



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



**ÇEŞİTLİ KATKI MADDELERİ İLE  
HAZIRLANAN PVDF KOMPOZİT  
NANOFİBERLER VE FİMLERİNİN  
PİEZOELEKTRİK TEPKİSİNİN  
KARŞILAŞTIRILMASI**

**Kamil OFLAZ**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ocak-2023**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Kamil OFLAZ tarafından hazırlanan “Çeşitli Katkı Maddeleri ile Hazırlanan PVDF Kompozit Nanofiberler ve Filmlerinin Piezoelektrik Tepkisinin Karşılaştırılması” adlı tez çalışması 26/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

.....

#### Danışman

Doç. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN

.....

#### Üye

Prof. Dr. Mahmut KUŞ

.....

#### Üye

Doç. Dr. Önder ALICI

.....

#### Üye

Doç. Dr. Farabi TEMEL

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 201116073 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **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.

Kamil OFLAZ

Tarih: 26.01.2023

# ÖZET

## DOKTORA TEZİ

### ÇEŞİTLİ KATKI MADDELERİ İLE HAZIRLANAN PVDF KOMPOZİT NANOFİBERLER VE FİMLERİNİN PİEZOELEKTRİK TEPKİSİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Kamil OFLAZ

Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İlçay ÖZAYTEKİN

2023, 87 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. İlçay ÖZAYTEKİN  
Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ  
Prof. Dr. Mahmut KUŞ  
Doç. Dr. Önder ALICI  
Doç. Dr. Farabi TEMEL

Bu tez çalışmasında, enerji hasadı ile kendi kendine güç üretebilen piezoelektrik özellikli PVDF fiber ve film malzemeler üretilmiştir. Grafen, BN ve SiO<sub>2</sub> katkı malzemeleri kullanarak üretilen malzemelerin piezoelektrik özelliklerinin geliştirilmesi, PVDF kristal yapısında yüksek  $\beta$  faz oranlarının elde edilmesi, daha yüksek elektrik üretimine, yani çıkış voltajı değerine sahip olması amaçlanmıştır. Fiber malzemelerin üretilmesinde elektro eğirme yöntemi kullanılmış ve hem elektro eğirme işlemindeki operasyonel parametreler hem de çözelti özelliklerini etkileyen parametreler birlikte değerlendirilmiştir. İğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe (İTM), çözeltinin akış hızı, polimer konsantrasyonu, çözücü çifti oranı (DMF/aseton), uygulanan voltaj değeri, katkı malzemesi seçimi ve kütlece katkı malzemesi oranı olmak üzere, toplam 7 parametre arasından  $\beta$  faz içeriğini anlamlı şekilde etkileyen parametreler belirlenmesi için deneysel tasarım metodu uygulanmıştır. 7 parametre ve 3 seviyede Taguchi yöntemi uygulanarak L27 (3<sup>7</sup>) ortogonal dizi seçilmiştir. Seçilen bu ortogonal dizi tasarımına göre varyans analizi (ANOVA) ve sinyal gürültü oranları (S/G) için ana etki grafiklerine göre optimizasyon çalışması yapılmıştır. Fiber üretiminde Taguchi yöntemine göre en etkili parametreler, ilk olarak uygulanan L27 (3<sup>7</sup>) ortogonal tasarımı ile polimer konsantrasyonu ve katkı malzemesi seçimi olarak belirlenmiştir. Anlamlı etkiye sahip oldukları belirlenen 2 parametre, 3 seviye olacak şekilde ikinci Taguchi L9 (3<sup>2</sup>) ortogonal dizi seçilmiş ve optimum koşullar iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe 17 cm, çözeltinin akış hızı 0.6 ml/sa, polimer konsantrasyonu kütlece %25, çözücü çifti oranı (DMF/aseton) 1.5, uygulanan voltaj değeri 21 kV, katkı malzemesi SiO<sub>2</sub> ve kütlece katkı malzemesi oranı 0.5 olacak şekilde belirlenmiştir. Doğrulama deneyleri yapılan ve %98 doğrulukla sonuçları örtüşen analiz neticesinde,  $\beta$  faz oranı en yüksek değerde olan optimum fiber malzeme üretilmiştir. Optimum koşullarda üretilen fiber mat (OPT-Fiber) ve referans numune olarak belirlenen aynı parametre ve seviyede üretilmiş ancak katkı malzemesi kullanılmamış fiber mat (SAF-Fiber) malzemelerin FT-IR, XRD, SEM, EDX, ve DSC analizleri gerçekleştirilmiş, dielektrik sabiti hesaplanmış ve çıkış voltajı değeri bir osiloskop yardımıyla ölçülmüştür. OPT-Fiber mat %99  $\beta$  faz içeriğine sahip olduğu FT-IR analizi ile belirlenirken, katkısız olan SAF-Fiber  $\beta$  faz içeriği yine FT-IR analizi ile %86 olarak belirlenmiştir. Osiloskop ile ölçülen çıkış voltajı değeri OPT-Fiber için 8.68 V olarak belirlenmiş ve SAF-Fiber'e göre üstün piezoelektrik performans sergilemiştir. Fiber malzemelerin deformasyona dayanıklılığının düşük olmasından dolayı ek olarak daha dayanıklı film malzemelerin üretimi amaçlanmıştır. Film malzemeler

döküm metodu kullanılarak üretilmiş ve üretimde polimer konsantrasyonu, katkı malzemesi seçimi, kütlece katkı malzemesi oranı ve sıcak pres süresi olmak üzere toplamda 4 farklı parametre tercih edilmiştir. Film üretimi tamamlandıktan sonra her bir malzemeye adım adım (step wise) yöntemi ile polarizasyonun sağlanması ve dipollerin yönlendirilmesi amacıyla 60 MV/m değerine kadar kutuplama işlemi uygulanmıştır. Parametreler arasından  $\beta$  faz içeriğini anlamlı şekilde etkileyen parametreler belirlenmesi için deneysel tasarım metodu uygulanmıştır. 4 parametre ve 3 seviyede Taguchi yöntemi uygulanarak L9 ( $3^4$ ) ortogonal dizi seçilmiştir. Seçilen bu ortogonal dizi tasarımına göre varyans analizi (ANOVA) ve sinyal gürültü oranları (S/G) için ana etki grafiklerine göre optimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimum koşullar polimer konsantrasyonu kütlece %15, katkı malzemesi BN, kütlece katkı malzemesi oranı 0.05 ve pres süresi 2 saat olacak şekilde belirlenmiştir. Doğrulama deneyleri yapılan ve %97.5 doğrulukla sonuçları örtüşen analiz neticesinde  $\beta$  fazı en yüksek optimum film malzeme üretilmiştir. Ek olarak uygulanan sıcak pres ve kutuplama işlemlerinin  $\beta$  faz oranına etkisi ayrıca incelenmiştir. Optimum koşullarda üretilen film malzemenin (OPT-Film) ve referans numune olarak belirlenen aynı parametre ve seviyede üretilmiş ancak katkı malzemesi kullanılmamış film malzemenin (SAF-Film) FT-IR, XRD ve DSC analizleri yapılmış, dielektrik sabiti hesaplanmış ve çıkış voltajı değeri bir osiloskop yardımıyla ölçülmüştür. OPT-Film %80  $\beta$  faz içeriğine sahip olduğu FT-IR analizi ile belirlenirken, katkısız olan SAF-Film  $\beta$  faz içeriği yine FT-IR analizi ile %68 olarak belirlenmiştir. Osiloskop ile ölçülen çıkış voltajı değeri OPT-Film için 6.48 V olarak belirlenmiş ve SAF-Fiber'e göre daha iyi performans göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Deneysel tasarım, elektro eğirme, enerji hasadı, ince film, kristal  $\beta$  fazı, nanofiber, PVDF, Taguchi metodu.

## ABSTRACT

### PhD THESIS

# COMPARISON OF THE PIEZOELECTRIC RESPONSE OF PVDF COMPOSITE NANOFIBERS AND THEIR FILMS PREPARED WITH VARIOUS ADDITIVES

**Kamil OFLAZ**

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

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

**2023, 87 Pages**

**Jury**

**Assoc. Prof. Dr. İlkey ÖZAYTEKİN**

**Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ**

**Prof. Dr. Mahmut KUŞ**

**Doç. Dr. Önder ALICI**

**Doç. Dr. Farabi TEMEL**

In this thesis, PVDF fiber and film materials with piezoelectric properties capable of self-power generation via energy harvesting were produced. The objective is to improve the piezoelectric properties of materials produced with graphene, BN, and SiO<sub>2</sub> by obtaining high  $\beta$  phase ratios in the PVDF crystal structure, resulting in increased electricity production, or a higher output voltage. Electrospinning was used to produce fiber materials, and both the operational parameters of the electrospinning process and the parameters influencing the solution properties were evaluated simultaneously. The seven parameters that have a significant effect on the  $\beta$  phase content are: tip-to-collector distance (TCD), solution flow rate, polymer concentration, solvent pair ratio (DMF/acetone), applied voltage value, additive material selection, and additive material weight ratio. The L27 (3<sup>7</sup>) orthogonal array is chosen by applying the Taguchi method to seven parameters and three levels, based on the experimental design method. According to this selected orthogonal array design, an optimization study was conducted using analysis of variance (ANOVA) and main effect graphs for signal-to-noise (S/N) ratios. L27 (3<sup>7</sup>) orthogonal design applied first, polymer concentration, and additive material selection were found to be the most effective fiber production parameters using the Taguchi method. The second Taguchi L9 (3<sup>2</sup>) orthogonal array was chosen as 2 parameters, 3 levels, which were determined to have a significant effect, and the optimal conditions were found as: the tip-to-collector distance 17 cm, the solution flow rate 0.6 ml/h, the polymer concentration 25% by weight, the solvent pair ratio (DMF/acetone) being 1.5, the applied voltage value being 21 kV, and the additive SiO<sub>2</sub> and additive material ratio being 0.5 by weight. As a result of the analysis, whose validation experiments were conducted and whose results matched with 98% accuracy, the optimal fiber material with the highest  $\beta$  phase was manufactured. FT-IR, XRD, SEM, EDX, and DSC analyses were performed on fiber mat produced under optimal conditions (OPT-Fiber) and fiber mat produced at the same parameter and level as the reference sample, but without additive material (SAF-Fiber). Output voltage values was measured using an oscilloscope. FT-IR analysis determined that the  $\beta$  phase content of OPT-Fiber mat was 99.9%, while FT-IR analysis determined that the  $\beta$  phase content of neat SAF-Fiber was 86.6%. Using an oscilloscope, the output voltage of OPT-Fiber was measured to be 8.68 V, demonstrating its superior piezoelectric performance in comparison to SAF-Fiber. Due to the low resistance of fiber materials to deformation, it is desired to produce more resilient film materials. Four production parameters,

including polymer concentration, additive material selection, weight additive ratio, and press time, were favored during the production of film materials using the solution casting method. In order to provide polarization and direct the dipoles, each material was subjected to a step-wise polarization method of up to 60 MV/m following the completion of film production. Using an experimental design, the parameters that significantly affect the  $\beta$  phase content were identified. Four parameters and three levels of the Taguchi method are used to select the L9 ( $3^4$ ) orthogonal array. According to this chosen orthogonal array design, an optimization study was conducted using analysis of variance (ANOVA) and the main effect graphs for signal-to-noise ratios (S/N). The optimal conditions were determined to be as: polymer concentration 15% by weight, additive material BN, a ratio of additives by weight of 0.05, and a pressing time 2 hours. As a result of the analysis, for which validation experiments were conducted and the results correlated with 97.5% accuracy, the optimal film material with the highest  $\beta$  phase was manufactured. FT-IR, XRD, and DSC analyses of the film material (OPT-Film) produced under optimal conditions and the film material (SAF-Film) produced at the same parameter and level as the reference sample but without additive material were performed, dielectric constant calculated and the output voltage values was measured using an oscilloscope. FT-IR analysis determined that the  $\beta$  phase content of OPT-Film was 80%, while the  $\beta$  phase content of SAF-Film was 68%. Using an oscilloscope, the output voltage of OPT-Film was measured to be 6.48 V, demonstrating higher performance over SAF-Fiber.

**Keywords:**  $\beta$  crystal phase, design of experiment, electrospinning, energy harvesting, nanofiber, PVDF, Taguchi method, thin film.

## ÖNSÖZ

Doktora çalışmasında çeşitli katkı maddeleri ile elektro eğirme ve döküm yöntemleri kullanılarak hazırlanan PVDF kompozit nanofiberler ve filmlerinin deneysel tasarım metodu yaklaşımı ile piezoelektrik tepkilerinin karşılaştırılması ve malzemelerin karakterizasyon çalışmaları, çeşitli analizler ile incelenmiştir.

Bu tez çalışması süresince benden değerli bilgilerini, tecrübelerini ve zamanlarını esirgemeyerek büyük ilgi ve samimiyetle bana destek olan kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. İlkey ÖZAYEKİN'e

Tez çalışmasının yönlendirilmesi ve geliştirilmesi hususunda yapmış oldukları değerli katkılarından dolayı tez izleme komitesindeki kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ ve Prof. Dr. Mahmut KUŞ'a

Finansal desteklerinden dolayı Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne

Bana hayatım boyunca her anlamda destek veren, beni büyütüp bu günlere gelmemde asıl pay sahibi olan, pek kıymetli babam Nuri OFLAZ'a ve annem Hatice Kübra OFLAZ'a

Son olarak, tez çalışma sürecinde her koşulda sevgisini, anlayışını ve desteğini eksik etmeyen, yol arkadaşım, dostum, sevgili eşim Dr. Zarina OFLAZ'a ve varlığıyla tüm zorlukları, yorgunlukları unutturana, gurur ve enerji kaynağıma, biricik evladım, canım oğlum Ömer Nuri OFLAZ'a sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Kamil OFLAZ  
KONYA-2023



# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>viii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Kapsam ve Amaç .....	2
1.2. Dielektrik Malzemeler .....	3
1.2.1. Dielektrik sabiti .....	5
1.2.2. Dielektrik kayıp .....	6
1.2.3. Curie sıcaklığı .....	6
1.3. Piezoelektrik Malzemeler .....	7
1.4. PVDF .....	8
1.5. Deneysel Tasarım Metodu .....	12
1.5.1. Taguchi deney tasarımı yöntemi .....	14
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>17</b>
2.1. Film Malzemeler Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	17
2.2. Fiber Matlar Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	24
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>31</b>
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	31
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	31
3.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi .....	31
3.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi .....	31
3.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi .....	32
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi .....	32
3.2.5. EDX .....	32
3.2.7. Osiloskop .....	33
3.2.8. Elektro Eğirme Cihazı .....	33
3.3. Piezoelektrik Özellikli Malzemelerin Hazırlanması .....	33
3.3.1. Elektro Eğirme Yöntemi ile Nanofiber Matların Hazırlanması .....	33
3.3.2. Döküm Yöntemi ile Film Malzemelerin Hazırlanması .....	39
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA</b> .....	<b>43</b>
4.1. Fiber Malzemeler .....	43
4.1.1. Taguchi Deneysel Tasarımı ile Optimizasyon Bulguları .....	43
4.1.2. Optimum PVDF nanofiber mat karakterizasyonu .....	51
4.1.3. Dielektrik ve Çıkış Voltajı Elektrik Üretiminin Performansı .....	59

4.2. Film Malzemeler.....	61
4.2.1. Taguchi Deneysel Tasarımı ile Optimizasyon Bulguları.....	61
4.2.2. Optimum PVDF film malzemenin karakterizasyonu .....	65
4.2.3. Dielektrik ve Çıkış Voltajı Elektrik Üretiminin Performansı.....	73
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>75</b>
5.1 Sonuçlar .....	75
5.2 Öneriler .....	79
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>80</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$\alpha$  : alfa  
 $\beta$  : beta  
 $\gamma$  : gama  
(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-) : Vinilflorür  
BaTiO<sub>3</sub> : Baryum Titanat  
Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub> : Sodyum bizmut titanat  
BN : Bor nitrür  
GeO<sub>2</sub> : Germanyum (IV) oksit  
KNbO<sub>3</sub> : Potasyum niyobat  
LiCl : Lityum Klorür  
NaTaO<sub>3</sub> : Sodyum tantalat  
Pb : Kurşun  
SiO<sub>2</sub> : Silisyum dioksit (Kuars)  
T<sub>c</sub> : Curie sıcaklığı  
ZnO : Çinko Oksit

### Kısaltmalar

ANOVA : Varyans analizi  
CNT : Karbon nanotüp  
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetre  
DMAC : Dimetilasetamid  
DMF : Dimetilformamid  
EDX : Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi  
F-test : Fisher testi  
FT-IR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi  
GO : Grafen oksit  
MWCNT : Çok duvarlı karbon nanotüp  
PANI : Polianilin  
PBO : Poli-p-fenilen benzobisoksazol  
PVDF : Poliviniliden florür  
PVDF-TrFE : Poliviniliden florür-trifloroetilen  
PZT : Kurşun Zirkonat Titanat  
R-kare : Belirleme katsayısı, regresyon analizinde elde edilen denklemin bağımlı değişkeni ölçme gücü.  
rGO : İndirgenmiş grafen oksit  
RJ : Ryan-Joiner testi  
SEM : Taramalı elektron mikroskobu  
S/G : Sinyal gürültü oranı  
TBAC : Tetrabutylamonyum klorür  
WAXD : Geniş açılı X-ışını kırınımı  
XRD : X-ışını kırınımı

## 1. GİRİŞ

Günümüzde enerji talebi dünya nüfusunun artması, artan üretim ve sanayileşmenin getirdiği artan enerji gereksinimi ile her geçen gün artmaktadır. İnsan yaşamının sürdürülebilmesi, yaşam kalitesinin artırılması ve fosil yakıtların zaman içerisinde son bulacak olmasının yanı sıra enerji temini ve kullanımında çevresel tehdit, iklim değişikliği gibi beraberinde getirdiği sorunlar nedeniyle, küresel ölçekte enerjinin daha tasarruflu, daha ekonomik ve daha çevreci olarak temin edilmesi konusu daha da büyük önem kazanmıştır. Bu hususta çevreci ve temiz enerji, güvenli enerji ve enerji çeşitliliği politikaları üzerinde durulmaktadır. Sürekli artan enerji ihtiyacının doğal kaynaklar ile karşılanmasının yetersiz kalacağı ve enerji üretimi ile tüketimi arasındaki farkın daha da açıldığını düşünürsek, teknolojinin ve kaynakların verimli kullanılması ile artan bu enerji ihtiyacının karşılanması hedeflenmektedir.

Artan bu enerji talebini karşılamak için, çevreden enerji hasat edebilen ve kendi kendine çalışabilen bir sistem kurmak çok cazip bir seçim olacaktır. Yenilenebilir enerji kaynakları bu kapsamda teknolojinin de gelişmesiyle ön plana çıkmaktadır. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve yaygınlaşması bu enerji talebine hem ekonomik hem de çevreci şekilde cevap vermekte olup alternatif enerji kaynağı olarak önemli bir yere sahiptir.

