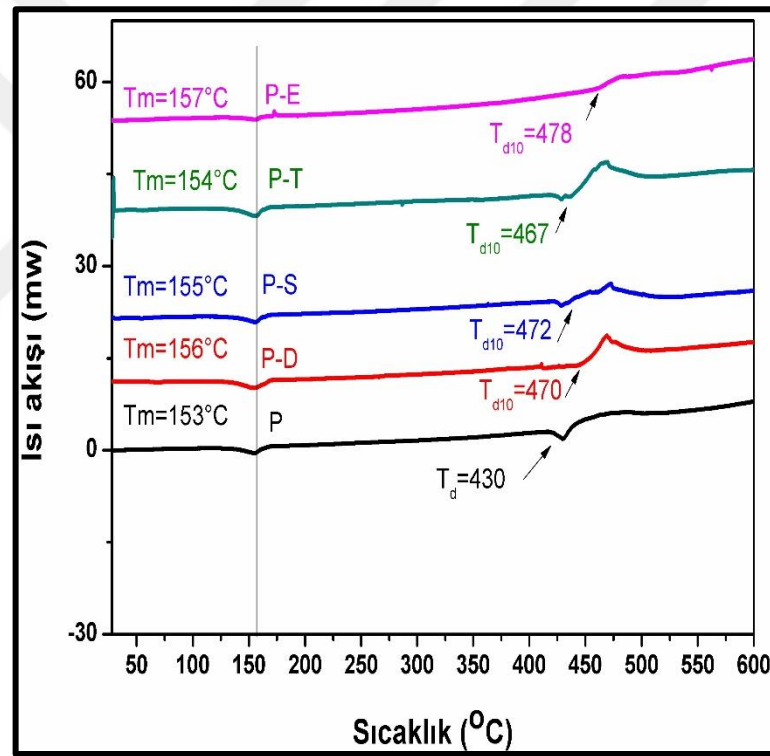
Çizelge 4.3 incelendiğinde TGA analizinde hesaplanan PVDF kütle yüzdesi P-S'de en yüksek hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.3.** Nanofiberler örneklerin 300°C ve 520°C aralığındaki kütle kaybından hesap edilen matris (PVDF) ve nanoparçacık/PBO içerik yüzdeleri

Kompozit fiber	300 °C-520 °C de % kütle kaybı	Kompozit yapıda kütle yüzdeleri
	Matriks PVDF= % 92	
PVDF/Grafen	Kompozit = 60	Grafen= 35 PVDF= 65
PVDF/ P-D/Grafen	Kompozit = 60	P-D/Grafen= 35 PVDF= 65
PVDF/ P-E/Grafen	Kompozit = 64	P-S/Grafen= 30 PVDF= 70
PVDF/ P-S/Grafen	Kompozit = 65	P-T/Grafen= 29 PVDF= 71
PVDF/ P-T/Grafen	Kompozit = 64	P-E/Grafen= 30 PVDF= 70



Literatürdeki DSC çalışmalarında; PVDF'in  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının erime sıcaklığı sırasıyla 165 °C - 170 °C, 172 °C - 177 °C ve 187 °C - 192 °C olarak verilmektedir (Prest ve Luca, 1978; Judovits, 2006). Çalışmamızda deforme olmuş  $\beta$  fazına ait DSC analizinde, numuneler 10°C/dk hızında kuru N<sub>2</sub> ortamında 600 °C'ye kadar incelenmiştir. Nanofiber malzemelerimizin erimeye başladığı sıcaklık olan 153 °C – 157 °C aralığında,  $\beta$  fazına ait endotermik pikler (Lanceros-Méndez ve ark., 2007; Samadi ve ark., 2018) görülmüştür. P fiberi için PVDF bozunma sıcaklığı  $T_d = 430$  °C elde edilmiştir. Polibenzoksazol katkısı ile PVDF'e ait endotermik bozunma piki Şekil 4.5'te verilen DSC grafiğinde gözlenmemiştir.  $T_{d10}$  (Ali ve ark., 2017) fiberlerdeki polybenzoksazol bozunmasından kaynaklanan % 10'luk kütle kaybıdır. Çizelge 4.4' te 5 farklı çözelti için elde edilen T-melting ( $T_m$ ) ve  $T_{d10}$  değerleri sunulmuştur.



Şekil 4.5. Nanofiber örneklerin DSC grafiği

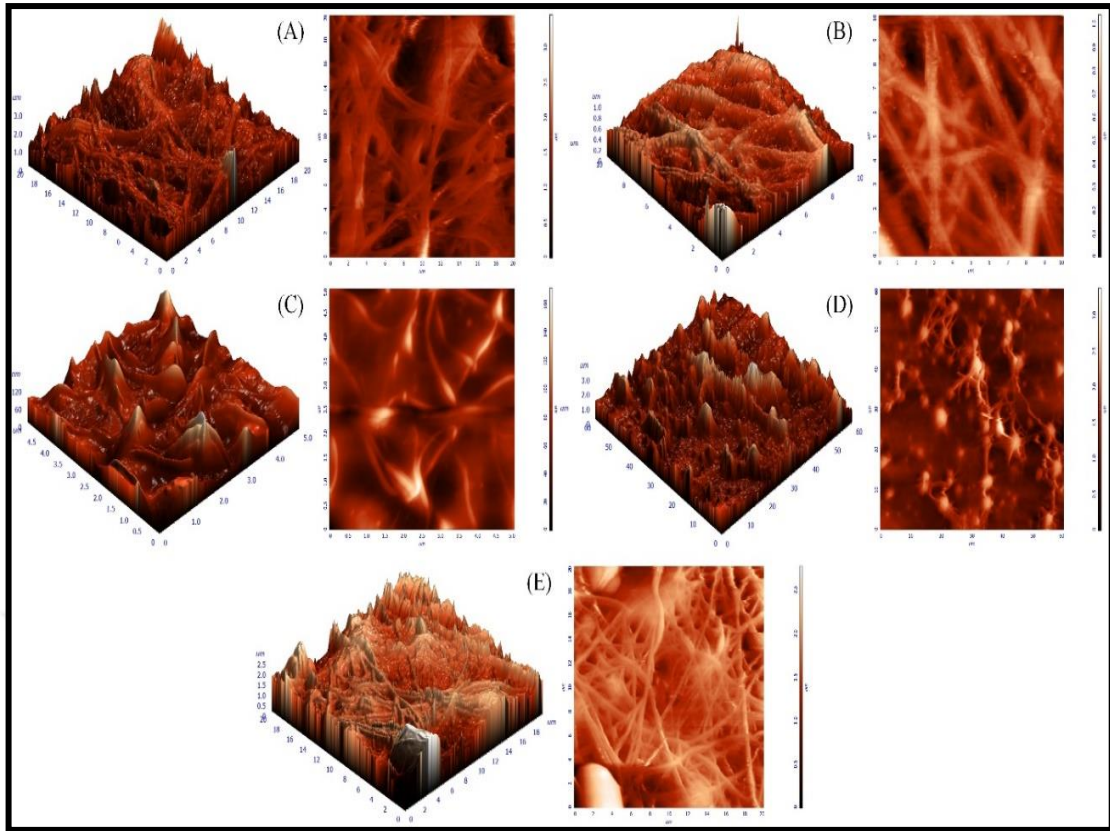
Çizelge 4.4'te verilen  $T_m$  değeri P (PBO katkısız) için 153 °C iken PBO katkılamasından sonra  $T_m$  değerinin yükseldiği görülmüştür.  $T_{d10}$  değeri PBO katkılı fiberler için 460 °C - 470 °C aralığında bulunmuştur.

**Çizelge 4.4.** Nanofiber örneklerin  $T_m$  ve  $T_{d10}$  değerleri

Numuneler	$T_m$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)
P	153	-
P-D	156	470
P-E	157	478
P-S	155	472
P-T	154	467

#### 4.4. AFM analizi

Nanofiber filmlerimizin yüzey yapıları hakkında bilgi edinebilmek için avantajlı bir teknik olan AFM analizini incelendi (West, 2010; Bae ve ark., 2017). AFM ile yüzey pürüzlülüğü ve polimer filmlerin sertliğiyle ilgili parametrelere ulaşılabilir (M. Raposo, 2007). AFM görüntülerinde boşluk ve tümsek içeren yapılar kısa devre oluşturabileceğinden yüzey morfolojisinde istenmeyen bir durumdur. Bu çalışmamız için Şekil 4.6'da verilen, DMF ve aseton ile hazırlanan fiberlerimizin AFM görüntüleri gözlenmiştir. Özellikle piezoelektrik özelliği en iyi olan P-D ve P-E fiberlerinin AFM görüntüsünde, bu boşluklar ve sivri uçlar belirgin değildir. P-S fiberinin AFM görüntüsünde, sivri uçların ve derin yarıkların varlığı ile piezoelektrik özelliğin düşük olması doğrulanmıştır.



Şekil 4.6. Nanofiber örneklerin AFM görüntüleri A)P, B)P-D, C)P-E, D)P-S, E)P-T

Çizelge 4.5 incelendiğinde PBO ilavesiz P'nin Average Roughness değerinin 290.44 olduğu görülmektedir. PBO ilave edildikten sonra piezoelektrik özelliği en yüksek olan fiberin en düşük Average Roughness değerine sahip olduğu görülmüştür. Piezoelektrik özelliği en yüksek olan P-E fiberi aynı zamanda en düşük RMS değerine sahiptir. RMS ve Average Roughness değerleri için sıralama P-E < P-D < P-T < P-S < P olacak şekilde bulunmuştur.

Çizelge 4.5. Nanofiber örneklerin AFM analizleri Average Roughness ve RMS değerleri

Numuneler	Average Roughness (nm)	RMS (nm)
P	290.44	371.81
P-D	100.34	128.39
P-E	15.22	20.36
P-S	285.72	388.36
P-T	236.23	313.13