Bu sistemler arasında, teknolojik açıdan geliştirilerek daha verimli hale getirilmeye odaklanılan ve halen üzerinde çalışmaların devam ettiği bir akıllı malzeme sınıfı olan piezoelektrik malzemeler de öne çıkmaktadır. Ortamda meydana gelen değişikliği algılayabilen ve bu değişikliklere karşı davranış sergileyen akıllı malzemeler sınıfındaki piezoelektrik malzemeler, titreşim veya mekanik enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürdükleri için sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak büyük öneme sahiptir. Teknolojinin de gelişmesi ile güç tüketimi elektronik cihazlarda önemli ölçüde azalmış ve enerji hasadı ile kendi kendine enerji üretebilen cihazlar, düşük güç tüketimli sistemleri destekleyebilecek duruma gelmiştir. Kendi enerji ihtiyacını karşılayabilen sistemlere olan talebin giderek arttığı değerlendirildiğine, enerji hasadında ön plana çıkan piezoelektrik özellikli sistemlerinin yaygınlaşması ile doğrudan elektrik kaynağına bağlı ya da batarya kullanılan cihazlarda birincil enerji kaynağı olarak kullanımı ile ilgili araştırmalar giderek artmakta ve piezoelektrik özellikli malzemelerin temiz enerji kaynaklarına iyi bir alternatif oluşunu göstermektedir.

## 1.1. Kapsam ve Amaç

Bu tez çalışmasında üstün piezoelektrik özellik gösteren ve bu alanda sıklıkla tercih edilen poli(viniliden florür-ko-hekzafloropropilen) (PVDF) kullanarak farklı yöntemler ve proses şartlarında, katkı malzemeleri kullanarak piezoelektrik özelliğini ve dolayısıyla elektrik üretim kapasitelerini artırmaya yönelik çalışmaların yapılması amaçlanmıştır. Elektronik teknolojisi (sensörler) (Elnabawy ve ark., 2021; Yuan ve ark., 2021), biyomedikal (Mokhtari ve ark., 2021), enerji hasadı (Rocha ve ark., 2009; Vatanserver ve ark., 2011; Chamankar ve ark., 2020) vb. gibi alanlarda kullanılan bu polimer, proses koşullarına bağlı olarak  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ ,  $\gamma$  ve  $\epsilon$  olmak üzere beş farklı kristal fazdan oluşmaktadır (Barstugan ve ark., 2019). Kristal fazlar arasında,  $\beta$  fazı paralel dipolar moment ve üstün piezoelektrik etkisi nedeniyle öne çıkmaktadır (Jahan ve ark., 2017). Yüksek piezoelektrik performansı için PVDF polimerinde yüksek  $\beta$  faz içeriği gerekliliğini beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, PVDF'nin  $\beta$  faz içeriğinin artırmak ve bu kapsamda çalışmalar yapmak, üretilecek malzemenin piezoelektrik özelliklerini iyileştirmek için kritik ön koşullardan biridir.

PVDF, çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak çeşitli kristal formlarda üretilebilir ve kristal formlar, germe (Li ve ark., 2014), yüksek elektrik alanı polarizasyonu (Liu ve ark., 2016), epitaksiyel büyüme (Vu ve ark., 2021), tavlama (Satthiyaraju ve Ramesh, 2019) ve yavaş soğutma (Chen ve ark., 2019) vb. gibi fiziksel ve kimyasal işlemlerle birbirine de dönüştürülebilir. Çalışmada elektro eğirme ve döküm yöntemleri olmak üzere iki farklı üretim yöntemi kullanılmıştır. Elektro eğirme yönteminde çözelti yüksek voltaj uygulaması ile iğne ucundaki yüzey gerilimini aşarak Taylor konisi oluşturur ve bir sıvı jeti, fiber halinde toplayıcı plaka üzerinde birikir. Bu işlemler sırasında yüksek elektrik alan polarizasyonu ve germe işlemleri oluşur ve ilave işlem gerekmeksizin yüksek  $\beta$  faz içeriğine sahip piezoelektrik malzemenin üretilmesi sağlanmış olur. Döküm yönteminde ise film halinde elde edilmiş malzemeye germe, çekme, kutuplama ve ısıl işlem gibi ilave işlemler yapılarak yüksek  $\beta$  faz oranına sahip malzemenin üretilmesi hedeflenir.

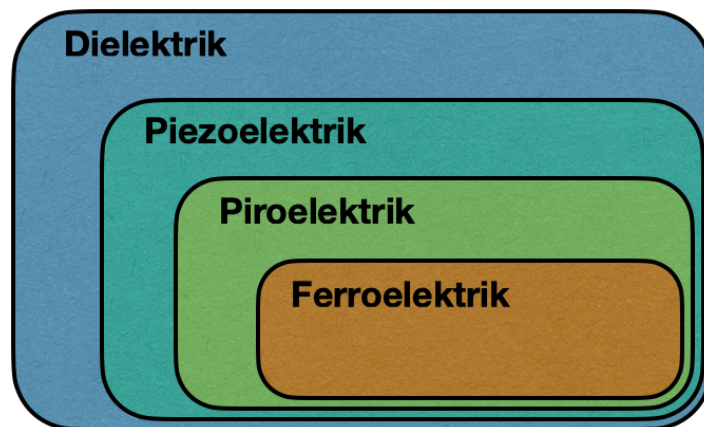
Çalışmada katkı olarak kullanılan Gr, BN, SiO<sub>2</sub> maddelerinin ve üretim yöntemlerine ait koşullarının, PVDF fiber ve film malzemelerinde  $\beta$  faz oluşumu üzerindeki etkisini belirlemek amaçlanmıştır.  $\beta$  faz oranını etkileyen çok sayıda olası parametre nedeniyle, deneysel tasarım metodlarından Taguchi istatistiksel analiz yöntemi kullanılmıştır. Taguchi deney tasarımı ile birden çok faktörün,  $\beta$  faz oranı ve piezoelektrik özellik üzerindeki etkileri ve etki dereceleri araştırılmıştır. Sonuç olarak her bir faktör

için optimal seviyeler belirlenmiş ve yüksek  $\beta$  faz içeriğine sahip PVDF fiber ve film malzemeler elde edilerek gerekli analizler ile karakterizasyonları yapılmıştır.

Kapsam ve amaç başlığı altında bahsedilenler doğrultusunda; dielektrik malzemeler, piezoelektrik malzemeler, PVDF ve deneysel tasarım metodu başlıkları ve alt başlıkları oluşturularak incelenmiştir.

## 1.2. Dielektrik Malzemeler

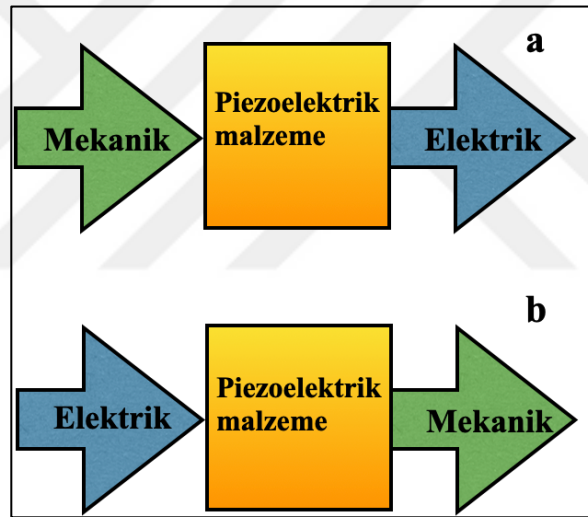
Dielektrik malzemeler olarak da bilinen yalıtkan malzemeler, elektrik akımını taşımak için yeterli sayıda serbest elektron içermezler, bu nedenle elektriksel olarak yalıtkandırlar. Elektrik taşımamalarına rağmen, dielektrik malzemeler yine de bir elektrik alanı mevcut olduğunda etkilenir. Dielektrik malzeme, dış elektrik alana maruz kaldığında kendi içinde elektriksel polarizasyon meydana gelir ve bu polarizasyon sonucunda dielektrik malzeme yüzeyinde yük birikimi gerçekleşir. Bir elektrik alanı, sıcaklık veya basınç uygulandığında nasıl tepki verdiklerine göre bu malzemeler piezoelektrik, piroelektrik veya ferroelektrik olarak sınıflandırılırlar (Pourghaffari, 2020). Şekil 1.1’de verilen dielektrik malzemeler ve alt kategorilerine ait görsel incelenirse, bir dielektrik malzeme için o malzemenin piezoelektrik özellik sergileyeceği söylenemez, öte yandan piezoelektrik özellik sergileyen malzemenin dielektrik bir malzeme olduğu söylenebilir. Benzer şekilde, piroelektrik olan bir malzeme de piezoelektrik özelliğe sahip olan bir maddedir ancak her piezoelektrik özelliğe sahip malzeme piroelektrik olarak sınıflandırılmaz.



Şekil 1.1. Dielektrik malzemeler sınıflandırılması.

İlk kez 1880'de Pierre ve Jacques Curie tarafından kuvars kristalinde gözlemledikleri ve Yunanca basınç kelimesinden gelen piezoelektrik etki adını verdikleri

bu özelliğe sahip piezoelektrik malzemeler, basınç veya stres uygulayarak dış gerilmeye maruz kaldığında, şekil deformasyonu sonucunda kutuplanması değişerek kristaldeki elektrik dipolleri, kristalin zıt yüzlerinde pozitif ve negatif yükler geliştirerek, kristal boyunca bir elektriksel potansiyel fark yaratır. Uygulanan fiziksel dış mekanik kuvvet ile polarizasyona uğramaya eğilim gösteren ve bu sayede malzeme kesitinde elektrik alan oluşan bu etkiye piezoelektrik etki denilmektedir. Merkezsel simetrik olmayan kristaller sınıfına ait dielektrik malzeme olan piezoelektrik malzemeler harici bir elektrik alanına maruz kaldıklarında, anyonların ve katyonların hareketinde asimetrisi olacak ve bu da önemli bir kristal deformasyonuna neden olacaktır. Uygulanan alanın polaritesine bağlı olarak piezoelektrik malzemede mekanik deformasyon oluşur, yani genişleme ya da sıkışma (büyüme ve küçülme) görülür. Bu etkiye ise ters piezoelektrik etki denilmektedir. Şekil 1.2’de piezoelektrik etki ve ters piezoelektrik etkiye ait grafik verilmiştir.



Şekil 1.2. a) Piezoelektrik etki b) Ters piezoelektrik etki.

Piezoelektrik malzemeler kendiliğinden polarizasyon sergiler, ancak bu polarizasyon malzemeye dışarıdan elektrik alan uygulanarak yeniden yönlendirilemez. Bu malzemelerdeki yüzey yükleri, çevrelerindeki serbest yüklerle dengelendiğinden, bu tür malzemelerde kendiliğinden polarizasyon gözlenemez. Ancak, malzeme ısıtıldığında sıcaklık değişimi polarizasyona neden olur ve bu sayede malzemenin uçları arasında bir potansiyel fark oluşur. Piezoelektrik malzemeler ile çok küçük sıcaklık değişimleri algılanabildiğinden, sıcaklık ve kızıl ötesi radyasyon değişimlerini ölçmek için sensör olarak kullanılabilir (Vijaya, 2012).

Ferroelektrik malzemeler hem piroelektrik hem de piezoelektrik malzemelerin alt sınıflarıdır. Sonuç olarak, ferroelektrik malzemeler hem piezoelektrik hem de piroelektrik özelliklere sahiptir. Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) olarak bilinen belirli bir sıcaklığın altında, ferroelektrik malzemeler harici bir elektrik alan olmaksızın kendiliğinden polarizasyona sahiptirler. Bununla birlikte, bu polarizasyon özelliği, yeterince güçlü bir dış elektrik alanının etkisi altında değişebilme özelliğine sahiptirler. Ferroelektrik malzemeler, polar piezoelektrik malzemeler (örneğin kutuplanmış PVDF, PVDF-TrFE ve PZT gibi) kategorisine ait olduğundan, tüm ferroelektrik malzemeler piezoelektrik özellik sergiler (Badali, 2015).

### 1.2.1. Dielektrik sabiti

Bir maddenin dielektrik sabiti, onun elektrik yükünü tutma veya elektrik alanını polarize etme kapasitesinin ölçüsüdür. A alanı ve aralarında d mesafesi olan iki paralel iletken plaka, vakum ortamında bir voltaj kaynağına bağlanarak devre tamamlandığında elektrik akımı anlık olarak yükselir, ancak daha sonra hızla sıfıra döner. İletken plakalar arasında vakum ortamı olmadığında ve yerine dielektrik malzeme yerleştirildiğinde, voltaj kaynağına bağlanarak devre tamamlandığında plakalarda elektrik yükü depolandığı görülecektir. Farklı voltaj ve dielektrik malzemelerin yük depolaması ve kapasitansı arasındaki doğrusal ilişki eşitlik (1.1) ile ifade edilmektedir (Erdağ, 2010).

$$Q = C \cdot V \quad (1.1)$$

Burada Q, birimi coulomb olup depolanmış yükü C, birimi Farad olup kapasitansı V ise birimi volt olup uygulanan voltajı temsil etmektedir. Vakum ortamında kapasitans hesabı eşitlik 1.2 ve dielektrik malzeme olduğu durumda ise kapasitans hesabı eşitlik 1.3 ile ifade edilmektedir.

$$C = \epsilon_0 A/d \quad (1.2)$$

$$C = \epsilon A/d \quad (1.3)$$

Burada A, plaka alanını d, plakalar arası mesafeyi  $\epsilon_0$  vakum geçirgenliğine ait sabiti ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m) ve  $\epsilon$  ise dielektrik ortamın geçirgenliğini temsil etmektedir. “K” ile belirtilen dielektrik sabiti, plakalar arasındaki vakum ortamının ve dielektrik malzemenin yük



depolama veya polarize olabilme kapasitesini temsil etmekte olup, eşitlik 1.4'te belirtildiği üzere dielektrik malzemenin elektrik geçirgenliğinin ( $\epsilon$ ), vakum ortamının elektrik geçirgenliğine ( $\epsilon_0$ ) oranıdır (Erdağ, 2010).

$$K = \epsilon / \epsilon_0 \quad (1.4)$$

### 1.2.2. Dielektrik kayıp

Dielektrik kayıp faktörü, bir elektromanyetik dalga bir ortamdan geçerken o ortam tarafından emilen enerjinin bir ölçüsüdür. İdeal durumda, kayıplar sıfırdır ve dielektrik kayıp faktörü, şarj akımının (uygulanan gerilime göre  $90^\circ$  faz dışı), uygulanan gerilimle fazdaki kayıp akıma oranıyla verilir. Dielektrik kaybı, değişen bir elektrik alanında bir dielektrik malzemeyi ısıtmaya giden enerji kaybını ifade eder. Esas olarak dielektrik malzemeye ve frekansa bağlı olma eğilimindedir. Dielektrik kaybı, genellikle tan delta ( $\tan \delta$ ) olarak da adlandırılan teğet kaybı kullanılarak ölçülür.  $\tan \delta$  değeri ne kadar yüksekse, dielektrik kaybın da o kadar fazla olması muhtemeldir. Dielektrik kaybı, daha yüksek dielektrik sabitlerine sahip malzemelerde daha yüksek olma eğilimindedir ve bu durum yüksek dielektrik malzemelerin uygulamalarda kullanımını dezavantajlı kılmaktadır (Musikant, 2003).

### 1.2.3. Curie sıcaklığı

Her bir malzeme için farklı olan Curie sıcaklığı, kristalin bir fazdan başka bir faza geçiş yaptığı sıcaklık olarak tanımlanabilir. Örneğin; Curie sıcaklığı altında bir sıcaklıkta ferromanyetik malzeme doğal bir mıknatıslanma özelliğine sahipken, Curie sıcaklığı üzerinde bir sıcaklıkta, bu malzeme paramanyetik hale gelerek mıknatıslanma özelliğini kaybetmektedir. Piezoelektrik veya ferroelektrik malzemeler için de kritik öneme sahip olan Curie sıcaklığı, kendiliğinden olan polarizasyon özelliğini bu sıcaklık üzerine çıkıldığında kaybetmektedir. Bir ferroelektrik malzemenin faz geçişleri, malzemenin dielektrik, elastik, termal gibi özellikleri üzerinde önemli değişikliklerle sebep olur. Bir malzemedeki faz geçişine neden olan Curie sıcaklığı aynı zamanda malzemenin kristal yapısında da değişikliklere neden olur. Bir başka örnek verilecek olursa; dielektrik geçirgenliği Curie sıcaklığına kadar üssel olarak artan bir malzemenin, Curie sıcaklığında dielektrik geçirgenliği maksimum değerine ulaşır. Sıcaklık yükselmeye devam ettikçe malzeme ferroelektrik durumdan paraelektrik duruma geçer. Malzemenin kristal yapısı başlangıçta tetragonal (dikdörtgen prizma) iken, Curie sıcaklığına ulaştıktan sonra kübik

yapıya dönüşür. Merkezi simetriye sahip olan tetragonal yapı kendiliğinden polarizasyona sahip olabilirken, kübik yapı, merkezi simetriye sahip olmadığı için kendiliğinden polarizasyona sahip olamaz. Dolayısıyla malzeme, Curie sıcaklığına kadar ferroelektrik özelliklere sahipken, Curie sıcaklığından sonra bu özellikler ya kaybolur ya da kısmen bulunur (Çiçek, 2011).

### 1.3. Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrik kristal olan kuvars, 1880'de Pierre ve Jacques Curie tarafından keşfedildiğinden beri çok sayıda başka piezoelektrik malzeme bulunmuş olmasına rağmen, kuvars bugün hala kendi sınıfının en önemli malzemeleri arasındadır. Doğal kristal olan kuvarsa alternatif olarak sentetik kuvars, piezoelektrik malzemelere olan ihtiyacın büyük kısmını karşılamaktadır. Kuvars, rochelle tuzu, turmalin ve diğer kristal yapıdaki sentetik piezoelektrik malzemeler, kararlı yapıda oldukları için sensör ve algılayıcı olarak kullanılabilirlerdir.

Piezoelektrik malzemeler için malzeme biliminin gelişmesi ve baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) ve kurşun zirkonat titanat (PZT) gibi üstün elektriksel ve mekanik özelliklere sahip sentetik piezoelektrik malzemelerin keşfi sonucunda, piezoelektrik cihazlar alanında önemli adımlar atılmıştır. Sentetik kuvars gibi piezoelektrik bileşenlere olan ihtiyacı büyük ölçüde karşılayan kristal malzemelere ek olarak seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler de mevcut olup çalışma ortamı, amaca yönelik uygulama alanı ve kullanılacak cihaz seçimine göre tercih edilebilmektedir. Kuvars ve Rochelle tuzu gibi tek kristaller,  $BaTiO_3$  ve PZT gibi seramikler, poliviniliden florür (PVDF) polimerleri piezoelektrik davranış sergileyebilmektedir (Akgün, 2018).

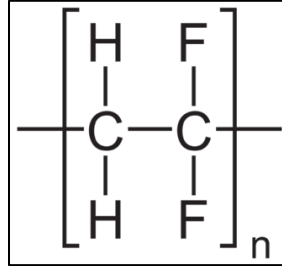
1940'larda, çok yüksek dielektrik katsayısına sahip olduğu keşfedilen  $BaTiO_3$ 'ün ferroelektrik özellik sergilediği ve yüksek elektrik alanı ile polarizasyonu sonucu piezoelektrik etkiye sahip olduğu görüldü. Piezoelektrik seramik malzemeler fiziksel, kimyasal, mekanik ve piezoelektrik özellikleri bakımından doğal piezoelektrik malzemelere göre üstündür ve ayrıca kimyasal olarak daha kararlıdır. Ayrıca, neme ve atmosfer koşullarına karşı dayanıklı olmaları, üretim kolaylıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle özel uygulamalara kolayca uyarlanabilirler. Seramik piezoelektrik malzemeler, bileşen metal oksitlerin ince tozlarının belirli oranlarda karıştırılmasından sonra homojen bir toz oluşturmak için ısıtılır. Tozun organik bir bağlayıcı ile karıştırılması ve belirli bir sıcaklıkta yeniden sinterlenmesi ile istenen formdaki piezoelektrik seramik malzemeler elde edilir. En yaygın kullanılan piezoelektrik seramik malzeme olan PZT'nin Curie

sıcaklığının yüksek olması malzemenin çeşitli alanlarda kullanımında avantaj sağlamaktadır. Ayrıca malzemeye yapılacak uygun katkılar ile Curie sıcaklığı artırılabilirdiği gibi, malzeme dayanımı ve duyarlılığı da geliştirilebilmektedir (Bayramoğlu, 2020).

Seramik malzemelerin üretiminin zorluğu, bazı seramik malzeme içeriğinde kurşun kullanımının zamanla tercih edilmemesi ve kırılma yapıya sahip olmalarından dolayı polimer malzemelere verilen önem ve talep artmıştır. Mekanik dayanım, üretim kolaylığı, esneklik, düşük akustik empedans gibi avantajlarının yanı sıra polimer piezoelektrik malzemelerin polarizasyon için yüksek elektrik alan gereksinimi, bu malzemeler için bir dezavantaj olarak görülmektedir. Piezoelektrik polimerlerin büyük çoğunluğu florokarbonlara dayalıdır. PVDF, bu polimerler arasında piezoelektrik özelliği ilk keşfedilen ve kapsamlı bir şekilde araştırılarak üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı polimerdir. PVDF, kristallerinin %50 ila %70'ini oluşturan  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları ile yüksek oranda kristalli bir yapıya sahiptir. Piezoelektrik etki, polimerin moleküler polar dipollerinin aynı yönde hizalanmasıyla üretilir. Florür, karbondan daha elektronegatif olduğu için PVDF piezoelektrik bir malzemeye dönüştürülebilir. Florür atomları, karbon atomlarının elektronlarını çeker ve elektrik alanı polarize edildiğinde, piezoelektrik etkinin arttığı görülür (Kurt, 2010).

#### 1.4. PVDF

Vinilflorür (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-) bileşiğinin polimerizasyonu ile üretilen termoplastik floropolimer bir malzeme olan PVDF amorf yapılı, yarı kristalli bir polimerdir (Şekil 1.3). PVDF'nin diğer polimerlerden daha iyi bir piezoelektrik özellik sergilediği ve ferroelektrik özellikleri, onu diğer piezoelektrik polimerlerden üstün kıldığı bilinmektedir. Piezoelektrik özelliklerine ek olarak PVDF, kimyasal kararlılığı, organik çözücülere karşı direnci ve diğer polimerlerden daha yüksek elastik modülü nedeniyle değerli bir polimerdir. Yüksek kimyasal direnç, radyasyona karşı kararlı yapıya sahip olması, yüksek sertlik ve deformasyon direnci, düşük camsı geçiş sıcaklığı, geniş işleme sıcaklığına sahip olması, toksik yapıya sahip olmaması, kimyasal olarak inert olması, aşınmaya ve yaşlanmaya karşı dirençli olması, ısınma ve yanmaya karşı yüksek dirence sahip olması ve yüksek Curie sıcaklığı PVDF'nin avantajları arasındadır (Barstuğan, 2019).



Şekil 1.3. PVDF kimyasal formülü.

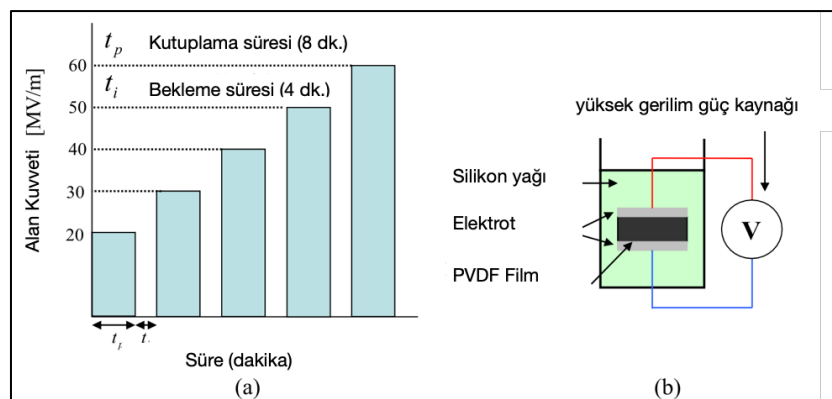
$\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  kristal yapıları içeren yarı kristal polimer PVDF zincirinde, dipoller olarak bilinen pozitif ve negatif yüklerin yönleri, polimer kristal yapısına bağlıdır ve bu dipollerin yönleri PVDF'nin piezoelektrik özelliği gösteren kristal yapısını belirler. Kimyasal olarak en kararlı olan PVDF fazı  $\alpha$  olarak adlandırılır. PVDF'nin  $\alpha$  fazı, sarmal ve düzlemsel bir zikzak bağlantıyla sonuçlanan trans-gauche-trans-gauche (TG TG) üretiminden oluşur. Bu durumda, G veya TG serisi basit bir sarmal formu tasvir eder. En kararlı yapı olan  $\alpha$  fazı, birim hücre merkezi simetrik olduğundan piezoelektrik özellik göstermez. PVDF'nin bir sensör veya aktüatör olarak kullanılması, yani piezoelektrik özellik göstermesi için, monomerinin güçlü bir dipol momentine sahip olması gerekir. PVDF'nin  $\beta$  fazı, düzlemsel bir konformasyona (TTTT) sahip yapısı ile karakterize edilir. T, karbon iskeleti ile aynı düzlemde kalan bir trans bağımlı belirtir. Bu konfigürasyonla,  $\beta$  fazı artan moleküller arası çekim sergiler. Ek olarak, polimerin yüksek piezoelektrik özelliğe sahip olması, bu kristal yapının dipolar hizalanmasının bir sonucudur (Barstuğan, 2019). Şekil 1.4'te PVDF'nin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları için zincir konformasyonunun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.4. PVDF'nin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları için zincir konformasyonunun şematik gösterimi (Martins ve ark., 2014).

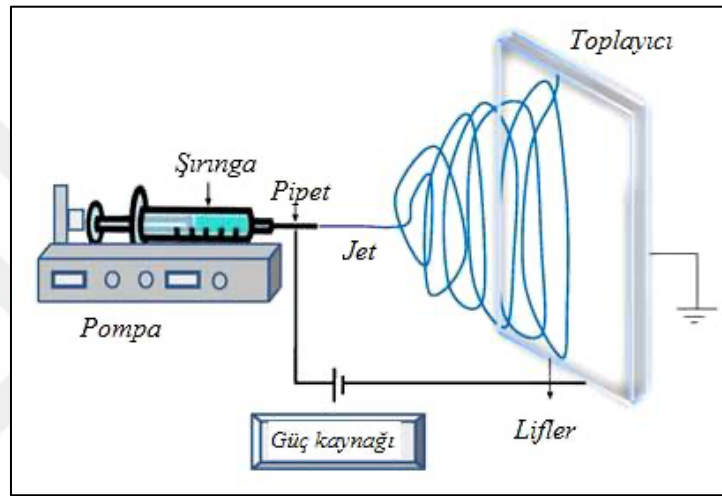
$\beta$  fazındaki hidrojen ve flor atomları oldukça polarizedir.  $\beta$  fazındaki all-trans yapıları, hidrojen ve flor atomlarının yüklerini aynı yönde hizalayarak birim hücrenin net polarizasyonuna neden olur. Karbon zinciri boyunca dipoller, kristal içindeki kendi kendini maksimize eden polarize birim hücrelerle aynı yönde polarize edilir. Karbon zincirinin tamamı-trans konformasyonunun oluşturduğu güçlü kutuplar ve kristalin birim hücre içindeki zincirlerin paralel düzenlenmesi, PVDF'nin  $\beta$  fazı yapısına net bir yük kazandırır. Ek olarak,  $\beta$  formundaki dipoller hücreler arasında rastgele düzenlenmiş olduğundan, net yükün sıfır olduğu açıktır. Bununla birlikte, bu malzemeye güçlü bir elektrik potansiyeli verildiğinde, dipoller yön değiştirerek net bir pozitif yük üretmektedir (Esterly, 2002; Badali, 2015; Barstuğan, 2019).

PVDF'nin piezoelektrik özellik sergilemesi için  $\beta$  faz içeriğinin yüksek olması gerekir. Kristal faz dönüşümü, yani  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına geçişi sağlamak için mekanik gerdirme, yüksek basınç, elektrik alan uygulaması veya katkı maddelerinin kullanımı gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. Bu yöntemlerden en çok tercih edilenler arasında elektrik alanı uygulaması, PVDF'nin gerilmesi ve katkı maddelerinin eklenmesi yer alır. Gerdirme yöntemi kullanıldığında, polimer zincirleri uygulanan gerilim yönünde hizalanarak  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına geçişin gerçekleşmesi sağlanır. Başka bir yol olan harici bir elektrik alanın uygulanmasını içeren polarizasyon sürecinde, rastgele olan dipol momentleri belirli bir yöne yönlendirilir ve bu durumda  $\beta$  faz geçişine neden olur. Kutuplama ile  $\beta$  fazına dönüşümü sağlamak için çeşitli polarizasyon teknikleri kullanılabilir. Tercih edilen alt yöntemler arasında doğrudan polarizasyon, adım adım polarizasyon (Şekil 1.5) ve korona polarizasyon yer alır. Diğer bir teknik ise, üretim sırasında malzemenin bir manyetik alan ile polarizasyonuna izin veren elektro eğirme yöntemidir (Esterly, 2002; Badali, 2015; Barstuğan, 2019).



**Şekil 1.5.** Adım adım kutuplama tekniği a) adım adım uygulama grafiksel görüntüsü b) kutuplama işlemi için şematik kurulum (Ning ve ark., 2013).

Elektrik alan kuvveti yardımıyla nanofiber üretiminin gerçekleştirildiği elektro eğirme, nanofiber üretim yöntemleri arasında en avantajlı, etkin, kolay uygulanabilen, ucuz ve hızlı bir yöntemdir. Sistem en basit şekliyle; enjektör yardımıyla sağlanan çözelti besleme ünitesi, toplayıcı ve güç kaynağından oluşmaktadır. Enjektör ucundaki iğne, güç kaynağı ile beslenerek elektriksel fark yaratılır ve topraklanmış toplayıcı üzerine çözeltinin belirli voltaj ve mesafede çözeltinin aktarılması ile fiber yapının oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Şekil 1.6'da Elektro eğirme cihazı kurulumu şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.6. Elektro eğirme cihazı kurulumu şematik gösterimi (Oflaz, 2016).

Elektro eğirme yönteminde yüzey alanı, hacim, gözenek boyutu, fiber uzunluğu ve fiber çapı kullanılan çözeltinin özelliklerinden (molekül kütlesi ve viskozite, yüzey gerilim kuvveti, çözeltinin iletkenliği, dielektrik sabiti, çözücü uçuculuğu, İletkenlik), elektro eğirme işlemi sırasında kullanılan parametrelerden (uygulanan voltaj, çözeltinin akış hızı, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe, toplayıcı, iğne ucu çapı vs.) ve sıcaklık-nem gibi çevresel etkenlerden etkilenmektedir. Etkileyen parametreler ile optimum şartlar belirlenerek, fiber üretiminde yüksek  $\beta$  faz içeriğine sahip fiber matlar elde edilebilir.

Polimer piezoelektrik malzemeler söz konusu olduğunda, PVDF en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışılan malzemedir. Dokunmatik sensörler, titreşim enerjisi toplama, ses dönüştürücüler ve atalet sensörleri, piezoelektrik polimerlerin genellikle kullanıldığı birçok uygulamadan sadece birkaçıdır. Piezoelektrik dokunmatik sensörler, yalnızca nesneye dokunarak sıcaklık, şekil, yumuşaklık, basınç ve kuvvet gibi fiziksel nicelikleri algılayabilir. Enerji talebinin ve ihtiyacının sürekli artması ve mevcut enerji kaynaklarının hızla tükenmesi nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi giderek

artmakta ve polimer piezoelektrik malzemeler kullanılarak enerjisi hasadı konusunda çok sayıda çalışma ve keşif yapılmaktadır. Polimer piezoelektrik malzemeler, mekanik olarak esnek oldukları için enerji hasadında seramiklere göre daha uzun ömürlüdür ve araştırmalar, yüksek titreşimlere karşı daha dirençli olmasının yanı sıra, düşük frekanslı titreşimlerden enerji hasadının yapılabileceğini göstermektedir (Akgün, 2018).

### **1.5. Deneysel Tasarım Metodu**

Deney, bilim adamları ve mühendisler de dahil olmak üzere tüm bireyler tarafından gerçekleştirilen kimya, biyoloji tarım, tıp, sosyal bilimler, endüstriyel faaliyetler gibi çeşitli alanlarda uygulamalar içeren en yaygın eylemlerden biridir. Deneyler, temel veya karmaşık bir ürün veya prosedürden oluşan bir sistemi anlamak ve/veya geliştirmek için yapılır. Deney, yalnızca yeni ürünlerin ve süreçlerin yaratılması için değil, aynı zamanda halihazırda var olanların kalitesinin artırılması için de başvurulan bir yaklaşımdır. Herhangi bir deneyde araştırmacı, sisteme dahil edilen değişkenlerin ürün veya sürecin sonuçları veya performansı üzerindeki etkisini belirlemeye çalışır ve araştırmacı daha sonra çalışmaya girdi olan değişkenler için en uygun girdi değişken ayarlarını belirler.

Endüstriyel ve bilimsel araştırmalardaki geleneksel yaklaşım, gözlemlenen bazı fenomenleri açıklamak için geliştirilebilecek teorileri kontrol etmek ve doğrulamak için deneme yanılma yöntemlerini kullanmaktır. Bu, olumlu sonuçlar olmaksızın uzayan deneylerle sonuçlanabilir. Yaklaşımlardan bazıları, her seferinde bir parametre kullanarak, birden çok faktörle denemeler yapmayı içermektedir. Bu yaklaşımlar yerine deneyi istatistiksel olarak tasarlamamanın temel nedeni, mümkün olan en düşük maliyetle net sonuçlar üretmektir. İstatistiksel olarak tasarlanmış deney, ele alınan problem üzerinde etkisi olduğundan şüphelenilen tüm olası değişkenlerin/faktörlerin eşzamanlı olarak değerlendirilmesine izin verir ve bu nedenle, etkileşim etkileri mevcut olsa bile, ana faktörlerin geçerli bir değerlendirmesi yapılabilir. Araştırmacı, istatistiksel olarak tasarladığı deney tasarımı ile sınırlı sayıda deneyden kendisini istenen sonuçları üretecek bileşenlerin optimal kombinasyonuna götürecektir önemli yönleri belirleyebilecektir. Deneysel sonuçların tasarımında ve analizinde kullanılan istatistiksel ilkeler, etkilerin objektif bir temelde tarafsız bir şekilde değerlendirilmesini sağlar. Tasarımda kullanılan istatistiksel kavramlar, deneylerden elde edilen sonuçların istatistiksel olarak doğrulanması için temel oluşturur (Krishnaiah ve Shahabudeen, 2012).

Deney tasarımı oluşturulurken ilk önce adımlar oluşturulmalı, deneyin amacı ve kapsamını açıkça tanımlamalıdır. Bu kapsamda adımlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Problemin belirlenmesi
2. Farklı faktörlerin sonuç ve ürün performansı üzerindeki etkilerinin değerlendirilebilmesi için faktör ve seviyelerin belirlenmesi,
3. Cevap değer olarak kullanılacak sonuç verilerinin ortaya konması,
4. Deneysel tasarım yönteminin seçilmesi,
5. Deneylerin gerçekleştirilmesi,
6. Deney sonucunda elde edilen verilerin analizlerinin yapılması,
7. Analizlerin yorumlanarak sonuç ve önerilerinin ortaya konulması.

Deneysel tasarım yönteminin belirlenerek deneysel çalışmaların yapıldığı tasarım için elde edilen verilerin analizlerini gerçekleştirmek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Burada sonuçların objektif olması için varyans analizi, normal dağılım, artıkların analizi, F-Test gibi test ve analiz yöntemleri ile verilerin analizinde istatistiksel yöntemler kullanılır.

#### *Varyans analizi*

Ronald Fisher tarafından 1930'da tarımsal deneylerin sonuçlarını değerlendirmek üzere geliştirilmiş olan varyans analizi (ANOVA), deneysel verileri yorumlamada ve analiz etmede kullanılan istatistiksel bir yaklaşımdır. ANOVA, test edilen grupların ortalama performansının değişme derecesini belirlemek ve yanıt değerindeki bu varyasyona katkıda bulunan faktörleri bulmak için kullanılır. Varyans analizi, öncelikle farklı grupların her biri için sonuç değişkenlerinin karelerinin toplamına odaklanır. Bu, araştırmacıların yalnızca toplam varyansları değil, aynı zamanda deneyde kullanılan her bir faktörün katkısını ve faktörler arasındaki etkileşimleri hesaplamasına olanak tanır. Ardından, değişikliklerin sisteme katkı yüzdesini hesaplar ve en uygun faktör/parametre tasarımının seçilmesini mümkün kılar (Roy, 2010).

#### *Sinyal gürültü oranı*

Sinyal gürültü oranı, deney tasarımlarında kontrol edilemeyen faktörlerin (gürültü faktörleri) etkilerini en aza indirerek bir ürün veya süreçteki değişkenliği azaltan kontrol faktörlerini belirlemek için kullanılan bir sağlamlık ölçüsüdür. Kontrol faktörleri, kontrol



edilebilen tasarım ve proses parametreleridir. Gürültü faktörleri, üretim veya ürün kullanımı sırasında kontrol edilemez, ancak deneyler sırasında kontrol edilebilir. Sinyal gürültü oranı büyükse, standart sapma ile ölçülen gürültüye göre sinyalin büyüklüğü büyüktür ve o zaman gürültü faktörlerinin etkilerini en az olduğu sinyalin ise anlamlı olduğu kabul edilir (Roy, 2010).

#### *Normal olasılık dağılım grafiği*

Normal olasılık grafiği bir veri setinin yaklaşık olarak normal dağılıp dağılmadığını değerlendirmek için kullanılan grafiksel bir tekniktir. Veriler, noktaların yaklaşık bir düz çizgi oluşturması gerektiği şekilde, teorik bir normal dağılıma karşı çizilir. Bu düz çizgiden sapmalar, normallikten sapmaları gösterir. Ayrıca noktalara düz bir çizgi çizilerek bu eklenen çizgi, referans çizgisi olarak kabul edilir. Noktalar bu hattan ne kadar farklılık gösterirse, normallikten sapmanın göstergesi o kadar büyük olur (Heckert ve ark., 2002).

#### **1.5.1. Taguchi deney tasarımı yöntemi**

Tam faktöriyel tasarım, farklı seviyelerdeki tüm olası parametrelerin kombinasyonlarının değerlendirildiği bir deneysel tasarım yöntemidir. Tam faktöriyel tasarım ile gerçekleştirilen deney son derece etkin olmasına ve sağlam istatistiksel temellere dayanmasına rağmen, parametre sayısı ve seviyeler arttıkça yapılması gereken deney sayısının artması ile yönetilemez duruma gelir. Çeşitli malzeme grupları ve değişkenleri, proses ayarları ve çevresel etkenler gibi faktörleri de göz önüne aldığımızda yapılacak çok sayıda deneme hatalı deneysel sonuçlara sebep olacaktır.