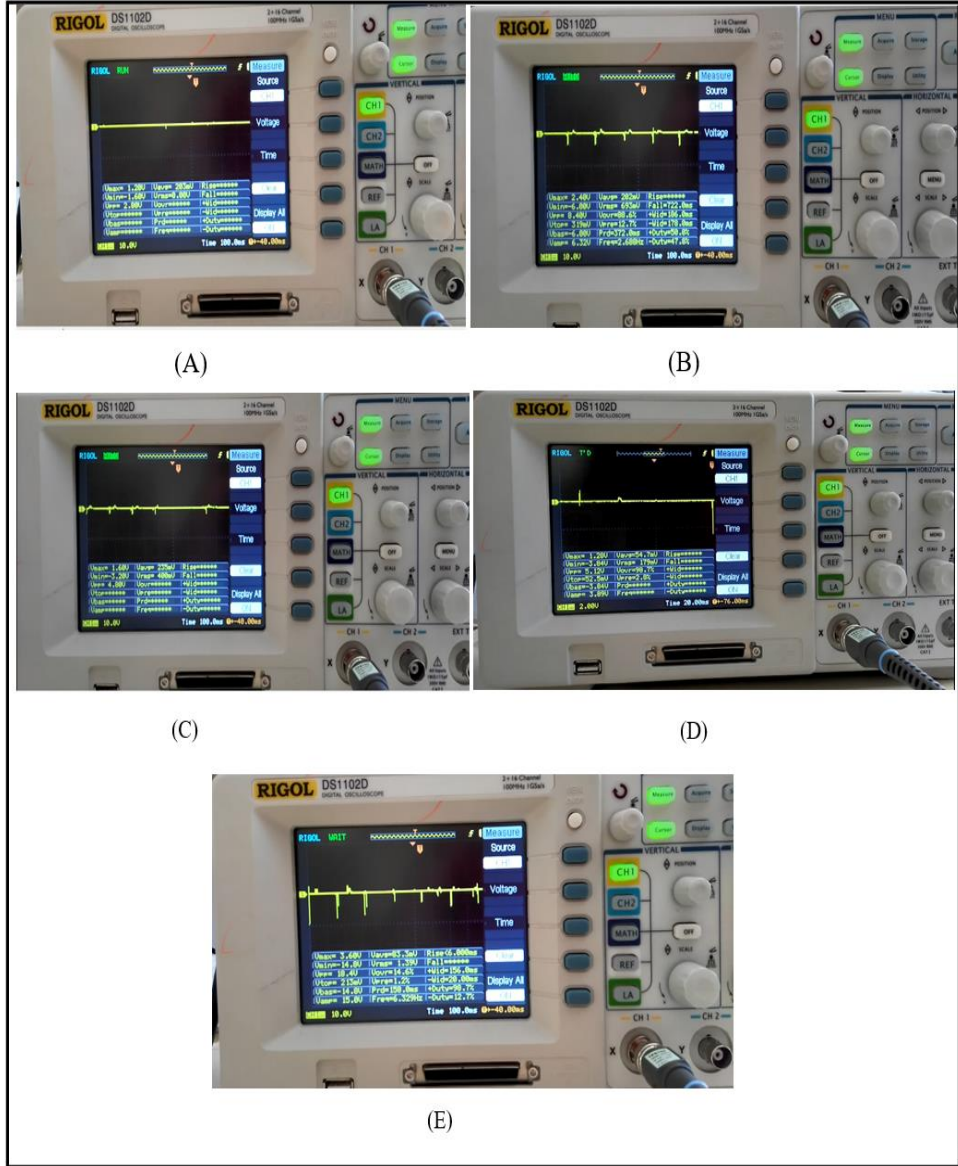
#### 4.5. Elektriksel ölçümler

Tez çalışmasında üretilen fiber malzemelerin elektrik üretme kapasiteleri incelenmiştir. P, P-D, P-E, P-S, P-T ve doplanmış P-D malzemelerinin ürettiği maksimum gerilim değerleri Çizelge 4.6' da sunulmuştur.

**Çizelge 4.6.** Nanofiber malzemelerin gerilim değerleri

Numuneler	Üretilen Gerilim Değeri (V)
P	2.8
P-D	8.4
P-E	60
P-S	4.8
P-T	5.12
Doplanmış P-D	18.4

Çizelgede görüldüğü üzere doplama işlemi gerçekleşmemiş P-D ürettiği gerilim değeri 8.4 V iken doplanma işlemi gerçekleştirilmiş olan P-D ürettiği gerilim değeri 18.4 V olarak ölçülmüştür. Doplamanın elektriksel üretkenliği arttırdığı görülmüştür. Çizelge 4.6'da görülen değerlerin osiloskop ekranındaki görüntüleri Şekil 4.7'de sunulmuştur.



Şekil 4.7. Nanofiber örneklerin osiloskop görüntüleri A)P, B)P-D, C)P-S, D)P-T, E)P-D Doplanmış

Çizelge 4.6 incelendiğinde en iyi piezoelektrik özelliğine sahip olan malzemenin P-E olduğu görülmüştür. P-E malzemenin ürettiği gerilim bir osiloskop yardımı ile ölçülmüş ve deneysel veriler elde edilmiştir. Bu çalışmada farklı kalınlıklarda iki P-E malzeme kullanılmıştır. Birinci (Şekil 4.8A) P-E malzemenin kalınlığı 0.06 mm (alüminyum folyo üzerine) iken, (Şekil 4.8B) ikinci P-E malzemenin kalınlığı 0.02 mm (PCB üzerine)'dir. İlk solüsyon ile yapılan elektro-spin işlemi alüminyum folyo üzerindedir. Nanofiber malzememizi alüminyum folyodan sıyrıp iki bakır plaka arasına yerleştirdik. Daha sonra bakır plakalara basınç uygulandı ve (üretilen voltaj) potansiyel fark ölçüldü. Maksimum voltaj değeri 9.68 V olarak elde edildi. İkinci solüsyon ile yapılan elektro-spin işlemi doğrudan PCB (bakır plaka) üzerindedir. Doğrudan bakır plaka üzerine yapılan ölçümden sonra, 60 V'luk maksimum voltaj değeri elde edildi.

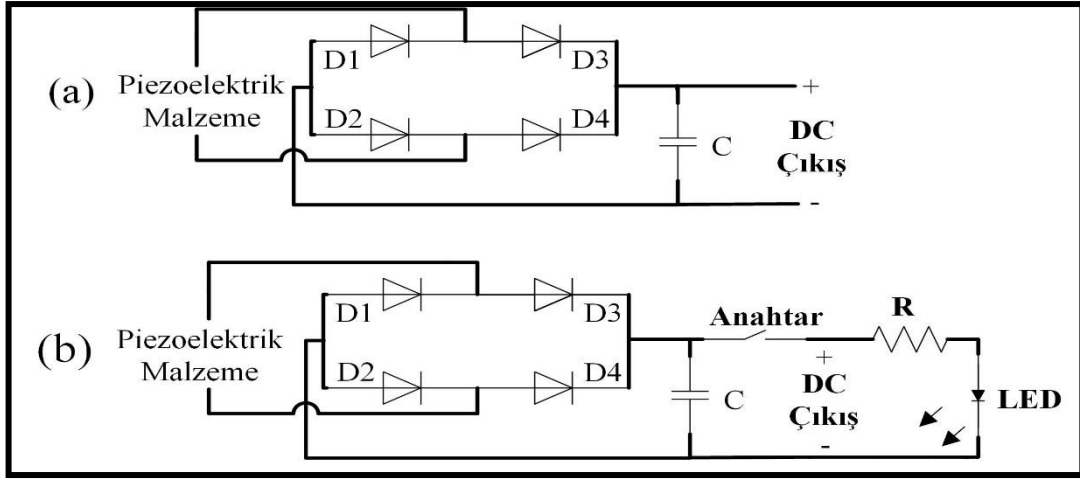
Böylece piezoelektrik malzemenin kalınlığı arttıkça piezoelektrik etkisinin azaldığı görüldü (Yi ve ark., 2018). Sonuç olarak birinci malzeme maksimum 9.68 V üretmiş iken, ikinci malzeme maksimum 60 V üretmiştir. Malzeme kalınlığı ve ölçüm sonuçları Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.8. P-E malzemenin kalınlığı ve ölçüm sonucu incelemesi