Dr. Genich Taguchi, deney tasarımı sürecinde ortogonal dizilerin kullanılmasını öneren ve ortogonal dizi deney çalışmalarının tasarımını daha kolay hale getiren doğrusal grafik kavramını ortaya atan kişidir. Üretim kontrolü ve çıktı performansı optimizasyonu ile ilgili başarı sağlamayı hedefleyen Taguchi yöntemi, varyans indirgemesi üzerine odaklanarak istatistik ve mühendislik çalışmalarına önemli bir katkı sağlamaktadır. Bu tasarım, yeterli istatistik bilgisi olmasa bile mühendisler ve bilim adamları tarafından basit olmaları ve farklı düzey sayılarına sahip çok sayıda faktör içeren daha karmaşık deneylere kolayca uyarlanabilmeleri sebebiyle öne çıkmaktadır. Taguchi deney tasarımı, istenen bilgi ve veriyi mümkün olan en az sayıda deney ile yeterli hassasiyet ve tekrarlanabilir sonuçlar sağlamaları sebebiyle parametrelerin sonuca olan etkisi ve optimizasyon çalışmalarında tercih edilmektedir (Krishnaiah ve Shahabudeen, 2012).

Çizelge 1.1’de tam faktöriyel deney tasarımı ile Taguchi deney tasarımları deney sayıları bakımından kıyaslayan bir tablo verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Tam faktöriyel ile Taguchi deney tasarımlarının deney sayıları bakımından kıyaslaması.

Parametre sayısı	Seviye sayısı	Deney sayısı	
		Tam faktöriyel	Taguchi
3	2	8	4
7	2	128	8
15	2	32,768	16
4	3	81	9
13	3	1,594,323	27

Bir tür kesirli faktöriyel tasarım olan Taguchi yönteminde çok sayıda parametre ve seviyelerin hem zaman hem de maliyet açısından sağladığı pozitif katkı Çizelge 1.1’de verilen tabloda da görülmektedir. Tam faktöriyel tasarımda olduğu gibi her parametre ve seviye değiştirilerek tek tek deney yapmak yerine eş zamanlı değiştirmeler ile deney sayısını azaltan Taguchi yönteminde ortogonal diziler kullanılmaktadır. Taguchi tasarımları, faktörlerin yanıt ortalaması ve varyasyon üzerindeki etkilerini tahmin eden ortogonal diziler kullanır. Ortogonal bir dizi, tasarımın faktör seviyelerinin eşit olarak ağırlıklandırılacağı şekilde dengelendiği anlamına gelir. Bu nedenle, her faktör diğer tüm faktörlerden bağımsız olarak değerlendirilebilir, dolayısıyla bir faktörün etkisi farklı bir faktörün tahminini etkilemez. Ortogonal dizi tasarımları öncelikle ana etkilere odaklanır.

**Çizelge 1.2.** Parametre ve parametre seviye sayılarına göre kullanılabilen ortogonal tasarımlar.

Tasarım	2 Seviye	3 Seviye	4 Seviye	5 Seviye
L4	2-3			
L8	2-7			
L9		2-4		
L12	2-11			
L16	2-15			
L16			2-5	
L25				2-6
L27		2-13		
L32	2-31			

Ortogonal diziler genellikle  $L_x(y^z)$  olarak gösterilen ortogonal dizilerde; x toplam gerçekleştirilecek deney sayısını, y parametrelere ait kullanılacak seviyelerin sayısını ve z ise parametre sayısını temsil etmektedir.

Sistematik bir yaklaşımla Taguchi deney tasarımında şu adımlar takip edilir (Antony ve ark., 2006):

1. Problemin belirlenmesi,
2. Yanıt değeri olarak belirlenecek olan kalite çıktısının belirlenmesi,
3. Yanıt değeri etkileyeceği düşünülen daha önceki çalışmalar, literatür taraması, deneyim veya örnekleme çalışmaları üzerinden tasarım ve proses parametrelerinin belirlenmesi,
4. Tasarım ve proses parametrelerinin kontrol, sinyal ve gürültü faktörleri olarak sınıflandırılması: Kontrol parametreleri, standart koşullar altında oldukça kolay bir şekilde kontrol edilebilenler, gürültü faktörleri ise normal veya standart koşullar altında kontrol edilemeyen veya kontrol edilmesi güç olanlardır. Sinyal faktörleri, süreç ayarı veya ayarlamaları için kullanılanlardır.
5. Tasarım ve proses parametrelerine ait seviyelerin sayısının belirlenmesi,
6. Varsa parametreler arasındaki etkileşimin tanımlanması,
7. Parametre ve seviye sayılarına uygun ortogonal dizinin belirlenmesi,
8. Yanıt değeri olarak belirlenen kalite çıktısına uygun formülasyonun belirlenmesi: Daha küçük daha iyi, büyük daha iyi ve nominal en iyisi seçeneklerinden amaca uygun formül kullanılır.
9. Deneylerin gerçekleştirilmesi,
10. İstatistiksel analizin yapılarak en iyi parametre ve seviyelerin belirlenmesi ve tahmin değerinin hesaplanması: Etki derecesine ait verilerin kontrolü ve gözlemi için sinyal gürültü oranları, Taguchi tarafından önerilen yardımcı tablolar ve yanıt diyagramı
11. Doğrulama deneyinin yapılması: Tasarım parametrelerinin optimal ayarlarını doğrulamak ve deneyle elde edilen optimal koşulun ürün kalitesinde, verimde veya performansta gerçekten bir iyileşme sağlayıp sağlamadığını görmek için bir doğrulama deneyi gerçekleştirilir. Öte yandan, tatmin edici olmayan sonuçlar elde edilirse, sorunun daha fazla araştırılması gerekebilir.

Sistematik bir yaklaşım ile yukarıda belirtilen adımların takip edilmesi sonucunda gerçekleştirilen deneysel çalışma veya kalite üretim yönetimini etkileyecek parametreler, parametrelerin sonuca olan etki derecesi, optimum sonuca ait parametre ve seviyeler belirlenebilecektir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Pierre ve Jacques Curie kardeşler 1880 yılında, piezoelektrik etki üzerine yaptıkları deneysel çalışma ile bazı kristallerin (turmalin, kuvars, topaz, şeker kamışı ve Rochelle tuzu) belirli yönlerde mekanik gerilime maruz bırakıldığında yüzeylerinin bazı kısımlarında pozitif ve negatif yükler gösterdiklerini ve bu yüklerin basınçla orantılı olarak değiştiğini keşfetmişlerdir. Yaptıkları deney ile doğrudan (direkt) piezoelektrik etki sergilediğini ilk defa raporlayan Curie kardeşlerden sonra, 1881 yılında Lippmann termodinamik ilkeler temelinde ters piezoelektrik etkiyi matematiksel olarak göstererek literatüre önemli bir katkıda bulunmuştur (Tichý ve ark., 2010; Qin, 2012).

Piezoelektrik malzemelerin keşfi ve bu alandaki çalışmaların artması ile piezoelektrik cihazların üretilmesi konusunda hızlı bir gelişme kaydedilmiş ve yeni alanlardaki çalışmaları da beraberinde getirmiştir. Kurşun Zirkonyum Titanat (PZT) seramikler gibi piezoelektrik seramiklerin 1950'lerde keşfi ile malzemelerin piezoelektrik ve fiziksel özelliklerinde verimlilik artmıştır (Furukawa ve ark., 1979; Galassi ve ark., 2000). PZT seramikler üzerine malzeme bilimi ve mühendislik alanlarında sayısız araştırma ve çalışmalar yapılmış ve en yaygın olarak kullanılan piezoelektrik malzemelerden biri olmuştur. Fakat yüksek oranda içerdiği Pb bileşeninden kaynaklı özellikle kalsinasyon ve sinterleme proseslerinde yüksek sıcaklıkta uçucu hale geldiği için çevre kirliliği ve insan sağlığına olabilecek etkilerinden ve bu bağlamda getirilen yasal kısıtlardan dolayı Pb içermeyen alternatif malzemeler kullanarak piezoelektrik malzemelerin üretimi üzerine çalışmalara yönelim giderek artmıştır (Panda, 2009).  $BaTiO_3$ ,  $Bi_{0.5}Na_{0.5}$ ,  $KNbO_3$ ,  $NaTaO_3$  vb. gibi kurşunsuz piezo seramik malzemeler araştırılmıştır. Bu seramiklerin PZT seramiklere kıyasla nispeten büyük piezoelektrik sabiti gösterse de ana dezavantajlar genellikle düşük Curie sıcaklıkları ( $T_c$ ), kutuplama işlemlerindeki zorluklar ve düşük bağıl yoğunluğu olduğu belirtilmiştir (Panda, 2009; Panda ve Sahoo, 2015).

### 2.1. Film Malzemeler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Japon bilim insanı Heiji Kawai 1969 yılında PVDF polimeri üzerinde yapmış olduğu çalışmada malzemenin piezoelektrik özelliğini keşfetmiştir. Bu keşfin ardından seramik malzemelere kıyasla daha esnek yapıya sahip polimer piezoelektrik malzemelerin, seramik piezoelektrik malzemelere göre birçok avantajının olduğu görülmüş ve popüler hale gelmiştir (Kawai, 1969).

En sık kullanılan piezoelektrik polimer malzeme olan PVDF, elektronik teknolojisi (sensörler) (Elnabawy ve ark., 2021; Yuan ve ark., 2021), biyomedikal (Mokhtari ve ark., 2021), enerji hasadı (Rocha ve ark., 2009; Vatansever ve ark., 2011; Chamankar ve ark., 2020) gibi birçok alanda çalışılmakta ve uygulamalarda kullanılmaktadır.

Proses koşullarına bağlı olarak, yarı kristal PVDF beş farklı kristal fazdan oluşur:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$ ,  $\gamma$  ve  $\epsilon$  (Barstugan ve ark., 2019). Bunlar arasında termodinamik olarak daha kararlı olan  $\beta$  fazı, paralel dipolar momentleri ve üstün piezoelektrik tepkisi nedeniyle öne çıkmaktadır (Jahan ve ark., 2017). Piezoelektrik nanojeneratörün performansını en üst düzeye çıkarmak için PVDF malzemesinde yüksek bir  $\beta$  faz içeriğine ihtiyaç vardır. Bu nedenle, PVDF'nin  $\beta$  faz içeriğinin artırılması, malzemenin özelliklerini iyileştirmek için kritik ön koşullardan biridir.

PVDF, çeşitli üretim teknikleri kullanılarak bir dizi kristal formda üretilebilir ve kristal formlar germe (Li ve ark., 2014), yüksek elektrik alan polarizasyonu (Liu ve ark., 2016), epitaksiyel büyüme (Vu ve ark., 2021), tavlama (Satthiyaraju ve Ramesh, 2019) ve yavaş soğutma (Chen ve ark., 2019) vb. gibi fiziksel ve kimyasal bir takım işlemlerle birbirine dönüştürülebilir.

PVDF'in piezoelektrik etkisini artırmak için kompozit malzemelerin üretimi üzerine de ayrıca çalışmalar yapılmıştır. Kitayama ve Sugawara 1972 yılında Japonya'da düzenlenen IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers) konferansında piezoseramik polimer kompozitler üzerine ilk çalışmayı raporlamışlardır. PZT tozu ve PVDF'den yapılan sıcak haddelenmiş kompozitlerle ilgili yaptıkları çalışmada malzemenin PVDF'ye benzer bir esnekliğe sahip ve PVDF'den daha yüksek piezoelektrik performans elde edildiğini raporlamışlardır (Uchino, 2017).

Bir başka çalışmada, PVDF ve baryum titanat, farklı ağırlık fraksiyonlarında karıştırılarak kızılötesi spektrumları incelenmiştir. PVDF'in  $\alpha$  formuna karşılık gelen absorpsiyon pik genliklerinin önemli ölçüde azalırken, PVDF'in  $\beta$  formuna karşılık gelen absorpsiyon pik genliklerinin önemli ölçüde arttırıldığı raporlanmıştır (Muralidhar ve Pillai, 1986).

Solüsyon döküm metodu ile üretilen PVDF piezoelektrik malzemelerde yüksek oranda polar olmayan  $\alpha$  fazının en çok tercih edilen yöntemlerden mekanik gerdirme ile kristal yapı, molekül zincirlerinin yönü boyunca tek eksenli yönelimi sağlamak amacıyla çekerek ya da uzatarak  $\alpha$  fazı  $\beta$  fazına dönüştürülür. Farklı sıcaklıklarda gerdirme işlemi ile PVDF'in  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına dönüşümünün araştırıldığı bir çalışmada farklı çekme

oranlarında döküm yöntemi ile üretilmiş film malzeme tek eksenli olarak gerdirilmiştir. Numuneler incelendiğinde maksimum  $\beta$  fazı içeriğine 80 °C derecede ve en yüksek germe oranında ulaşıldığı belirtilmiştir (Sencadas ve ark., 2009).

Bir diğer çok tercih edilen yöntem olan kutuplamada ise curie sıcaklığının altında belirli bir elektrik alanı uygulayarak dipol momentleri belirli doğrultuda tek eksenli yönelimi sağlamak amacıyla yönlendirerek  $\alpha$  fazının  $\beta$  fazına dönüşümü sağlanır. 1991 yılında, yüksek sıcaklıklarda PVDF filmlerinin aynı zamanda hem gerdirerek hem de kutuplama işlemi gerçekleştirilerek yapılmış olan çalışmada, o güne kadarki yapılmış çalışmalara kıyasla daha yüksek piezoelektrik sabitinin elde edildiği ve analizler sonucunda da kutuplama işlemi yapılmamış numunelere kıyasla daha yüksek  $\beta$  fazına sahip film malzemelerin üretildiği belirtilmiştir (Kaura ve ark., 1991).

Piezoelektrik çalışmalarında ayrıca yalnızca sıcak presleme, mekanik gerdirme, ısı işlem ya da kutuplama yöntemlerini uygulamak yerine, çeşitli katkı maddeleri kullanarak oluşturulmuş kompozit film malzemelerindeki çeşitli uygulamalarda bulunarak piezoelektrik özellikteki değişimler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ataur Rahman ve ark. (2013) döküm yöntemi ile hazırladıkları PVDF, PVDF/GO ve termal olarak indirgenmiş PVDF/rGO kompozit filmler üreterek kullanılan katkı malzemeleri ve uygulamalarının malzeme üzerindeki davranış özelliklerini incelemiştir. Ağırlıkça %0.1 GO kullanımı ile  $\beta$  faz üzerine iyi bir etki olmasını bekledikleri çalışmada, 2 adet GO katkılı PVDF film ve 1 adet katkısız PVDF film belirlenen koşullarda hazırlanmıştır. GO katkılı filmlerden bir tanesi 150 °C'de 2 saat süresinde sıcak preste tutularak termal olarak indirgenmiş PVDF/rGO kompozit film elde edilmiştir. Yapılan analizler ve incelemeler neticesinde pikten pike çıkış voltaj değerleri PVDF/rGO için 1.3V, PVDF/GO için 0.9 ve PVDF için ise 0.7V olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar göstermektedir ki; GO katkısı, limitli ancak iyi bir katkı sağlarken, termal olarak indirgenmiş PVDF/rGO çok daha iyi bir etki göstermektedir.

Grafen kullanarak PVDF'in piezoelektrik özelliğinin geliştirilmesi için Alamusi ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %0.0 ile %0.2 aralığında değişen indirgenmiş grafen oksit kullanarak döküm yöntemi ile kompozit film malzemeler üretmişlerdir. Film malzemelere 60 °C'de yaklaşık %400-500 oranında uzama sağlayacak şekilde çekme işlemi uygulanmış ve sonrasında adım adım (step-wise) kutuplama yöntemi ile maksimum 60 MV/m elektrik alanı ile kutuplanmıştır. Piezoelektrik özelliği değerlendirmek için, PVDF/rGO nanokompozit filmlerinin çıkış voltajları, kapsamlı deneysel titreşim testleri ile ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar, ağırlıkça

%0.05 rGO katkılı PVDF/rGO nanokompozit filmin, saf PVDF filmin yaklaşık 3 katı kadar yüksek çıkış voltajına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, rGO içeriğinin ağırlıkça %0'dan ağırlıkça %0.2'ye artmasıyla, çıkış voltajının ağırlıkça %0.05'te maksimum noktayı gördüğü ve burada bir tepe oluşturma eğiliminde olduğu belirtilmiştir.

Ning ve ark. (2013) çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) kullanarak PVDF'in piezoelektrik özelliğinin geliştirilmesi için yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %0.0 ile %0.3 arasında değişen MWCNT katkılı kompozit film malzemeleri döküm yöntemi ile üretmişlerdir. Film malzemelere 60 °C'de yaklaşık %400-500 oranında uzama sağlayacak şekilde çekme işlemi uygulanmış ve sonrasında adım adım (step-wise) kutuplama yöntemi ile maksimum 60 MV/m elektrik alanı ile kutuplanmıştır. Piezoelektrik özelliklerini değerlendirmek için, nanokompozit filmlerin çıkış voltajları kapsamlı deneysel titreşim testleri ile ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar, ağırlıkça %0.05 MWCNT katkılı nanokompozit filmin, diğer oranlardaki MWCNT katkılı kompozit filmlere kıyasla daha yüksek ve saf PVDF filminkinden yaklaşık iki kat daha yüksek çıkış voltajına sahip olduğunu göstermektedir. Katkı içeriğinin ağırlıkça %0.05'ten daha fazla olduğu durumlarda çıkış voltajında düşüş görüldüğü, ayrıca  $\beta$  faz kristalizasyonunu da doğrudan etkilediği çalışmada belirtilmiştir.

Wu ve ark. (2019a), PVDF'in kopolimeri olan poliviniliden florür ve trifloroetilen (PVDF-TrFE) kopolimerine çeşitli oranlarda indirgenmiş grafen oksit katkılı olarak kompozit film malzemeler döküm yöntemi ile üretmişlerdir. Daha önce yapılmış çalışmalardan farklı olarak film malzemelere 65 °C'de %500 oranında uzama sağlayacak şekilde çekme işlemi uygulanmış ve hemen sonrasında ikinci kristalizasyonun sağlanması için malzemeler vakum kurutma fırınında 1 saat süresince 127 °C'de ısıtılmıştır. Son olarak adım adım (step-wise) kutuplama yöntemi ile maksimum 60 MV/m elektrik alanında malzemeler kutuplanmıştır. Çalışmada, düşük oranda rGO kullanılmasının kristallik derecesi üzerinde bir etkiye sahip olmadığı ve ayrıca uygulanan ısıtma işleminin kristallik üzerine etkisinin sınırlı olduğu belirtilmiştir. Sıcak pres uygulamasının ise kristallik derecesinde önemli bir rol oynadığı vurgulanmıştır. Çıkış voltajı üzerine yapılan değerlendirmede ise en iyi değere ağırlıkça %0.15 rGO kullanıldığı kompozit film malzemesinde 12.43 V çıkış voltajı değerine ulaşılmıştır ki bu katkısız saf PVDF-TrFE'e göre (6.10 V) yaklaşık 2 kat daha iyi bir sonuçtur.