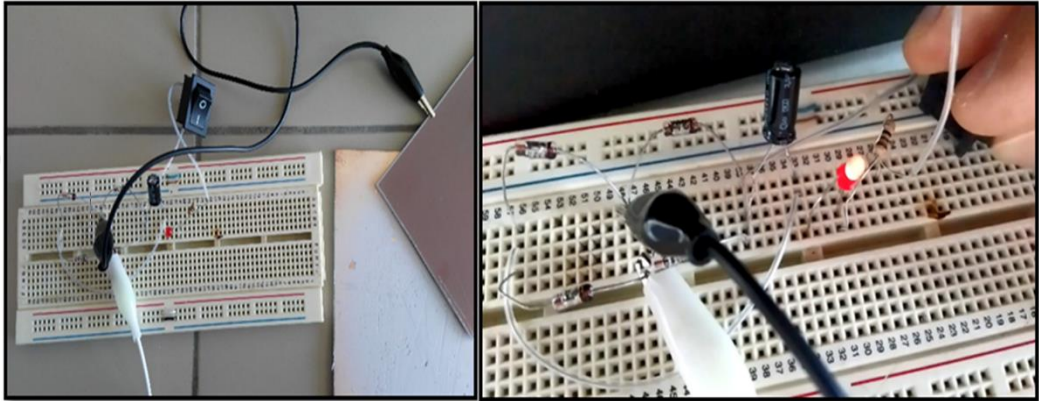
#### 4.6. Elektriksel uygulama

Piezoelektrik malzemeler basınç ile elektrik üretirler. Uygulanan basınç sonucunda malzeme içindeki  $+q$  ve  $-q$  yükler ortaya çıkar. Bu çalışmada, piezoelektrik malzeme üzerinde meydana gelen yük farkından dolayı ortaya çıkan akım kullanılarak bir LED yakma uygulaması yapılmıştır. Piezoelektrik malzeme sinusoidal (AC) bir gerilim üretmektedir. Üretilen gerilimi kullanarak LED yakmak için AC-DC dönüşümünün yapılması gerekmektedir. Bu işlem Şekil 4.9(a)’da görülen tam dalga doğrultucu devresi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.9. Tam dalga doğrultucu ve depolama devresi

Şekil 4.9(b)'de tasarlanan devre ile doğrultulan gerilim C kondansatörü üzerinde depolanmıştır. Kondansatör bir anahtar yardımı ile LED üzerinden deşarj edilmiş ve LED yakılmıştır. Şekil 4.10'da gerçekleştirilen devre görülmektedir.



Şekil 4.10. Gerçeklenen devre

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında piezoelektrik özelliğe sahip PVDF, PBO ve Grafen ile katkılanmıştır. Katkılama sonucunda elde edilen nanofiber malzemenin piezoelektrik özelliği incelenmiştir. XRD, FTIR, SEM, TGA, DSC, AFM analizleri PBO ve Grafen'in salt PVDF'in piezoelektrik özelliğinin artırdığını göstermiştir. Ayrıca, TGA ve DSC analizi, PBO'nun PVDF'in termal dayanıklılığını da artırdığını göstermiştir. Nanofiber malzemelerimizin her biri için osiloskop ölçümleri yapılmıştır. Ve çalışmada üretilen malzemeler ile elde edilen gerilim değerleri literatür taraması ile bulunan diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Literatür karşılaştırması Çizelge 5.1'de sunulmuştur.

Çizelge 5.1. Literatür karşılaştırması

Literatür	Yıl	Malzemeler	Voltaj (V)
(Chang, 2010)	2010	PVDF	0.02-0.03
(Kanik, 2014)	2014	PVDF mikro ve nanofiberler	60
(Liu ve ark., 2015b)	2015	(PDMS) & gümüş nanotel (Ag NW)	1.2
(Korkmaz, 2015)	2015	PDMS & PVDF-TrFE	1.66
(Baniyadi ve ark., 2015)	2015	PVDF-TrFE	0.02
(Xin ve ark., 2016)	2016	PVDF & nanokil fiber	2.76
(Yaqoob ve ark., 2017)	2017	PVDF & Baryum Titanat	1.5
(Bodkhe ve ark., 2017)	2017	BaTiO <sub>3</sub> & piezoelektrik nanopartiküller (NPs)	6
(Bodkhe ve ark., 2018)	2018	PVDF-BaTiO <sub>3</sub>	4
Bu çalışma	2018	PVDF-PBO-Grafen	60

Ürettiğimiz nanofiber malzemenin sağladığı gerilim değerinin literatürdeki birçok çalışmadan yüksek olduğu Çizelge 5.1'de görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda nanofiber malzemenin ürettiği elektrik:

- Nanofiber malzeme incelince
- Nanofiber malzeme alüminyum folyo yerine PCB (copper plate) üzerine atılınca
- Nanofiber malzeme üzerine yapılan basınç artınca
- Nanofiber malzeme üzerine yapılan basınç frekansı artınca

artmıştır. Malzeme incelidikçe elektrik üretimi artmaktadır ancak basınç dayanıklılığı azalmaktadır.