Mishra ve ark. (2020), döküm yöntemi ile hazırladıkları çeşitli oranlarda kullandıkları katkı malzemeleri ile PVDF, PVDF/GO ve termal olarak indirgenmiş PVDF/rGO kompozit filmler üretmek bu malzemelerin  $\beta$  fazı yüzdelilerindeki değişimleri

kıyaslamışlardır. Diğer çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada kompozit film malzemelere kutuplama işlemi uygulanmamış olup yalnızca 1'e 1, 1'e 2 ve 1'e 3 oranında germe sağlayacak şekilde 150 °C'de sıcak pres uygulanmıştır. Çalışmada ayrıca çıkış voltajı değerleri ölçülmemiş olup  $\beta$  fazı üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır. Bulgulara göre elde edilen sonuçlar şu şekilde raporlanmıştır; 1'e 2 oranında çekmenin uygulandığı kompozit film malzemelerde en iyi  $\beta$  faz oranına (PVDF/GO için %86 ve PVDF/rGO için %84) ulaşılmıştır.

Gaur ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, SiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ile döküm yöntemi ile üretilen PVDF filmlerinin morfoloji, kristal yapı, termal kararlılık ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada kütlece çeşitli oranlarda SiO<sub>2</sub> ile katkılanan film malzemelere ısıl işlem, çekme gibi ek olarak işlem uygulanmamıştır. Yüzey morfolojisi incelendiğinde kullanılan katkı malzemesinin homojen bir dağılım gösterdiği ve PVDF üzerinde bulunan gözeneklerin SiO<sub>2</sub> oranı arttıkça kapandığı gözlenmiştir. Kristal yapı incelendiğinde, SiO<sub>2</sub> oranının artması ile PVDF'in kristalliğinde düşüş gözlenmiş bunun açıklamasını ise daha önce yapmış oldukları ZnO (Gaur ve Rathore, 2015) ve BaTiO<sub>3</sub> (Gaur ve ark., 2014) çalışma ile bağlantı kurarak, parçacıkların PVDF kristal yapıların büyümesini engellemesi olarak açıklamışlardır. Bu engellemenin sebebinin Si ve SiO<sub>2</sub>'nin oksijeni ile PVDF'nin florini arasında kristal oluşumunu kısıtlayan ve amorfiteyi destekleyen bazı spesifik etkileşimlerden kaynaklı olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca  $\beta$  faza olan etkisi SiO<sub>2</sub> artması ile azaldığını çalışmada tablo halinde sunulmuştur. Termal olarak malzemeler incelendiğinde, SiO<sub>2</sub> içeriğinin artması ile erime sıcaklığının düştüğü ve kristalizasyon sıcaklığının arttığı görülmüştür. Son olarak dielektrik özellikleri incelenmiş ve SiO<sub>2</sub> içeriğinin artması ile dielektrik kaybın arttığı ve elektriksel geçirgenliği (dielektrik sabiti) azaldığı raporlanmıştır. Çalışmada çıkış voltajı ölçümü yapılmamıştır.

SiO<sub>2</sub> katkılanarak döküm yöntemi ile üretilen bir başka PVDF kompozit film çalışmasında Kar ve ark. (2015), kütlece farklı oranlarda katkı içeren GeO<sub>2</sub> nanoparçacıkları/PVDF ve SiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları/PVDF nanokompozit filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan film malzemelere herhangi bir ek ısıl işlem, çekme veya kutuplama gibi işlem uygulanmamıştır. Çalışma, GeO<sub>2</sub> veya SiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının katkılanmasının, negatif yüklü nanoparçacık yüzeyi ile polimer arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle PVDF'in  $\beta$  faz oranında bir artışa yol açtığını ortaya koymuştur. Yapılan analizler neticesinde, GeO<sub>2</sub>'ye göre daha küçük boyuttaki SiO<sub>2</sub>'nin, PVDF matrisinde daha homojen bir dağılım gösterdiği ve bu küçük boyutun  $\beta$  fazını da olumlu



yönde etkilemiş olabileceği belirtilmiştir. Kütlece %5'lik katkı maddesinin eklendiği durumda PVDF ile en iyi etkileşimin sağlandığı ve GeO<sub>2</sub> için % 60 β fazı ve SiO<sub>2</sub> için %65 β fazı oranına ulaşıldığı görülmüştür. Termal açıdan incelendiğinde saf PVDF'e göre katkılı PVDF kompozit filmlerin erime sıcaklığında bir artış gözlenmiştir. Dielektrik özellik açısından malzemeler incelendiğinde ise maksimum dielektrik sabatine kütlece %15 katkının kullanıldığı film malzemelerde ulaşılmış olup saf PVDF e göre kıyasla PVDF/GeO<sub>2</sub> için yaklaşık 2 kat ve PVDF/SiO<sub>2</sub> için 3 kat daha büyük olarak bulunmuştur. Bu durum, SiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ile PVDF matrisi arasındaki daha büyük arayüzey etkileşimleri, SiO<sub>2</sub>/PVDF filmlerinin GeO<sub>2</sub>/PVDF filmlerine kıyasla daha yüksek dielektrik sabit değerine sahip olmasının bir sonucu olarak çalışmada yorumlanmıştır.

Yangzhou ve ark. (2018) ağırlıkça farklı oranlarda nano boyutta SiO<sub>2</sub> katkılayarak döküm yöntemi ile ürettikleri film malzemelerin piezoelektrik özelliklerini incelemişlerdir. α-β faz dönüşüm oranını artırmak ve β fazının dipollerini yönlendirmek amacıyla, film malzemelere, 60 °C'de yaklaşık %400-500 oranında uzama sağlayacak şekilde çekme işlemi uygulanmıştır. Sonrasında yaklaşık 50 mikrometre kalınlığındaki film malzemelere adım adım (step-wise) kutuplama yöntemi ile 0.5 kV-5 kV aralığında voltaj uygulayarak kutuplanmıştır. Çalışmada ağırlıkça %0 SiO<sub>2</sub>, %2 SiO<sub>2</sub> ve %2 SiO<sub>2</sub> çekme işlemi uygulanmış 3 malzemenin XRD analizi incelendiğinde, katkısız ve çekme işlemi uygulanmamış olan film malzemedeki α faza ait pik belirgin bir şekilde gözlenirken β faza ait olan pikin görülmediği, ancak %2 SiO<sub>2</sub> katkılı ve çekme işleminin uygulanmadığı film malzemedeki ise β fazına ait belirgin bir pikin görüldüğü, α fazına ait pikin ise daha az da olsa halen görülmeye devam ettiği belirtilmiştir. Çekme işlemi uygulanmış %2 katkılı SiO<sub>2</sub> filmde ise α fazına ait pikin kaybolduğu ve β faza ait pikin daha belirgin bir şekilde görüldüğü belirtilmiştir. Bu durumda SiO<sub>2</sub> katkısının β fazı artırdığı, ek işlemler ile α-β faz dönüşümünün artırılabilirdiği gösterilmiştir. Çalışmada titreşim ile elektrik üretim kapasiteleri incelenmiş ve voltaj oranlarına göre bir değerlendirme yapıldığında en yüksek SiO<sub>2</sub> içeriğine sahip %5'lik film malzemenin 1.7 voltaj değeri ile en iyi piezoelektrik özellik gösterdiği, SiO<sub>2</sub> oranının artması ile piezoelektrik özelliğin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmada özellikle SiO<sub>2</sub> içeriğinin ağırlıkça %5'i geçmesi durumunda film malzemenin kırılabilirliğinin arttığı, çekme işleminin uygulanamaması gibi durumlarla karşılaşıldığından uygun oranda katkının eklenmesinin önemli olduğu vurgulanmıştır.

Film malzemelerin piezoelektrik etkisini incelemek üzere bu tez çalışmasında da kullanılan bir başka katkı malzemesi olan BN üzerine yapılan çalışmalara ait

literatürlerde, bu katkı malzemesinin sağladığı yalıtkanlık ve dielektrik etkisi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan biri, Wang ve ark. (2020) tarafından gerçekleştirilmiş ve PVDF polimeri kullanarak üretilen film malzemenin silikon karbür katkısı ile termal iletkenliğinin arttığı ve BN eklenmesi ile PVDF matrisini yalıtarak dielektrik kaybını azaltması ile dielektrik geçirgenliğinin desteklendiği belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada üretilen film malzemenin termal iletkenliğine odaklanılmış ve kullanım alanlarına göre dielektrik geçirgenliği incelenmiştir. Çalışmada piezoelektrik özellik üzerine çalışma yapılmadığı için film malzemelere çekme, ısıl işlem veya kutuplama uygulanmamış,  $\beta$  faz veya çıkış voltajı üzerine bir değerlendirme yapılmamıştır.

Kim ve ark. (2018a) insan vücudunun hareketlerini algılayan giyilebilir elektronikler üzerine yaptıkları çalışmada, BN nano tabakalarını, Poli(dimetil siloksan) (PDMS) polimeri ile katkılayarak şeffaf, esnek ve biyouyumlu piezoelektrik sensör olarak kullanılacak film malzemeler üretmişlerdir. Çalışmada BN kullanarak elde edilmiş olan BN nanotabakalı katkı malzemeler PDMS polimerine katkılanarak, kompozit film malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen kompozit film malzemelere yalnızca kutuplama işlemi yapılmış ve 1 saat süresince 3 kV/mm elektrik alan uygulanmıştır. Film malzemeler arasında BN naotabakalı katkılı film malzemenin çok daha şeffaf olduğu görülmüş ve elektrik üretim kapasitesi incelenmiştir. Maksimum 22 V elektrik üretim kapasitesine sahip olan film malzemeler, vücudun bazı bölümlerinde denenmiş ve parmak ile 4 V, ayak basma ile 2.5 V gibi değerlere ulaşıldığı belirtilmiştir.

Film malzemelerin üretimindeki polimer konsantrasyonu, katkı oranı vb. parametrelerin deneysel tasarım metodu ile incelenmesi ve bu bağlamda optimizasyon çalışmasına literatürde sınırlı sayıda kaynak ve çalışmaya rastlanmaktadır. Deneysel tasarım metodu kullanarak piezoelektrik film malzemelerin dönen bir şaft üzerinde mekanik titreşim etkisi ile maksimum elektrik üretim kapasitesi üzerine bir çalışma yapılmış ancak bu çalışmada piezoseramik filmlerin üretimi veya katkı oranı gibi parametreler çalışılmamıştır (Khameneifar ve ark., 2013).

Song ve ark. (2017), PVDF tabanlı piezoelektrik enerji toplama cihazlarının konfigürasyonunun, yüksek performanslı piezoelektrik enerji toplama cihazları için bir kriter olarak kullanılan çıkış güç yoğunluğunu nasıl etkilediğini araştırmak için analitik sonuçlara dayalı olarak, konfigürasyon optimizasyonu için stratejiler geliştirmiş ve optimize edilmiş bir cihaz modeli geliştirmişlerdir. Analitik modelde kullanılan yaklaşımları doğrulamak ve analitik modelden elde edilen model-performans ilişkisini

göstermek için birleştirilmiş sonlu eleman yönetimi simülasyonu yaklaşımı ile hem sonlu eleman simülasyonu hem de deneysel veriler, optimize edilmiş cihaz ile yüksek çıkış gücü yoğunluğunu karşılatırmışlardır. Bir diğer çalışmada ise Mohamed ve ark. (2014) PVDF/ZnO kompozit film malzemelerinin hidrofobik özelliğini etkileyen parametreler ve bu parametrelerin optimum değerlerini belirlemek üzere deneysel tasarım metodlarından Taguchi tasarımını kullanmışlardır. Parametreler ZnO katkı içeriği, PVDF içeriği, spreyleme mesafesi ve Stearik asit içeriği olarak belirlenmiştir. 4 faktör ve 3 seviyede (L9) ortogonal dizi Taguchi deneysel tasarım metodunu kullandıkları çalışmada toplamda 9 adet deney ile su temas açısını etkileyen önemli parametreler ANOVA analizi ile belirlenmiştir. ZnO katkı içeriği ve stearik asit içeriğinin en etkili parametreler olduğu bulunmuştur. Bu literatürde, FT-IR analizinde  $\beta$  fazı içeriğine bakılsa da deneysel tasarım ile değerlendirilmemiş ve piezoelektrik özellikleri incelenmemiştir.

## 2.2. Fiber Matlar Üzerine Yapılan Çalışmalar

Nano-boyutta fiber matlar üretmek için en çok kullanılan yöntemlerden bir olan elektro eğirme yönteminde, polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulanır. İğne ucundaki elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini yendiğinde, Taylor konisi oluşur ve bir sıvı jeti halinde uzayarak iğne ucu ile toplayıcı arasındaki potansiyel farktan dolayı jet sıvısı, lif formunda toplayıcı üzerinde birikir. Bu mekanizma, yüksek elektrik alan polarizasyonu ve yüksek germe oranını birleştiren elektro eğirme olarak açıklanabilir. Bu da ek bir işlem gerektirmeden yüksek oranda  $\beta$  faz içeriğine sahip malzemelerin üretilmesine olanak sağlar (Oflaz ve Özaytekin, 2022).

Rastgele yönlendirilmiş elektro eğirilmiş nanofiber matlar, bir piezoelektrik güç jeneratörü oluşturmak için doğrudan kullanılabilse de üretilen nanofiber malzemelerin verimliliğini ve  $\beta$  faz oranını arttırmak için, polimer çözeltisinin hazırlanması aşamasında polimer konsantrasyonu, çözücü seçiminin belirlenmesi vb., katkı malzemeleri ve oranlarının belirlenmesi ve çoğunlukla elektro eğirme proses parametrelerini ayarlanması üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Shao ve ark. (2015) elektro eğirme yöntemi ile hazırlamış oldukları PVDF nanofiber matların piezoelektrik ve  $\beta$  fazı oranları üzerine polimer konsantrasyonu, fiber mat kalınlığı ve elektro eğirme parametrelerinden uygulanan voltaj ile iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafenin etkisini incelemişlerdir. Fiber çap kalınlığı daha ince ve uniform olan fiberlerin daha yüksek  $\beta$  faz içeriğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Polimer konsantrasyonu %20'nin altında olduğunda, her ne kadar fiber kalınlığı düşük olsa da

oluşturulan fiber matlarda boncuksu yapılara rastlandığı, %20'nin üzerindeki polimer konsantrasyonlarda ise fiber kalınlığının arttığı belirtilmiştir.  $\beta$  faz oranı ve çıkış voltajının en yüksek olduğu konsantrasyonun %20 olduğu belirtilmiştir. Ayrıca uygulanan voltajın artması ile fiber çap kalınlığının arttığı fiber matlarda boncuksu yapıların gözleendiği, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin artması ile uygulanan voltajdaki durumun aksine fiber çap kalınlığının azaldığı belirtilmiştir. Son olarak fiber mat kalınlığının 20  $\mu\text{m}$ 'den ince olduğu durumlarda bir kısa devrenin meydana geldiği, 20  $\mu\text{m}$ 'den 70  $\mu\text{m}$ 'ye yükseltilmesi ile hem voltaj hem de akım çıkışlarının önemli ölçüde arttığını ancak kalınlığın daha da artması ile elektrik çıktısının azaldığını bildirmişlerdir.

Bir başka çalışmada ise elektro eğirme parametreleri 4 farklı grup olarak belirlenmiştir. Nanofiber mat kalınlığı grubunda; elektrospin süresi, çözelti viskozitesi grubunda polimer konsantrasyonu ve kullanılan çözücü çiftinin oranı, çözelti miktarı grubunda; çözeltinin akış hızı ve iğne ucu çap genişliği, germe grubunda ise iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe, uygulanan voltaj ve döner toplayıcının dönme hızı parametreleri incelenmiştir. Bu çalışmada hangi grubun  $\beta$  fazı oranını en çok etkilediği ve etki oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. İğne ucu toplayıcı arasındaki mesafenin  $\beta$  faz yüzdesi üzerinde %6.6 ile en yüksek etkiye sahip olduğunu ve daha sonra döner toplayıcının dönme hızı, uygulanan voltaj ve çözeltinin akış hızının  $\beta$ -faz yüzdesine sırasıyla %6,3, %5,9 ve %5,7'lik etkisinin olduğunu ve iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe, uygulanan voltaj ve döner toplayıcının dönme hızından oluşan germe grubunun  $\beta$  faz yüzdesi üzerinde en büyük etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Singh ve ark., 2021).

Motamedi ve ark. (2017) elektro eğirme metodunu kullanarak SEM analizi ile fiber mat morfolojisi ve ortalama fiber çap genişliğine göre bir değerlendirme yaparak, optimum şartlarda piezoelektrik polimer malzeme üretmeyi amaçlamışlardır. Bu çalışmada polimer konsantrasyonu, uygulanan voltaj, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, polimer çözeltisinin akış hızı ve çözücü seçimi gibi bağımsız değişkenler seçilerek her bir parametre ayrı ayrı karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Çalışmanın güvenli bir sonuç vermediğini ancak SEM analizine göre her bir parametrenin fiber yapısına ve fiber çap genişliği üzerine fikir vermesi adına değerlendirilebileceğini düşünmekteyim. Çalışma bulguları şu şekilde raporlanmıştır. Polimer konsantrasyonunun %10 olarak en düşük olduğu durumda elektro spreyleme gözlenmiş ve fiber yapıya rastlanmamış, %20'lik polimer konsantrasyonunda ise boncuksu yapı gözlenmiştir. Konsantrasyonun biraz daha artırıldığı %25 seviyesinde ise boncuksu yapı her ne kadar

gözlenmese de uniform yapıda bir fiber yapının oluşmadığı ve %30'luk en yüksek konsantrasyonda üretilen nanofiber matın çok daha uniform yapıda olduğu ancak, fiber çap genişliğinin %25 polimer konsantrasyonda üretilen nanofiber mata göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Düşük voltajda fiber çap genişliğinin daha küçük olduğu ve uygulanan voltajın lif uzamasına ve solvent buharlaşmasına doğrudan etkisi olduğundan boncuk oluşumunda etkili olduğu vurgulanmıştır. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafenin fiber morfolojisi üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı, polimer çözeltisinin akış hızının ise artması ile fiber çap genişliğinin arttığı, solvent seçimi konusunda da çözücü çifti içinde asetonun kullanılmasının çözücüye daha uçucu hale getirdiği ve burada çap kalınlığından daha ziyade  $\beta$  faz içeriğine bakılmasının önemi raporlanmıştır.

Son yıllarda polimer matrisine grafen, grafen oksit,  $\text{SiO}_2$  vb. katkı malzemesinin eklenmesiyle  $\beta$  faz oranının artırılması dolayısıyla piezoelektrik performansının artırılması ve dayanımı yüksek, enerji üretim performansı daha iyi nanofiber mat üretilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Abbasipour ve ark. (2017) farklı morfoloji ve konsantrasyonlardaki grafen oksit, grafen ve halloysit nanotüp malzemelerini PVDF polimerine katkılarak piezoelektrik etkisi üzerine çalışma yapmışlardır. Elektro eğirme metodu kullanılarak hazırlanan nanofiber PVDF matların  $\beta$  faz oranları grafen oksit katkılı nanofiberlerde, katkisiz matlara göre %49'a kadar daha fazla olduğunu raporlamışlardır. Grafen katkısının daha düşük oranda  $\beta$  fazını arttırdığı ve ayrıca kullanılan halloysit mineralinin kullanımının daha ince fiber yapıların oluşumunda katkısının olduğunu belirtmişlerdir.