## 5.2. Öneriler

1880'de Pierre ve Jacques Curie kardeşlerin seramik piezoelektrik malzemeler üzerinde yaptıkları çalışmalar ile ispatlanan doğrudan piezoelektrik etki günümüze kadar uzanan yenilenebilir enerji kaynaklarında önemli bir etkiye sahiptir. Enerji alanında önemli etkisi olan ve yaygın olarak kullanılan piezoelektrik seramik malzemeler kurşun bazlı olup toksik etkiye neden olabilmektedir. Bunun yanı sıra kırılğan yapıya da sahiptir ve diğer dezavantajları nedeni ile piezoelektrik seramikler yerine daha üstün özelliklere sahip piezoelektrik malzemeler geliştirilmelidir.

Bu çalışmada piezoelektrik seramiklere göre daha üstün özelliklere sahip piezoelektrik polimerler üretilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda yüksek piezoelektrik özelliğe sahip PVDF ana polimer olarak kullanılmıştır. PVDF polimer çözeltisinin kırılğanlık, ısı, basınç gibi olumsuz dış etmenlerden etkilenmesini önlemek için PBO ve grafen ile katkılanmış piezoelektrik nanolif malzeme üretimi elektro-spin cihazı ile elde edilmiştir. Literatürdeki diğer fiber malzemelere göre katkıladığımız PBO ile özellikle termal dirençli nanoliflerin üretimi gerçekleşmiştir. Ancak nanolifler yapısı gereği aşınma direnci çok yüksek malzemeler değildir. Çalışmanın bundan sonraki aşamaları için daha sağlam yapıdaki piezoelektrik malzemelerin üretilmesi hedeflenmelidir. Bu hedef doğrultusunda çalışırken PVDF polimerinin pahalı olduğu göz önünde bulundurulmalı ve çeşitlendirilen katkı malzemeleri ile farklı denemeler yapılmalı ve çalışmanın daha ileri boyuta taşınması sağlanmalıdır.

Üretilen nanofiber malzemeler ölçümler sırasında yüzeysel olarak yıpranmaktadır. Bu yıpranmalara bağlı olarak nanofiber malzemelerde kısa devre durumu meydana gelmektedir. Nanofiber malzemelerin yüzeylerinin zedelenmesini önlemek amacıyla farklı çalışmaların yapılması önerilebilir.

## KAYNAKLAR

- AFM, 2019, <https://www.ntmdt-si.com/products/modular-afm/ntegra-ii>,
- Akova, İ., 2008, Yenilenebilir enerji kaynakları, Nobel Yayın Dağıtım, p.
- Alamusi, Xue, J., Wu, L., Hu, N., Qiu, J., Chang, C., Atobe, S., Fukunaga, H., Watanabe, T., Liu, Y., Ning, H., Li, J., Li, Y. ve Zhao, Y., 2012, Evaluation of piezoelectric property of reduced graphene oxide (rGO)-poly(vinylidene fluoride) nanocomposites, *Nanoscale*, 4 (22).
- Ali, M. A., Shimosegawa, H., Nag, A., Takada, K. ve Kaneko, T., 2017, Synthesis of thermotropic polybenzoxazole using 3-amino-4-hydroxybenzoic acid, *Journal of Polymer Research*, 24 (12).
- Andrew, S., 2019, [http://www.genesis.net.au/~ajs/projects/medical\\_physics/ultrasound/index.html](http://www.genesis.net.au/~ajs/projects/medical_physics/ultrasound/index.html): [24.06.2019].
- APC International, L., 2002, Piezoelectric ceramics: principles and applications, APC International, p.
- Aytimur, A., Koçyiğit, S., Uslu, İ., Durmuşoğlu, Ş. ve Akdemir, A., 2013, Synthesis and characterization of boron-doped bismuth oxide-erbium oxide fiber derived nanocomposite precursor, *Journal of Composite Materials*, 48 (19), 2317-2324.
- Bae, J., Baek, I. ve Choi, H., 2017, Efficacy of piezoelectric electrospun nanofiber membrane for water treatment, *Chemical Engineering Journal*, 307, 670-678.
- Baniasadi, M., Huang, J., Xu, Z., Moreno, S., Yang, X., Chang, J., Quevedo-Lopez, M. A., Naraghi, M. ve Minary-Jolandan, M., 2015, High-performance coils and yarns of polymeric piezoelectric nanofibers, *ACS Appl Mater Interfaces*, 7 (9), 5358-5366.
- Bar-Cohen, Y., Xue, T. ve Lih, S.-S., 1996, Polymer piezoelectric transducers for ultrasonic NDE.
- Bar-Cohen, Y., Leary, S. P., Shahinpoor, M., Harrison, J. S. ve Smith, J. G., 1999, Flexible low-mass devices and mechanisms actuated by electroactive polymers, *Smart Structures and Materials 1999: Electroactive Polymer Actuators and Devices*, 51-57.
- Baughman, R. ve Shacklette, L., 1991, Application of dopant-induced structure-property changes of conducting polymers, *Science and applications of conducting polymers*, 47.
- Bodkhe, S., Turcot, G., Gosselin, F. P. ve Therriault, D., 2017, One-Step Solvent Evaporation-Assisted 3D Printing of Piezoelectric PVDF Nanocomposite Structures, *ACS Appl Mater Interfaces*, 9 (24), 20833-20842.
- Bodkhe, S., Rajesh, P. S. M., Gosselin, F. P. ve Therriault, D., 2018, Simultaneous 3D Printing and Poling of PVDF and Its Nanocomposites, *ACS Applied Energy Materials*, 1 (6), 2474-2482.
- Broadhurst, M. ve Davis, G., 1984, Physical basis for piezoelectricity in PVDF, *Ferroelectrics*, 60 (1), 3-13.
- Chang, C., 2009, Direct-Write Piezoelectric Nanogenerator by Near-Field Electrospinning, *UC Berkeley*.
- Chang, C., Tran, V. H., Wang, J., Fuh, Y.-K., and Lin, L., 2010, Direct-write piezoelectric polymeric nanogenerator with high energy conversion efficiency., *American Chemical Society*, 10, 726-731.
- Charles, F., 2019, <https://sites.google.com/site/me10001website/piezoelectricity>: [24.06.2019].