Mokhtari ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, ZnO, CNT, LiCl, PANI katkı maddeleri, PVDF'e belirli oranda eklenerek  $\beta$  faz oluşumu ve çıkış voltaj üretimlerini her bir katkı malzemesini kıyaslamak amacıyla elektrospin metodu ile fiber malzemeler üretilmiştir. Elektrospin şartlarının sabit tutulduğu bu çalışmada gerilme dayanımı, empedans, çıkış voltajı,  $\beta$  faz oluşumu ve fiber çapı değerleri incelenmiştir. Çalışmaya göre, en yüksek  $\beta$  fazı ve en yüksek çıkış voltaj değeri 230  $\mu\text{m}$  fiber çap genişliğine sahip CNT/PVDF'te gözlenmiş ve buna bağlı olarak çıkış voltajı (0.9 V) da en yüksek bu malzemede gözlenmiştir. Polimer çözeltisine LiCl eklenmesi ile CNT katkısına kıyasla çok daha düşük fiber çap genişliğine sahip (504 nm) fiber yapılar elde edilmiştir. Daha ince fiber yapıların oluşması daha yüksek kopma esnemesine sebep olduğundan ve bu özelliğinden dolayı tekstil uygulamalarında LiCl katkısını daha ilerideki çalışmalar için tavsiye etmiştir. 2020 yılında yaptıkları çalışmada ise Mokhtari ve ark. (2020)

PVDF/LiCl elektro eğirilmiş nanofiber matlar üretmişler ve bu matların piezoelektrik performansı bir titreşim ve darbe testi ile çıkış voltajı üzerinden incelenmişlerdir. Bulguya göre saf, yani katkısız PVDF nanofiber matlara kıyasla, LiCl'nin katkılanmasıyla çıkış voltajı 1.3 V'tan 5 V'a yükseldiği raporlanmıştır.

Sorayani Bafqi ve ark. (2015), elektro eğirme metodu ile PVDF ve ZnO nanoparçacıklarından oluşturulmuş olan nanofiber matların yapılarının çeşitli analizler ile incelemişler ve uygulanan voltaj, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe, çözelti akış hızı ve katkı oranı parametreleri üzerinden bir optimizasyon çalışması yapmışlardır. Polimer konsantrasyonunun %26, akış hızınının 0.5 ml/saat, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafenin 15 cm ve uygulanan voltajın sabit 16 kV'da tutularak 3 farklı ZnO (kütülece %0, %7 ve %15) hazırlanan matlar incelendiğinde  $\beta$  faz oranlarında ve üretilen çıkış voltajı değerinde artış görülmüştür. Sonuçlar, ZnO nanoparçacıklarının PVDF nanofiber matlarına ilave edilmesinin, katkısız PVDF numunelerine kıyasla piezoelektrik özelliklerini geliştirdiğini ve elektrik çıkışının, katkısız PVDF nanofiber mata kıyasla (0.351 V) yaklaşık 3.5 kat artırıldığı (1.1 V) raporlanmıştır.

Abolhasani ve ark. (2017), grafen katkılı PVDF kompozit nanofiber matlar hazırlamış ve bunların morfolojisi, kristallliği, polimorfizmi ve elektriksel çıktıları incelenmiştir. Nanofiberler, farklı grafen içerikleri ile elektro eğirme tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Grafen katkılı PVDF kristallerinin polimorfizmini değerlendirmek için DSC, FT-IR ve WAXD analizleri kullanıldı. Az miktarda grafen (ağırlıkça %0.1) ilavesinin nanofiberlerin  $\beta$  fazı oluşumunu ve açık devre voltajını önemli ölçüde arttırdığını gözlemişlerdir. Bununla birlikte, grafen içeriğindeki artış, rastgele yönlendirilmiş nanofiberlerin elektrik çıkış voltajını azaltmıştır. Üretilen PVDF/grafen nanojeneratör'ün, parmak hareketini tam olarak senkronize etme yeteneğine sahip olduğu ve ürettiği elektriğin, 30 saniye boyunca ticari bir LED'i yakabildiğini raporlamışlardır.

Haddadi ve ark. (2017), PVDF çözeltisine farklı miktarlarda nano boyuttaki SiO<sub>2</sub>'in eklenmesiyle kompozit nanofiber matların mekanik, termal, morfolojik ve piezoelektrik etkilerini araştırmıştır. Sonuçlar, SiO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla fiber çap genişliğinde bir artış (yaklaşık 125-350 nm) ve gerilme mukavemetinde yaklaşık %459 gibi artış gösterdiğini belirtmişlerdir. SiO<sub>2</sub> katkısının piezoelektrik özelliğine olumlu etkisi olduğunun vurgulandığı bu çalışmada SiO<sub>2</sub>'nin PVDF'e oranla kütülece % 0.5'i aşması durumunda  $\beta$  faz oranında ve üretilen çıkış voltajı değerinde bir düşüş görüldüğü, ancak yine de katkısız PVDF'e göre halen yüksek değerlere sahip olduğu raporlanmıştır.

Barstugan ve ark. (2019), PVDF polimerine grafen ve 4 farklı poli-p-fenilen benzobisoksazol (PBO) katkılayarak yaptıkları çalışmada üretilen kompozit nanofiber matların termal dayanımı, yüzey morfolojisi ve elektrik üretim kapasitesindeki değişimini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan 4 farklı PBO'ya göre FT-IR analizi sonucuna göre hesaplanan  $\beta$  fazı oranları, fiber çap genişlikleri ve termal dayanıklılığı karşılaştırılmıştır. Termal dayanım olarak katkısız PVDF nanofiber matlara göre yaklaşık 20 °C kadar arttığı ve grafen kullanımının bu dayanımı artırdığı belirtilmiştir. Alüminyum folyo üzerindeki 0.06 mm kalınlığındaki nanofiber mat ve bakır plaka üzerine doğrudan uygulanan 0.02 mm kalınlığındaki nanofiber matlara basınç uygulayarak üretilen voltaj değeri ölçülmüştür. Çıkan sonuca göre 0.06 mm kalınlığındaki numuneden 9.68 V ve 0.02 mm kalınlığındaki numuneden 60 V maksimum voltaj değeri ölçüldüğü raporlanmıştır.

Yadav ve ark. (2020) kütlece farklı oranlarda BN katkılı PVDF çözeltilerini elektro eğirme yöntemi ile hazırladıkları kompozit nanofiber matlarının piezoelektrik özelliklerini ve biyomekanik etki ile enerji hasadı kapasitelerini incelemişlerdir. Çalışmada elektro eğirme parametreleri sabit olacak şekilde çözelti akış hızı için 0.8 ml/saat, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe için 15 cm ve uygulanan voltaj için 22 kV değerleri seçilmiştir. Yapılan analizler neticesinde, en yüksek  $\beta$  faz oranına (%86) kütlece %0.4 BN katkılı nanofiber matta ulaşıldığı, kütlece %0.5 ve üzeri BN katkısı kullanıldığında  $\beta$  faz oranında düşüş görüldüğü belirtilmiştir. Ortalama 250 nm çap genişliğine sahip nanofiber matların görüntüleri incelendiğinde ise, BN katkısının artması ile hem fiber çap genişliğinde artış hem de viskozitenin artmasına bağlı olarak boncuksu yapıların oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Optimum şartta üretildiği belirtilen nanofiber matın maksimum 68 V elektrik üretim kapasitesine sahip olduğu belirlenirken, insan vücudu hareketleri üzerinden denemeler yapılmış ve parmak vurma ile 5 V ayak basma ile 98 V elektrik üretildiği raporlanmıştır.

Bir diğer elektro eğirme metodu ile hazırlanan, PVDF kompozit nanofiber mat üretimi çalışmasında, BN'den hazırlanan, BN nano tabakaları katkı olarak kullanılmıştır. Elektro eğirme parametrelerinin sabit tutulduğu ve yalnızca katkı malzemesi ile katkı malzemesinin kütlece farklı oranları üzerine bir çalışma yapılmıştır. BN nano tabakalı nanofiber matların diğer katkılı nanofiber mat malzemeye göre yüksek  $\beta$  faz oranına sahip olduğu, ayrıca ağırlıkça %4 BN nano tabaka katkılı nanofiber malzemenin piezoelektrik kapasitesinde, katkısız malzemelere göre %133 kadar bir iyileşmenin sağlandığı, parmak vurma ile 3V elektrik üretim değerine ulaşıldığı belirtilmiştir (Sekkarapatti Ramasamy ve ark., 2021).

Çalışmalar değerlendirildiğine genel amaç, üretilen fiber matların  $\beta$  fazı oranları ya da elektrik üretim çıkış voltaj değerleri yani piezoelektrik kapasiteleri çeşitli parametrelerin değiştirilerek artırılması amaçlanmıştır. Çalışmalar, elektro eğirme şartları, hazırlanan çözeltideki polimer konsantrasyonu, kullanılan çözücü ve çözücülerin birbirine oranları ve kullanılan katkı malzemeleri ile oranları üzerine olmuştur. Piezoelektrik özellik üzerine etki edebilecek çok sayıdaki parametrelerin optimizasyonu bu doğrultuda önem kazanmıştır. Bu çok sayıdaki parametrenin, geleneksel metot kullanarak bütün değişkenleri ile deneylerin yapılması ve burada üretilecek numunelerin değerlendirilmesi uzun süreceği gibi fazla malzemenin harcanmasından kaynaklı zaman ve maliyet açısından kayıp olacaktır. Optimizasyon çalışmaları, istatistiksel analizi kullanarak daha kolay ve verimli bir yaklaşımı temel alan deneysel tasarım metodu ile yapılabilmektedir.

Jiyong ve ark. (2017), 3-seviye faktöriyel ortogonal deneysel tasarımının kullanıldığı çalışmada, uygulanan voltaj, çözelti akış hızı ve iğne ucu genişliğinden oluşan 3 faktörün  $\beta$  fazı oranı ve  $\beta$  faz kristalliliğine olan etkisini ve 3 faktörün birbirleri ile karma etkisini incelemişlerdir. Deneysel tasarım sonucuna göre elektro eğirme parametreleri kontrol edilerek, yüksek  $\beta$  faz oranına sahip PVDF nanofiber matların elde edilebileceği ve çözelti akış hızının  $\beta$  faz üzerine olan etkisinin uygulanan voltaj ve iğne ucu çap genişliğinden daha büyük etkiye ve öneme sahip olduğu bulunmuştur. Çalışma, ayrıca farklı elektro eğirme parametrelerinin ve bu parametrelerin karma etkisinin deneysel tasarım metodu ile değerlendirilmesinin PVDF nanofiber matın optimum şartlarının belirlenmesinde büyük öneme sahip olduğunu belirtmiştir.

Chen ve ark. (2019), piezoelektrik performansı üzerine büyük etkisi olan ve yüksek oranda  $\beta$  faza içeriğine sahip PVDF nanofiber mat elde etmek için çok sayıda ve optimize edilmesi zor olan elektro eğirme parametrelerini, deneysel istatistik tekniğini kullanan yanıt yüzey metodu ile analiz etmişlerdir. Çalışmada voltaj, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe, çözelti akış hızı, PVDF konsantrasyonu ve altı farklı katkı malzemesinden oluşan toplam 10 faktör arasından en etkili 3 faktörün belirlenmesi için Plackett-Burman tasarımından faydalanılmıştır. En yüksek üç etkiye sahip olduğu belirlenen uygulanan voltaj, TBAC içeriği ve  $Fe_3O_4$  nanoparçacık içeriği parametreleri uygun seviyeler belirlenerek Box-Behnken yanıt yüzey metodu ile teorik olarak en yüksek  $\beta$  faz içeriğine sahip PVDF nanofiber mata ait optimum seviyeler belirlenmiştir. Katkısız olarak ve aynı elektro eğirme şartlarında üretilen saf PVDF ile optimum şartlarda deneysel tasarım metoduna göre üretilmiş olan numunenin FT-IR, XRD, DSC analizleri



ve piezoelektrik özellikleri karşılaştırıldığında teorik sonuca göre elde edilen tahminle tutarlı ve yüksek oranda  $\beta$  faz içeriğine sahip malzemelerin üretildiği raporlanmıştır.

Jin ve ark. (2020), 2-seviye faktöriyel ortogonal deneysel tasarımı kullandığı çalışmada, grafen içeriği, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe ve döner toplayıcının hızından oluşan 3 faktörün  $\beta$  faz oranı ve  $\beta$  faz kristallliği üzerine olan etkisini deneysel tasarım metodu ile incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan üç faktör de PVDF nanofiber matın  $\beta$  fazı üzerine önemli etkiye sahip olduğu ve içlerinden en çok grafen içeriğinin etkili parametre olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Optimum şartların belirlendiği bu çalışmada, grafen katkısı bulunmayan nanofiber mata göre optimum şartlarda üretilmiş nanofiber matın daha iyi piezoelektrik etki gösterdiği raporlanmıştır.

Gee ve ark. (2018), 4 faktör ve 3 seviyede (L9) ortogonal dizi Taguchi deneysel tasarım metodunu kullandıkları çalışmada toplamda 9 adet deney sonucu elde ettikleri nanofiber matların optimizasyon çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Çözücü olarak kullanılan DMF ve aseton içeriği yüzdesi, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe, çözelti akış hızı ve uygulanan voltajdan oluşan 4 farklı parametre arasından, deneysel tasarım sonucunda ANOVA analizine göre en yüksek etkiye çözücü oranı parametresinin sahip olduğu ve sonra sırası ile akış hızı, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe ve uygulanan voltaj olduğu bulunmuştur. Çalışmada çözücü içeriğinde aseton oranının artması ile çözücü uçuculuğun arttığı ve  $\beta$  faz oranına olumlu etkisi olduğu, ancak asetonun oranının %50'nin üzerinde olduğu durumlarda tam tersi olumsuz etkiye sebep olduğu raporlanmıştır. İkinci büyük etkiye sahip olan çözelti akış hızı parametresinin ise  $\beta$  faz oranına etkisinin belirsiz olduğu bildirilmiştir. Uygulanan voltaj ile iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe parametrelerinin ise pozitif ve bu iki parametredeki 3 seviyenin de birbirine yakın ve sınırlı etkiye sahip olduğu ayrıca belirtilmiştir.

Bu tez çalışmasında literatür araştırmaları ve bulgulara göre yüksek  $\beta$  faz oranına sahip, kompozit film ve kompozit nanofiber mat malzemelerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, literatürde film malzemeler üzerine deneysel tasarım metodunun kullanıldığı çok sınırlı sayıda çalışmaya rastlanılmış olup,  $\beta$  faz ve piezoelektrik özellik açısından değerlendirmeler yapılmamıştır. Tez çalışması ile birlikte her bir parametrenin optimum değerleri, bu parametrelerinin birbirleri ile olan ilişkisi ve  $\beta$  fazına olan etki derecelerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Nanofiber mat malzemeler üzerine ise  $\beta$  fazı oranını etkileyebilecek elektro eğirme şartları, çözelti içerikleri ve katkı malzemeleri dikkate alınmış, çok sayıdaki parametreler arasından en etkili parametreler belirlendikten sonra bir optimizasyon çalışmasının yapılması hedeflenmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında, elektro eğirme ve döküm yöntemleri kullanılarak kompozit PVDF güç üreteçlerinin üretimi için pelet formunda hibrid polimer PVDF (molekül ağırlığı: 455000 g/mol) ve çözücü olarak kullanılan DMF Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Nanofiber matların üretiminde çözücü çifti olarak DMF ile birlikte kullanılan aseton Carlo Erba'dan temin edilmiştir. Katkı maddesi olarak grafen Hummers metodu ile üretilmiş ve bu çalışmada kullanılmıştır. BN katkı malzemesi %99.85 saflıkta yaklaşık 65-75 nm parçacık boyutlarında olacak şekilde Molchem firmasından satın alınmıştır. Bir diğer katkı malzemesi SiO<sub>2</sub>, yaklaşık 44 µm parçacık boyutlarında Nanokar firmasından temin edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan bütün kimyasallar herhangi bir ek saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

##### 3.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, analizi yapılacak olan malzemenin kızıl ötesi (IR) ışığı soğurması temeline dayanmaktadır. İncelenen malzemenin molekül yapısındaki bağlar hakkında bilgiye, bağların titreşim ve dönme hareketleri için gerekli dalga enerjisini soğurması ölçülerek ulaşılır.

Bruker Vertex 70 marka ve modele sahip FT-IR spektroskopisi cihazı, zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) modu kullanılarak 400–4000 cm<sup>-1</sup> aralığında 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte PVDF fiber ve film malzemelerinin kristal fazların oluşumunu belirlemek için kullanıldı.

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

X-ışını kırınım analizi (XRD), bir malzemenin kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özelliklerini belirlemek için kullanılan ve analizi esnasında malzemeye herhangi bir hasar ya da tahribat bırakmayan bir tekniktir. Çalışma prensibi basitçe şu şekilde özetlenebilir; her bir malzemenin özel kimyası, kendine has atomik düzeni olduğundan, malzemeye X ışınları gönderilip ardından malzemedan ayrılan X-ışınlarının yoğunlukları ve saçılma açılarını ölçüldüğünde parmak izi gibi her bir malzemenin tanımlanabilmesine olanak tanır.

PVDF fiber ve film malzemelerinin kristal yapısı, Bruker D8 Advance marka ve modele sahip XRD analiz cihazı kullanılarak oda sıcaklığında  $2\theta = 5$  ve  $80^\circ$  arasında Cu K- $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  ve güç = 40V) şartlarında malzemelerin kristal yapısı incelenmiştir.

### 3.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), numuneye kontrollü bir sıcaklık değişimi uygulanırken giren veya çıkan ısı akışını, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçen bir termal analiz yöntemidir. Numunenin ısıtma veya soğutma sırasında ne kadar enerji emdiğini veya saldığını ölçer. Erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme sıcaklıkları ve entalpi tayinleri gibi numuneye ait özelliklerin belirlenmesinde kullanılır.

Mettler Toledo TGA/DSC2 Star System marka ve modele sahip DSC cihazı kullanılarak N<sub>2</sub> ve hava atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızında ve 25°C ila 200°C arasında gerçekleştirilmiştir.

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

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), analiz için büyütülmüş bir görüntü elde etmek üzere numuneye bir elektron demeti göndererek tarayan, numuneye ait yüzey morfolojisi hakkında bilgiler içeren sinyaller üreterek görüntüye dönüştüren bir elektron mikroskobu türü ve analiz cihazıdır. Bu çalışmada, ZeissEvo LS 10 marka ve modele sahip SEM cihazıyla elektro eğirme yöntemi ile elde edilen fiberlerin yapıları, fiber çap dağılımları incelenmiştir.