- Choi, S.-B. ve Han, Y.-M., 2016, Piezoelectric actuators: control applications of smart materials, CRC Press, p.
- Curie, J. ve Curie, P., 1880, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Bulletin de minéralogie*, 3 (4), 90-93.
- El Achaby, M., Arrakhiz, F. Z., Vaudreuil, S., Essassi, E. M. ve Qaiss, A., 2012, Piezoelectric  $\beta$ -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide – PVDF nanocomposite films, *Applied Surface Science*, 258 (19), 7668-7677.
- Electrical4you, 2019, <https://www.electrical4u.com/ferroelectric-materials/>: [24.06.2019].
- Erdal, L., 2012, Türkiye’de yenilenebilir enerji yatırımları ve istihdam yaratma Potansiyeli, *Sosyal ve Beşeri Bilimler Dergisi*, 4 (1).
- Esterly, D. M., 2002, Manufacturing of Poly (vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties, *Virginia Tech*.
- Fan, P., Wang, L., Yang, J., Chen, F. ve Zhong, M., 2012, Graphene/poly(vinylidene fluoride) composites with high dielectric constant and low percolation threshold, *Nanotechnology*, 23 (36), 365702.
- FTIR, 2019, <https://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-research-spectrometers/vertex-series/vertex-70v/overview.html>,
- Fukada, E., 2006, Recent developments of polar piezoelectric polimers., *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 5, 1110-1119.
- Furukawa, T., Ishida, K. ve Fukada, E., 1979, Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics, *Journal of Applied Physics*, 50 (7), 4904-4912.
- Furukawa, T., 1989, Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers, *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 18 (3-4), 143-211.
- Gautschi, G., 2002, Piezoelectric sensors, In: *Piezoelectric Sensorics*, Eds: Springer, p. 73-91.
- Gomes, J., Serrado Nunes, J., Sencadas, V. ve Lanceros-Mendez, S., 2010, Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride), *Smart Materials and Structures*, 19 (6).
- Gotmare, S. W., Leontsev, S. O. ve Eitel, R. E., 2010, Thermal Degradation and Aging of High-Temperature Piezoelectric Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (7), 1965-1969.
- Gregorio, R. ve Ueno, E., 1999, Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride)(PVDF), *Journal of Materials Science*, 34 (18), 4489-4500.
- Group, B., 2019, Spontaneous high piezoelectricity in Poly (vinylidene fluoride) nanoribbons produced by iterative thermal size reduction technique Supporting Information.
- Han, P., Fan, J., Jing, M., Zhu, L., Shen, X. ve Pan, T., 2013, Effects of reduced graphene on crystallization behavior, thermal conductivity and tribological properties of poly(vinylidene fluoride), *Journal of Composite Materials*, 48 (6), 659-666.
- Harrison, J. S., Ounaies, Z., 2001, Piezoelectric Polimers, *NASA Langley Research Center Hampton*, 43, 211422.

- Heywang, W., Lubitz, K. ve Wersing, W., 2008, Piezoelectricity: evolution and future of a technology, Springer Science & Business Media, p.
- Hosseini, S. M. ve Yousefi, A. A., 2017, Piezoelectric sensor based on electrospun PVDF-MWCNT-Cloisite 30B hybrid nanocomposites, *Organic Electronics*, 50, 121-129.
- Inderherbergh, J., 1991, Polyvinylidene fluoride (PVDF) appearance, general properties and processing, *Ferroelectrics*, 115 (4), 295-302.
- Jean-Mistral, C., Basrour, S. ve Chaillout, J. J., 2010, Comparison of electroactive polymers for energy scavenging applications, *Smart Materials and Structures*, 19 (8).
- Jeong, Y. G., Baik, D. H., Jang, J. W., Min, B. G. ve Yoon, K. H., 2014, Preparation, structure and properties of poly(p-phenylene benzobisoxazole) composite fibers reinforced with graphene, *Macromolecular Research*, 22 (3), 279-286.
- Judovits, L., 2006, Thermal analysis of poly(vinylidene fluoride) film, *Thermochimica Acta*, 442 (1-2), 92-94.
- Kanik, M., Aktas, O., Sen, H. S., Durgun, E., & Bayindir, M. , 2014, Spontaneous high piezoelectricity in poly (vinylidene fluoride) nanoribbons produced by iterative thermal size reduction technique, *ACS nano*, 8 (9), 9311-9323.
- Kao, K. C., 2004, Dielectric phenomena in solids, Elsevier, p.
- Katoch, A., 2009, Structural and dielectric investigations of nano dispersed poly (vinylidene fluoride) (PVDF) composites, Doctoral Thesis, *Thapar University*.
- Kawai, H., 1969, The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride), *Japanese Journal of Applied Physics*, 8 (7), 975.
- Khanbareh, H., 2016, Expanding the functionality of piezo-particulate composites.
- Kim, H. J., Noor-A-Alam, M., Son, J. Y. ve Shin, Y.-H., 2014, Origin of piezoelectricity in monolayer halogenated graphene piezoelectrics, *Chemical Physics Letters*, 603, 62-66.
- Koç, E. ve Şenel, M. C., 2013, Dünyada ve Türkiye’de enerji durumu-genel değerlendirme, *Mühendis ve Makina*, 54 (639), 32-44.
- Konka, H. P., 2010, Characterization of composite piezoelectric materials for smart joint applications.
- Korkmaz, Z., 2015, Fabrication of flexible piezoelectric tactile sensor using mems techniques. , Master dissertation, *Hacettepe University*
- Lanceros-Mendez, S., Mano, J., Costa, A. ve Schmidt, V., 2001, FTIR and DSC studies of mechanically deformed  $\beta$ -PVDF films, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 40 (3-4), 517-527.
- Lanceros-Méndez, S., Mano, J. F., Costa, A. M. ve Schmidt, V. H., 2007, Ftir and Dsc Studies of Mechanically Deformed  $\beta$ -Pvdf Films, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 40 (3-4), 517-527.
- Larrondo, L. ve St. John Manley, R., 1981, Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19 (6), 909-920.
- Layek, R. K., Samanta, S., Chatterjee, D. P. ve Nandi, A. K., 2010, Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) -functionalized graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: Piezoelectric  $\beta$  polymorph formation, *Polymer*, 51 (24), 5846-5856.
- Lee, J. S., Kim, G. H., Hong, S. M., Choi, H. J. ve Seo, Y., 2009, Surface functionalization of a poly(vinylidene fluoride): effect on the adhesive and piezoelectric properties, *ACS Appl Mater Interfaces*, 1 (12), 2902-2908.

- Li, H., Tian, C. ve Deng, Z. D., 2014, Energy harvesting from low frequency applications using piezoelectric materials, *Applied physics reviews*, 1 (4), 041301.
- Li, X., Lu, S.-G., Chen, X.-Z., Gu, H., Qian, X.-s. ve Zhang, Q., 2013, Pyroelectric and electrocaloric materials, *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (1), 23-37.
- Linares, A. ve Acosta, J., 1995, Pyro-piezoelectrics polymers materials—I. Effect of addition of PVA and/or PMMA on overall crystallization kinetics of PVDF from isothermal and non-isothermal data, *European Polymer Journal*, 31 (7), 615-619.
- Liu, C., Hua, B., You, S., Bu, C., Yu, X., Yu, Z., Cheng, N., Cai, B., Liu, H. ve Li, S., 2015a, Self-amplified piezoelectric nanogenerator with enhanced output performance: The synergistic effect of micropatterned polymer film and interweaved silver nanowires, *Applied Physics Letters*, 106 (16), 163901.
- Liu, C., Hua, B., You, S., Bu, C., Yu, X., Yu, Z., Cheng, N., Cai, B., Liu, H., Li, S., Zhang, L., Wang, S., Liu, K., Zhang, N., Liu, W., Guo, S. ve Zhao, X.-Z., 2015b, Self-amplified piezoelectric nanogenerator with enhanced output performance: The synergistic effect of micropatterned polymer film and interweaved silver nanowires, *Applied Physics Letters*, 106 (16).
- Liu, Z., Pan, C., Lin, L. ve Lai, H., 2013, Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning, *Sensors and Actuators A: Physical*, 193, 13-24.
- Lopes, A. C., Gutiérrez, J. ve Barandiarán, J. M., 2018, Direct fabrication of a 3D-shape film of polyvinylidene fluoride (PVDF) in the piezoelectric  $\beta$ -phase for sensor and actuator applications, *European Polymer Journal*, 99, 111-116.
- Lovinger, A. J., 1982, Poly (vinylidene fluoride), In: *Developments in crystalline polymers—1*, Eds: Springer, p. 195-273.
- M. Raposo, Q. F., and P. a Ribeiro, 2007, *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, *Formatex*.
- Malysh, T. ve Erhart, J., 2005, Electric field applicability limits for PZT Ceramics, *Ferroelectrics*, 319 (1), 45-56.
- Mani, S., 2007, Surface characterization of polyvinylidene fluoride (pvdf) in its application as an actuator, *Texas A&M University*.
- Martins, P., Lopes, A. C. ve Lanceros-Mendez, S., 2014, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Progress in Polymer Science*, 39 (4), 683-706.
- Marutake, M., 1995, The days when piezoelectric PVDF was discovered, *Ferroelectrics*, 171 (1), 5-6.
- Mishra, S., Unnikrishnan, L., Nayak, S. K. ve Mohanty, S., 2019, Advances in piezoelectric polymer composites for energy harvesting applications: a systematic review, *Macromolecular Materials and Engineering*, 304 (1), 1800463.
- Moheimani, S. R. ve Fleming, A. J., 2006, *Piezoelectric transducers for vibration control and damping*, Springer Science & Business Media, p.
- Nasir, M., Matsumoto, H., Danno, T., Minagawa, M., Irisawa, T., Shioya, M. ve Tanioka, A., 2006, Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospray deposition, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (5), 779-786.
- Nasir, M., Matsumoto, H., Minagawa, M., Tanioka, A., Danno, T. ve Horibe, H., 2007, Formation of  $\beta$ -phase crystalline structure of PVDF nanofiber by electrospray