### 3.2.5. EDX

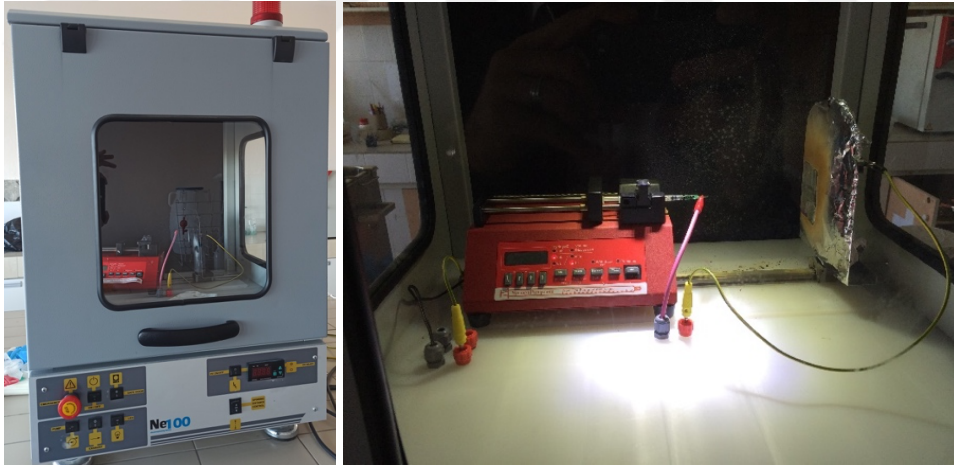
Bir numunenin temel bileşimi hakkında bilgi almak için kullanılan bu analiz yönteminde, elektron mikroskobu kullanılarak SEM analizinde olduğu gibi elektron demeti gönderilir. Bu elektronlardan bazıları, numunenin elektronlarıyla çarpışarak elektronları yörüngelerinden ayrılmaya zorlar. Boş yerler, yüksek enerjili elektronlar tarafından yayılan x-ışınları ile doldurulur ve yayılan x-ışınları incelenerek numunenin temel bileşimleri belirlenebilir. Bu çalışmada elektro eğirme yöntemi ile elde edilmiş fiber matların içeriği ve kullanılan katkı malzemelerinin iyi dağılım sergileyip sergilemediğini görmek için hem elemental hem de haritalama yöntemi ile analizi gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.7. Osiloskop

Osiloskop cihazı, elektrik voltajını zamanın bir fonksiyonu olarak sinyalleri iki boyutlu bir çizim halinde grafiksel olarak gösteren bir tür elektronik test cihazıdır. Çalışmada PVDF fiber ve film malzemelerin tepeden tepeye çıkış voltajı, AATech ADS-3102B marka ve modelde bir dijital osiloskop kullanılarak belirlendi.

### 3.2.8. Elektro Eğirme Cihazı

Elektro eğirme cihazı voltaj farkını kullanarak çözeltinin toplayıcı plaka üzerinde fiber halinde biriktirilmesi için kullanılan cihazdır. Temel bir elektro eğirme cihazı bir pompa, çözeltiyi içeren şırınga, güç ünitesi ve toplayıcı plakadan oluşmaktadır. Şırınga içerisindeki çözelti iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki uygulanan voltaj farkı ile şırınga ucunda çözeltide bir Taylor konisi oluşturularak, spreyleme şeklinde toplayıcı plakaya fiber formlar halinde birikir. Bu çalışmada, elektro eğirme cihazında kullanılan parametreler de dahil olmak üzere çözelti özelliklerini etkileyen parametreler değiştirilerek fiber matların üretimi gerçekleştirilmiştir. Cihaza ait görsel Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Elektro eğirme cihazına ait görsel.

## 3.3. Piezoelektrik Özellikli Malzemelerin Hazırlanması

### 3.3.1. Elektro Eğirme Yöntemi ile Nanofiber Matların Hazırlanması

Elektro eğirme yöntemi ile fiber matların hazırlanmasında deneysel tasarım yöntemlerinden Taguchi yöntemi seçilmiş ve bu yöntemde kullanılacak parametreler, parametrelere ait seviye sayısı ve seviye değerleri ilk olarak literatür araştırmaları

doğrultusunda belirlenmiştir. Belirlenen parametreler ve seviyelerine göre daha sonra elektro eğirme çözeltileri hazırlanmış ve yine belirlenen elektro eğirme şartlarında nano boyutta fiber matların elde edilmesi amaçlanmıştır.

### 3.3.1.1. Parametrelerin belirlenmesi ve Taguchi deneysel tasarımının oluşturulması

Elektro eğirme metodu ile kompozit PVDF nanofiber matların üretiminde kullanılacak parametre ve her bir parametre seviyeleri Çizelge 3.1.'de verilen önceki çalışmalar ve bulgular değerlendirilerek belirlenmiştir. Daha önceki çalışmalar incelenerek, elektro eğirilmiş nanofiber matların piezoelektrik özelliklerine etkileri ve bu doğrultuda elde edilen veriler, çalışmamızda kullanacağımız parametrelerin, parametrelere ait seviyelerin, aralıklarının ve alt üst limitlerinin belirlenmesinde yol gösterici olmuştur. Bu tez çalışmasında; iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe (İTM), çözeltinin akış hızı, polimer konsantrasyonu, çözücü çifti oranı (DMF/aseton), uygulanan voltaj değeri, katkı malzemesi seçimi ve ağırlıkça katkı malzemesi oranı olmak üzere toplamda 7 parametre ile elektro eğirilmiş kompozit PVDF nanofiber matların piezoelektrik özellik üzerindeki çeşitli operasyonel koşulların etkisinin değerlendirilmesi planlanmıştır.

Bu tez çalışmasında, tam faktöriyel tasarım ile 7 parametre ve 3 seviyede toplam 2187 ( $3^7$ ) adet deney yapmak yerine, gerekli deney sayısını azaltarak, en uygun parametre kombinasyonu ile optimum seviyelerin belirlenmesi için Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılmıştır. Parametrelerin optimal seviyeleri ve sonuca olan etki değerlerini kabul edilebilir hata payı ile tahmin etmek için ortogonal diziler kullanılmaktadır. Oluşturulan deney tasarımını optimize etmek için Minitab 18 yazılımı kullanılmıştır. Yazılım kullanılarak L27 ( $3^7$ ) ortogonal dizi oluşturulmuştur. İstenilen parametre ve seviye sayısına göre (7 parametre ve 3 seviyede) 27 adet deney planlanmıştır. Çizelge 3.2'de L27 ortogonal dizisinde kullanılmak üzere belirlenmiş parametre ve seviyeler listelenmiştir.

Bu metodun temelinde sinyal gürültü oranının (S/G) hesaplanması kilit noktadır. Deneysel sonuçlardan gelen veriler S/G oranına dönüştürülerek değerlendirilir. Burada S/G oranındaki S, deney verilerinden alınan gerçek değeri, G ise deney tasarımına dahil olmayan ancak deney sonucunu etkileyen durumları ifade etmektedir. Sinyal gürültü oranı, farklı gürültü koşulları altında yanıt değerinin nominal veya hedef değere göre nasıl değiştiğini ölçmektedir. Gerçekleştirilen deneyin amacına bağlı olarak üç kategoriye

ayrılır: küçük daha iyi (eşitlik 3.1), nominal en iyi (eşitlik 3.2) ve büyük daha iyi (eşitlik 3.3).

$$S/G = -10 \log[\sum(Y^2)/n] \quad (3.1)$$

$$S/G = -10 \log[\sum(\bar{Y})/\sigma^2] \quad (3.2)$$

$$S/G = -10 \log[\sum(1/Y^2)/n] \quad (3.3)$$

Yukarıda verilen üç eşitlikte Y, yanıt değerini, n, yanıt sayısını (deney sayısı),  $\bar{Y}$ , yanıt değerlerinin ortalamasını,  $\sigma$ , Y değerinin standart sapmasını ifade etmektedir (Amadane ve Mounir, 2022). Deneilerin 3 kere tekrarlanması ile elde edilen yanıt değerlerine (Y), S/G oranı büyük daha iyi prensibi ile Taguchi deney tasarımı uygulanmıştır. Yanıt değerleri, FT-IR analizleri ile hesaplanan  $\beta$  faz oranları olarak belirlendi. Parametreler arasından en etkili olanın belirlenmesi için Taguchi deneysel tasarım bulguları, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak modellenmiştir.

**Çizelge 3.1.** Önceki çalışmalarda nanofiber mat üretiminde kullanılan parametreler ve optimum seviyeler.

Referans	İTM (cm)	Akış hızı (ml/saat)	DMF/aseton	Voltaj (kV)	Polimer konsantrasyonu (kütlece %)	Katkı malzemesi	Katkı oranı (kütlece %)	Deney sayısı
(Gee ve ark., 2018)	10-13- <b>16</b>	0.7-0.75- <b>0.8</b>	100/0-80/20- <b>60/40</b>	9-11.5- <b>14</b>	<b>12</b>	-	-	9
(Salehi ve ark., 2020)	<b>17</b>	<b>0.2</b>	<b>100/0</b>	<b>19-21-23</b>	<b>14-16-18</b>	-	-	23
(Ghafari ve ark., 2018)	<b>10</b>	min.0.5-maks. 3.8 opt. <b>2</b>	min.0.2-maks. 3.0 opt. <b>1.49</b>	min. 7.5-maks. 13.6 opt. <b>13.6</b>	min. 15-maks. 30 opt. <b>27.5</b>	-	-	33
(Motamedi ve ark., 2017)	14-16- <b>18-20</b>	0.3- <b>0.5</b> -0.7	<b>DMAC/Aseton 50/50</b>	10- <b>15</b> -20	10-20-25- <b>30</b>	-	-	16
(Gheibi ve ark., 2014)	10-12- <b>15</b>	<b>0.5</b>	<b>60/40-80/20</b>	13-15-17- <b>20</b>	10-14-17-20-23- <b>26-30</b>	-	-	21
(Jiyong ve ark., 2017)	<b>15</b>	0.5- <b>1</b> -1.5-2-3	<b>40/60</b>	14-16-18- <b>20-22-24</b>	<b>10</b>	-	-	15
(Sorayani Bafqi ve ark., 2015)	15-16- <b>17</b>	0.5- <b>0.55</b>	<b>60/40</b>	12/14/ <b>16</b>	<b>26</b>	<b>ZnO</b>	0-7- <b>15</b>	23
(Jin ve ark., 2020)	<b>4</b> -10-16	<b>0.6</b>	<b>60/40</b>	<b>18</b>	<b>12</b>	<b>Grafen</b>	0-0.5- <b>1</b>	13
(Zeyrek Ongun ve ark., 2020)	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>50/50</b>	<b>20-25 arası</b>	<b>10</b>	<b>GO-RGO</b>	0.4- <b>0.8</b>	5
(Chen ve ark., 2019)	min. 9 maks.15 opt. <b>10</b>	min.0.8- max.1.5 opt. <b>0.8</b>	<b>60/40</b>	min. 8- maks. 25 opt. <b>24.22</b>	min. 12-maks. 18 opt. <b>12</b>	<b>Fe3O4-TBAC-GO</b> vs.	0-0.2 Fe3O4: <b>0.17</b> TBAC:7	30

Dipnot: Optimum seviyeler her bir parametre için **kalınlık** olarak belirtilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Taguchi deney tasarımı ile nanofiber mat üretiminde kullanılan parametrelere ait seviyeler.

Parametre	Birim	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
İTM	cm	9	13	17
Akış hızı	ml/saat	0.4	0.5	0.6
DMF/aseton	Hacim oranı	1.25	1.50	1.75
Voltaj	kV	15	18	21
Polimer konsantrasyonu	Kütlece %	15	20	25
Katkı malzemesi	-	Grafen	BN	SiO <sub>2</sub>
Katkı oranı	Kütlece %	0.5	1.0	1.5

### 3.3.1.2. Elektro eğirme çözeltisinin hazırlanması

Çizelge 3.3'te verilen deney programına göre, değişen polimer konsantrasyonlarda, çeşitli katkı malzemelerinin kütlece farklı oranlarında ve DMF/aseton çözücü çifti oranlarında elektro eğirme çözeltileri hazırlandı. İlk olarak PVDF bir homojenizatör kullanılarak DMF içinde 2 saat süresince çözülmüştür. PVDF peletleri çözüldükten sonra katkı maddesi ve aseton eklenmiş ve 1 saat homojenizatörde karıştırılmıştır. Homojenizatör işlemleri sırasında malzemenin katılaşmasını önlemek amacıyla soğutma işlemi ile karışımda sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Çözelti daha sonra ultrasonik banyoda 1 saat süresince tutularak homojen hale gelmesi sağlanmıştır. Hazırlanan solüsyon 21 gauge çaplı ve 2 ml hacimli iğneli şırıngalara yerleştirildi ve uygun akış hızında elektro eğirme işlemi gerçekleştirildi.

### 3.3.1.3. PVDF nano-üreteçlerinin hazırlanması

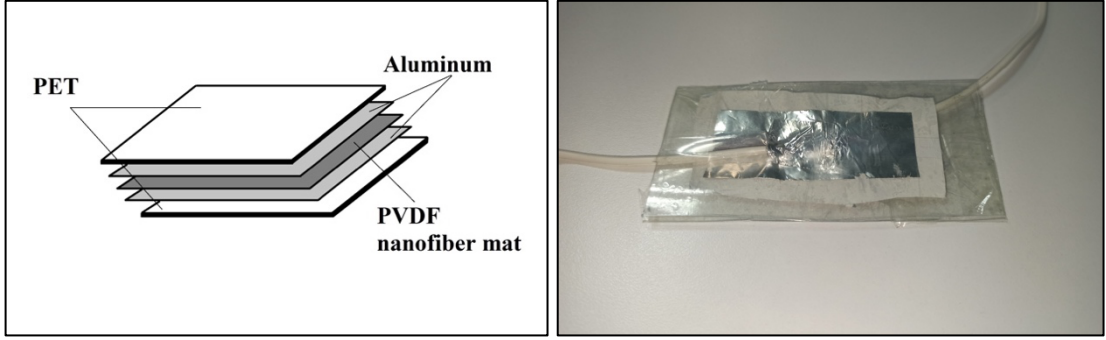
Yatay şekilde konumlanmış elektro eğirme düzeneği bir besleme ünitesi, yüksek voltajlı bir güç kaynağı ve topraklanmış bir toplayıcı plakası olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Elektrik yüklü bir jet oluşturarak polimer çözeltisine çeşitli büyüklükte voltaj uygulanarak, belirli mesafelerde fiber yapılar toplayıcı plakaya aktarılmıştır. Elektrik alanı, iğne ucundaki polimer damlacıklarını çekerek Taylor konisinin oluşmasına neden olur. Taylor konisi, yüklü yüzeyin elektriksel gücünün ve yüzey geriliminin dengeli hareketiyle oluşturulur. Uygulanan yüksek voltaj, Taylor konisinin uzamasına neden olarak, eşik voltajını aştığında jet yayılmasını sağlar. Taylor koni jetinin, elektro eğirme çözelti özelliklerinden (viskozite, yüzey gerilimi) ve proses parametrelerinden (uygulanan voltaj, çözelti akış hızı, iğne ucu toplayıcı arası mesafe) etkilenmesi beklenir. Toplayıcı plaka üzerine yerleştirilen alüminyum folyo üzerine biriktirilen fiber malzemeler elektrik üretim kapasitesi ve dielektrik özelliklerini incelemek üzere nano-üreteçlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.



**Çizelge 3.3.** L27 Taguchi ortogonal dizi tasarımına göre nanofiber mat üretimi deney programı.

No	İTM (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Polimer konsantrasyonu (kütlece %)	DMF/aseton	Voltaaj (kV)	Katkı malzemesi	Katkı oranı (kütlece %)
1	9	0,4	15	1,25	15	Grafen	0,5
2	9	0,4	15	1,25	18	BN	1
3	9	0,4	15	1,25	21	SiO <sub>2</sub>	1,5
4	9	0,5	20	1,5	15	Grafen	0,5
5	9	0,5	20	1,5	18	BN	1
6	9	0,5	20	1,5	21	SiO <sub>2</sub>	1,5
7	9	0,6	25	1,75	15	Grafen	0,5
8	9	0,6	25	1,75	18	BN	1
9	9	0,6	25	1,75	21	SiO <sub>2</sub>	1,5
10	13	0,4	20	1,75	15	BN	1,5
11	13	0,4	20	1,75	18	SiO <sub>2</sub>	0,5
12	13	0,4	20	1,75	21	Grafen	1
13	13	0,5	25	1,25	15	BN	1,5
14	13	0,5	25	1,25	18	SiO <sub>2</sub>	0,5
15	13	0,5	25	1,25	21	Grafen	1
16	13	0,6	15	1,5	15	BN	1,5
17	13	0,6	15	1,5	18	SiO <sub>2</sub>	0,5
18	13	0,6	15	1,5	21	Grafen	1
19	17	0,4	25	1,5	15	SiO <sub>2</sub>	1
20	17	0,4	25	1,5	18	Grafen	1,5
21	17	0,4	25	1,5	21	BN	0,5
22	17	0,5	15	1,75	15	SiO <sub>2</sub>	1
23	17	0,5	15	1,75	18	Grafen	1,5
24	17	0,5	15	1,75	21	BN	0,5
25	17	0,6	20	1,25	15	SiO <sub>2</sub>	1
26	17	0,6	20	1,25	18	Grafen	1,5
27	17	0,6	20	1,25	21	BN	0,5

Nano-üreteçleri hazırlamak için, elektro eğrilmiş dikdörtgen şekilli nanofiber matlar (12 cm<sup>2</sup>: 6 cm x 2 cm), her iki aktif katman üzerine alüminyum folyo olacak şekilde yerleştirilmiştir. Osiloskop cihazı ile elektrik üretim kapasitelerini belirlemek için her iki taraftaki alüminyum folyolara bakır tel bağlanmıştır. Tüm nano-üreteçler mekanik mukavemeti ve yalıtımı artırmak için polietilen tereftalat ile ticari kağıt bantlar kullanılarak kaplandı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Nanofiber mat kullanılarak hazırlanmış nano-üretece ait şematik görünüm ve görsel.

### 3.3.2. Döküm Yöntemi ile Film Malzemelerin Hazırlanması

Döküm yöntemi ile fiber matların hazırlanmasında, deneysel tasarım yöntemlerinden Taguchi yöntemi seçilmiş ve bu yöntemde kullanılacak parametreler, parametrelere ait seviye sayısı ve seviye değerleri ilk olarak literatür araştırmaları doğrultusunda belirlenmiştir. Belirlenen parametreler ve seviyelerine göre daha sonra döküm çözeltileri hazırlanmış ve yine belirlenen pres süresi parametre seviyelerine uygun film malzemelerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

#### 3.3.2.1. Parametrelerin belirlenmesi ve Taguchi deneysel tasarımın oluşturulması

Döküm metodu ile kompozit PVDF film malzemelerin üretiminde kullanılacak parametre ve her bir parametreye ait seviyeleri Çizelge 3.4.'de verilen önceki çalışmalar ve bulgular değerlendirilerek belirlenmiştir. Daha önceki çalışmalar incelenerek, film malzemelerin piezoelektrik özelliklerine etkileri ve bu doğrultuda elde edilen veriler, çalışmamızda kullanacağımız parametrelerin, parametrelere ait seviyelerin, aralıklarının ve alt üst limitlerinin belirlenmesinde yol gösterici olmuştur. Bu tez çalışmasında, döküm yöntemi ile hazırlanan film malzemelerin üretiminde polimer konsantrasyonu, katkı malzemesi seçimi, kütlece katkı malzemesi oranı ve presleme süresi olmak üzere toplamda 4 parametre ile döküm metodu ile üretilmiş kompozit PVDF film malzemelerin piezoelektrik özellik üzerindeki çeşitli operasyonel koşulların etkisinin değerlendirilmesi planlanmıştır.