- deposition: Additive effect of ionic fluorinated surfactant, *Polymer journal*, 39 (7), 670.
- Nuffer, J. ve Bein, T., 2006, Application of piezoelectric materials in transportation industry, *Global symposium on innovative solutions for the advancement of the transport industry*.
- Ozaytekin, I., 2007a, Adhesive And Anticorrosive Polymeric Coatings Obtained From Polybenzazoles (PBI and PBO). , *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 2 (2).
- Ozaytekin, I., 2007b, Synthesis of poly(benzazole) derivatives and investigation of some physicochemical properties of them. , Doctoral dissertation, *Selcuk University*.
- Ozaytekin, I. ve Karataş, I., 2007, Synthesis and Properties of Poly(benzoxazole)s Prepared from Aromatic Dihydroxamoyl Chlorides, *High Performance Polymers*, 20 (6), 615-626.
- Pauliat, G., Mathey, P. ve Roosen, G., 1991, Influence of piezoelectricity on the photorefractive effect, *JOSA B*, 8 (9), 1942-1946.
- Prest, W. M. ve Luca, D. J., 1978, The formation of the  $\gamma$  phase from the  $\alpha$  and  $\beta$  polymorphs of polyvinylidene fluoride, *Journal of Applied Physics*, 49 (10), 5042-5047.
- Rao, S. S. ve Sunar, M., 1994, Piezoelectricity and its use in disturbance sensing and control of flexible structures: a survey, *Applied mechanics reviews*, 47 (4), 113-123.
- Salimi, A. ve Yousefi, A. A., 2003, Analysis Method, *Polymer Testing*, 22 (6), 699-704.
- Samadi, A., Hosseini, S. M. ve Mohseni, M., 2018, Investigation of the electromagnetic microwaves absorption and piezoelectric properties of electrospun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - GO/PVDF hybrid nanocomposites, *Organic Electronics*, 59, 149-155.
- Satapathy, S., Gupta, P. K., Pawar, S., & Varma, K. B. R. , 2008, Crystallization of Beta-phase Poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent and at suitable annealing condition., *arXiv preprint arXiv:0808.0419*.
- Schwartz, M., 2008, Smart materials, CRC press, p.
- SEM, 2019, <http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/7230/ZEISS/EVO--LS-10/>,
- Shahgaldi, S., Ghasemi, M., Wan Daud, W. R., Yaakob, Z., Sedighi, M., Alam, J. ve Ismail, A. F., 2014, Performance enhancement of microbial fuel cell by PVDF/Nafion nanofibre composite proton exchange membrane, *Fuel Processing Technology*, 124, 290-295.
- Silva, M. P., Costa, C. M., Sencadas, V., Paleo, A. J. ve Lanceros-Méndez, S., 2011, Degradation of the dielectric and piezoelectric response of  $\beta$ -poly(vinylidene fluoride) after temperature annealing, *Journal of Polymer Research*, 18 (6), 1451-1457.
- Singh, J., 2005, Smart electronic materials: fundamentals and applications, Cambridge University Press, p.
- Spanner, K. ve Koc, B., 2016, Piezoelectric motors, an overview, *Actuators*, 6.
- Taylor, G., Gagnepain, J., Meeker, T., Nakamura, T. ve Shuvalov, L., 1985, Piezoelectricity, 4 Gordon and Breach, *New York*.
- Teo, W. E. ve Ramakrishna, S., 2006, A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, *Nanotechnology*, 17 (14), R89.

- TGA-DSC, 2019, [https://www.mt.com/id/id/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse/TGA/TGA2\\_LF.html](https://www.mt.com/id/id/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TGA/TGA2_LF.html),
- Tressler, J. F., Alkoy, S. ve Newnham, R. E., 1998, Piezoelectric sensors and sensor materials, *Journal of electroceramics*, 2 (4), 257-272.
- Tsonos, C., Pandis, C., Soin, N., Sakellari, D., Myrovali, E., Kripotou, S., Kanapitsas, A. ve Siores, E., 2015, Multifunctional nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) reinforced by carbon nanotubes and magnetite nanoparticles, *Express Polymer Letters*, 9 (12), 1104-1118.
- Vinogradov, A. ve Holloway, F., 2000, Dynamic mechanical testing of the creep and relaxation properties of polyvinylidene fluoride, *Polymer Testing*, 19 (2), 131-142.
- Wang, Y. R., Zheng, J. M., Ren, G. Y., Zhang, P. H. ve Xu, C., 2011, A flexible piezoelectric force sensor based on PVDF fabrics, *Smart Materials and Structures*, 20 (4).
- West, P. E. a. P., 2010, Atomic Force Microscopy, Oxford University Press, p.
- Xin, Y., Qi, X., Tian, H., Guo, C., Li, X., Lin, J. ve Wang, C., 2016, Full-fiber piezoelectric sensor by straight PVDF/nanoclay nanofibers, *Materials Letters*, 164, 136-139.
- XRD, 2019, <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/single-crystal-x-ray-diffraction/d8-venture/overview.html>,
- Xu, H., Shanthi, G., Bharti, V., Zhang, Q. ve Ramotowski, T., 2000, Structural, Conformational, and Polarization Changes of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer Induced by High-Energy Electron Irradiation, *Macromolecules*, 33 (11), 4125-4131.
- Yang, X., Kong, X., Tan, S., Li, G., Ling, W. ve Zhou, E., 2000, Spatially-confined crystallization of poly (vinylidene fluoride), *Polymer international*, 49 (11), 1525-1528.
- Yaqoob, U., Uddin, A. S. M. I. ve Chung, G.-S., 2017, A novel tri-layer flexible piezoelectric nanogenerator based on surface- modified graphene and PVDF-BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites, *Applied Surface Science*, 405, 420-426.
- Yee, W. A., Kotaki, M., Liu, Y. ve Lu, X., 2007, Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly (vinylidene fluoride) fibers, *Polymer*, 48 (2), 512-521.
- Yi, K., Geng, D., Shang, C., He, Y. ve Yang, J., , 2015, The application of thermogravimetric analysis method in the determination of aramid fiber content in composite. 10th International Conference on Composite Science and Technology. Lisboa-Portugal: 1-6.
- Yi, S., Zhang, W., Gao, G., Xu, H. ve Xu, D., 2018, Structural design and properties of fine scale 2-2-2 PZT/epoxy piezoelectric composites for high frequency application, *Ceramics International*, 44 (9), 10940-10944.
- Yu, L. ve Cebe, P., 2009, Crystal polymorphism in electrospun composite nanofibers of poly(vinylidene fluoride) with nanoclay, *Polymer*, 50 (9), 2133-2141.
- Zhong, G., Zhang, L., Su, R., Wang, K., Fong, H. ve Zhu, L., 2011, Understanding polymorphism formation in electrospun fibers of immiscible poly (vinylidene fluoride) blends, *Polymer*, 52 (10), 2228-2237.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Rabia BARSTUĞAN  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : KDZ. EREĞLİ / 17.05.1992  
**Telefon** : 0531 672 21 90  
**Faks** :  
**E-Posta** : barstuganrabia@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	:			
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Selçuklu		Konya	2016
Yüksek Lisans	:			

### UZMANLIK ALANI

### YABANCI DİLLER

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

Barstugan, R., Barstugan, M., & Ozaytekin, I. (2019). PBO/graphene added  $\beta$ -PVDF piezoelectric composite nanofiber production. Composites Part B: Engineering, 158, 141-148.