**Çizelge 3.4.** Önceki çalışmalarda film malzeme üretiminde kullanılan parametreler ve optimum seviyeler.

Referans	Polimer konsantrasyonu (kütlece %)	Katkı malzemesi	Katkı oranı (kütlece %)	Isıl işlem	Kutuplama
(Muralidhar ve Pillai, 1986)	-	BaTiO <sub>3</sub>	0-10-30-50-70-90	-	-
(Ning ve ark., 2013)	-	MWCNT	0-0.025-0.05-0.1-0.2-0.3	%400-500 germe (60 °C)	Step-wise 60 MV/m
(Mishra ve ark., 2020)	20	GO-rGO	0.1-0.5-1-2	150 °C 150 kg/cm <sup>2</sup>	-
(Kar ve ark., 2015)	4	GeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	5-10-15	-	-
(Alamusi ve ark., 2012)	25	rGO	0.01-0.02-0.03-0.05-0.1-0.2	%400-500 germe (60 °C)	Step-wise 60 MV/m
(Ataur Rahman ve ark., 2013)	5	GO-rGO	0.1	150 °C	-
(Gaur ve ark., 2015)	6	SiO <sub>2</sub>	0-1-3-9	-	-

Dipnot: Optimum seviyeler her bir parametre için **kalin** olarak belirtilmiştir.

Çalışmada, tam faktöriyel tasarım ile 4 parametre ve 3 seviyede toplam 81 (3<sup>4</sup>) adet deney yapmak yerine, gerekli deney sayısını azaltarak, en uygun parametre kombinasyonu ile optimum seviyelerin belirlenmesi için Taguchi deneysel tasarım metodu kullanılmıştır. Minitab 18 yazılımı kullanılarak, parametrelerin optimal seviyeleri ve sonuca olan etki değerlerini kabul edilebilir hata payı ile tahmin etmek için ortogonal diziler kullanılmıştır. İstenilen parametre ve seviye sayısına göre (4 parametre ve 3 seviyede) 9 adet deney planlanmıştır. Çizelge 3.5'te L9 ortogonal dizisinde kullanılmak üzere belirlenmiş parametre ve seviyeler listelenmiştir.

**Çizelge 3.5.** Taguchi deney tasarımı ile film malzeme üretiminde kullanılan parametrelere ait seviyeler.

Parametre	Birim	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Polimer konsantrasyonu	Kütlece %	5	10	15
Katkı malzemesi	-	Grafen	BN	SiO <sub>2</sub>
Katkı oranı	Kütlece %	0.05	0.10	0.15
Presleme süresi	Saat	1	2	3

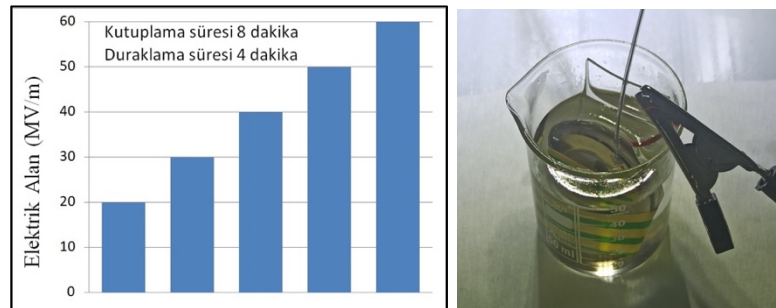
Deneylerin 3 kere tekrarlanması ile elde edilen yanıt değerlerine, S/G oranı büyük daha iyi prensibi ile Taguchi deney tasarımı uygulanmıştır (eşitlik 3.3). Yanıt değerleri, FT-IR analizleri ile hesaplanan  $\beta$  faz oranları olarak belirlendi. Parametreler arasından en etkili olanın belirlenmesi için Taguchi deneysel tasarım bulguları, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak modellenmiştir.

### 3.3.2.2. Döküm çözeltisinin hazırlanması

Çizelge 3.6'da verilen deney programına göre, değişen polimer konsantrasyonlarda, çeşitli katkı malzemelerinin ve kütlece farklı katkı oranlarında döküm çözeltileri hazırlandı. PVDF, bir manyetik karıştırıcı yardımı ile DMF çözücüsü içerisinde 2 saat süresince ve tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. PVDF'in çözünme işlemi süresince, kullanılacak katkı malzemeleri DMF içerisinde ultrasonik banyoda tutuldu. PVDF'in çözünme işlemi gerçekleştikten sonra katkı malzemeleri çözünmüş polimer çözeltisi içerisine ilave edildi. Elde edilen çözelti tekrar 15 dakika homojenizatörde homojen bir çözelti elde edinceye dek karıştırıldı ve sonrasında 15 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Çözelti köpükleme yapmayacak şekilde cam petri kaplarına döküldü ve varsa kabarcıkların giderilmesi sağlandı. Petri kaplarındaki çözelti 60°C'de 10 saat etüvde bekletildi.

Deney programında belirlenen sıcak pres süreleri dikkate alınarak film malzemeler sıcak pres ile farklı sürelerde malzemeye ikinci kristalleşme kazandırmak amaçlanmıştır. Sıcaklık erime sıcaklığının altında, 130 °C'de sabit tutulmuştur.

Isıl işlem uygulanmış bütün film malzemeler 2.5 cm çapında dairesel şekilde kesilip hazırlanarak, polarizasyon ile dipollerin yönlendirilerek hizalanmasını sağlamak amacı ile adım adım (step wise) kutuplama yöntemi silikon yağı içerisinde uygulanmıştır. Film malzemelerin her iki yüzüne elektrotlar bağlanmış ve başlangıç elektrik alanı 20 MV/m olacak şekilde ani voltaj uygulaması sırasında malzemenin bozulmasını önlemek için, 8 dakika kutuplama açık 4 dakika kutuplama kapalı olacak şekilde, toplamda 5 adımda kutuplama tamamlanmıştır. Her bir adımda elektrik alanı 10 MV/m artırarak maksimum 60 MV/m'ye ulaşılmıştır (Şekil 3.3).



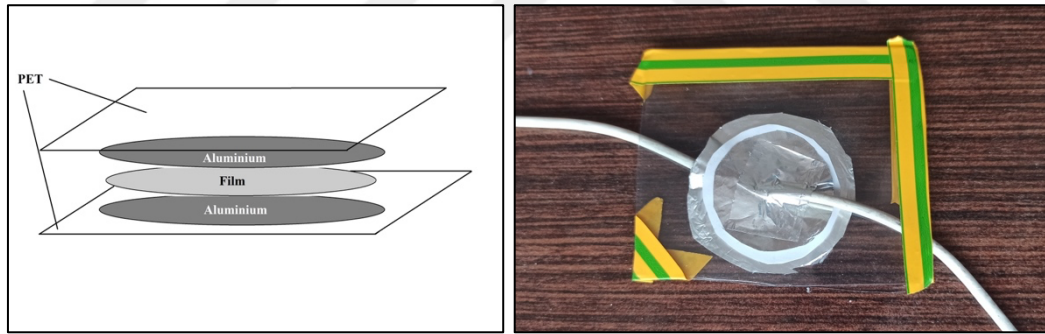
Şekil 3.3. Adım adım (step wise) kutuplama yönteminin uygulanması.

**Çizelge 3.6.** L9 Taguchi ortogonal dizi tasarımına göre film malzeme üretimi deney programı.

No	Polimer konsantrasyonu (kütlece %)	Katkı malzemesi	Katkı oranı (kütlece %)	Presleme süresi (saat)
1	5	Graphene	0.05	1
2	5	BN	0.10	2
3	5	Quartz	0.15	3
4	10	Graphene	0.10	3
5	10	BN	0.15	1
6	10	Quartz	0.05	2
7	15	Graphene	0.15	2
8	15	BN	0.05	3
9	15	Quartz	0.10	1

### 3.3.2.3. PVDF film üreteçlerinin hazırlanması

Üreteçleri hazırlamak için, döküm yöntemi ile üretilmiş 2.5 cm çapında dairesel şekilli film malzemeler, her iki aktif katman üzerine alüminyum folyo gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Osiloskop cihazı ile elektrik üretim kapasitelerini belirlemek için her iki taraftaki alüminyum folyolara bakır tel bağlanmıştır. Tüm üreteçler mekanik mukavemeti ve yalıtımı artırmak için polietilen tereftalat (PET) ile ticari kağıt bantlar kullanılarak kaplandı (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4.** Film malzeme kullanılarak hazırlanmış üretece ait şematik görünüm ve görsel.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Fiber Malzemeler

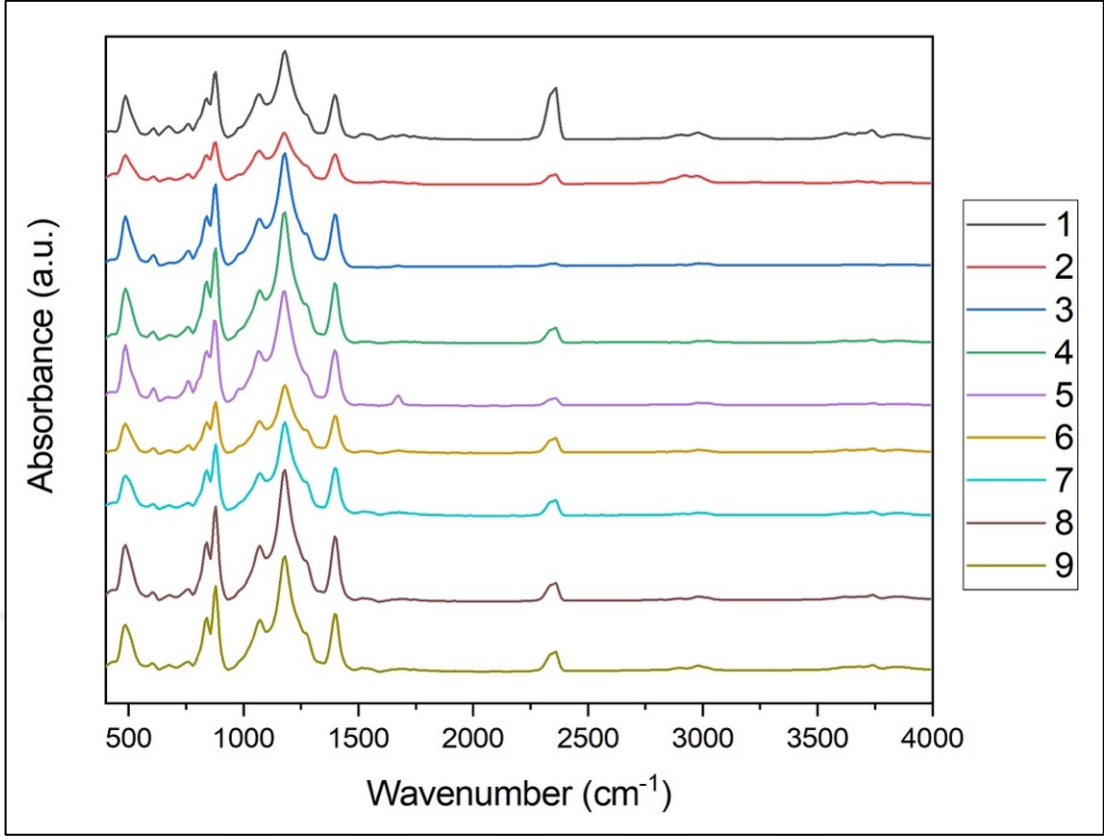
Toplamda üretilen 27 adet deney içerisinde, optimum şartların belirlenebilmesi için yanıt değer FT-IR analizi ile hesaplanmış  $\beta$  faz yüzdeleri kullanılarak Taguchi yöntemi ile değerlendirme yapılmıştır. Bu değerlendirme neticesinde parametrelere ait etki dereceleri ve en anlamlı etkiye sahip olan parametreler belirlenmiştir. Anlamlı etkiye sahip olduğu belirlenen parametreler üzerinden yeni bir deneysel tasarımın uygulanması ile optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlarda üretilmiş olan nanofiber mat FT-IR, XRD, SEM, EDX, DSC analizleri ile incelenmiştir.

#### 4.1.1. Taguchi Deneysel Tasarımı ile Optimizasyon Bulguları

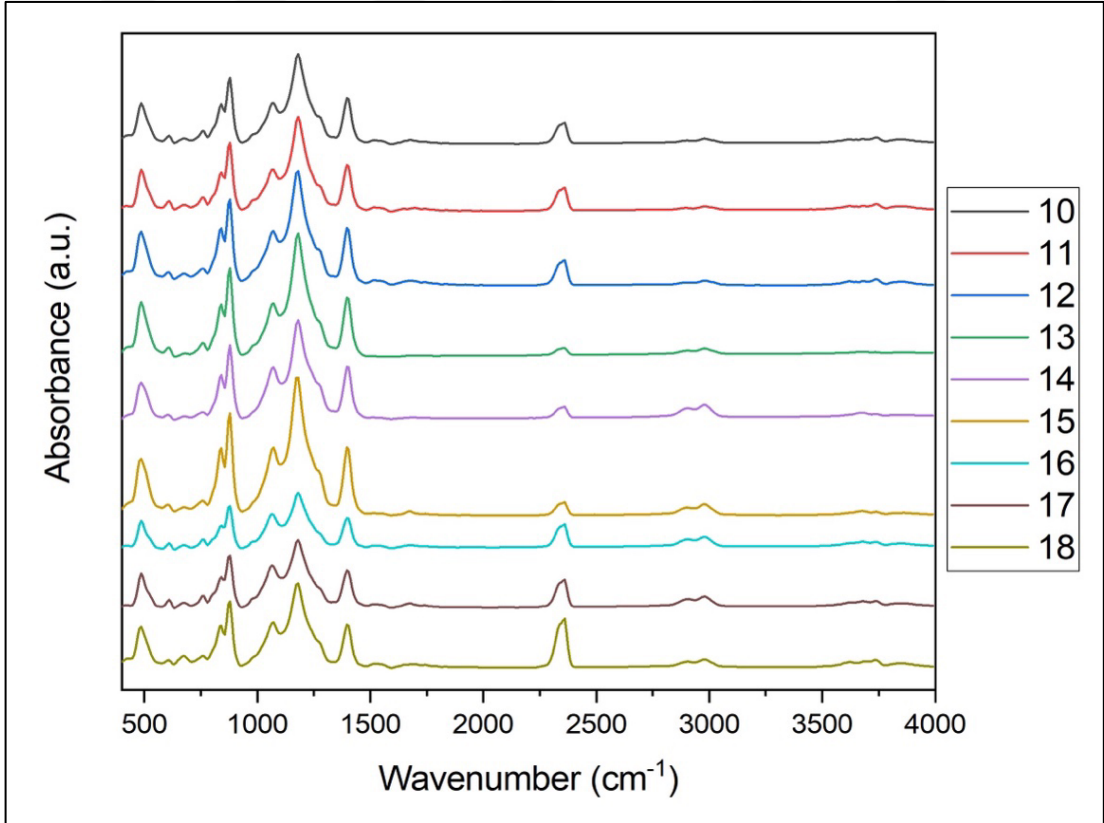
Daha önce oluşturulmuş deney programına göre üretilen nanofiber matların FT-IR analizi sonucunda hesaplanan  $\beta$  faz yüzdeleri yanıt değer olarak deney tasarımında kullanılmıştır. Önceki araştırma ve bulgulara göre (Sorayani Bafqi ve ark., 2015; Jiyong ve ark., 2017; Chen ve ark., 2019; Jin ve ark., 2020), PVDF fiber matların FT-IR spektrumları incelendiğinde, sırasıyla karakteristik  $\beta$  ve  $\alpha$  kristal fazlarına  $840\text{ cm}^{-1}$  ve  $763\text{ cm}^{-1}$ 'de titreşim pikleri karşılık gelmektedir.  $\beta$  ve  $\alpha$  fazlarının absorpsiyon pikleri, eşitlik (4.1) kullanılarak her bir nanofiber mata ait  $\beta$  kristal fazın yüzdeleri hesaplanmıştır (Salimi ve Yousefi, 2003).

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta}/K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad \text{Eşitlik (4.1)}$$

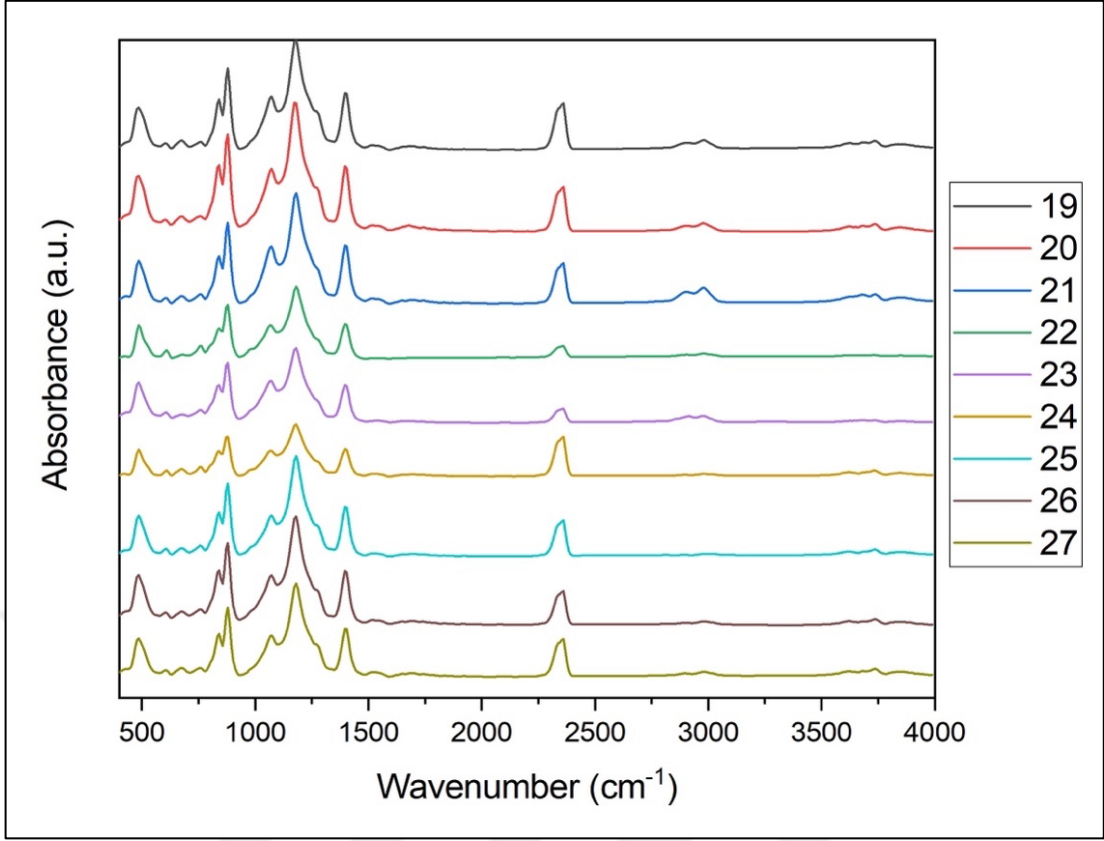
Burada  $A_{\alpha}$ ,  $A_{\beta}$ ,  $763\text{ cm}^{-1}$  ve  $840\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarına ait FT-IR absorbans değerlerini ve sırasıyla  $K_{\alpha}$  ( $6.1 \times 10^4\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) ve  $K_{\beta}$  ( $7.7 \times 10^4\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) ilgili dalga sayılarına ait absorpsiyon katsayılarını temsil etmektedir. Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilen FT-IR analizleri ile belirlenen ve yanıt değer olarak kullanılan PVDF nanofiber matlarının  $\beta$  kristal faz yüzdeleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. L27 1-9 numaralı deneylere ait FT-IR grafiği.



Şekil 4.2. L27 10-18 numaralı deneylere ait FT-IR grafiği.



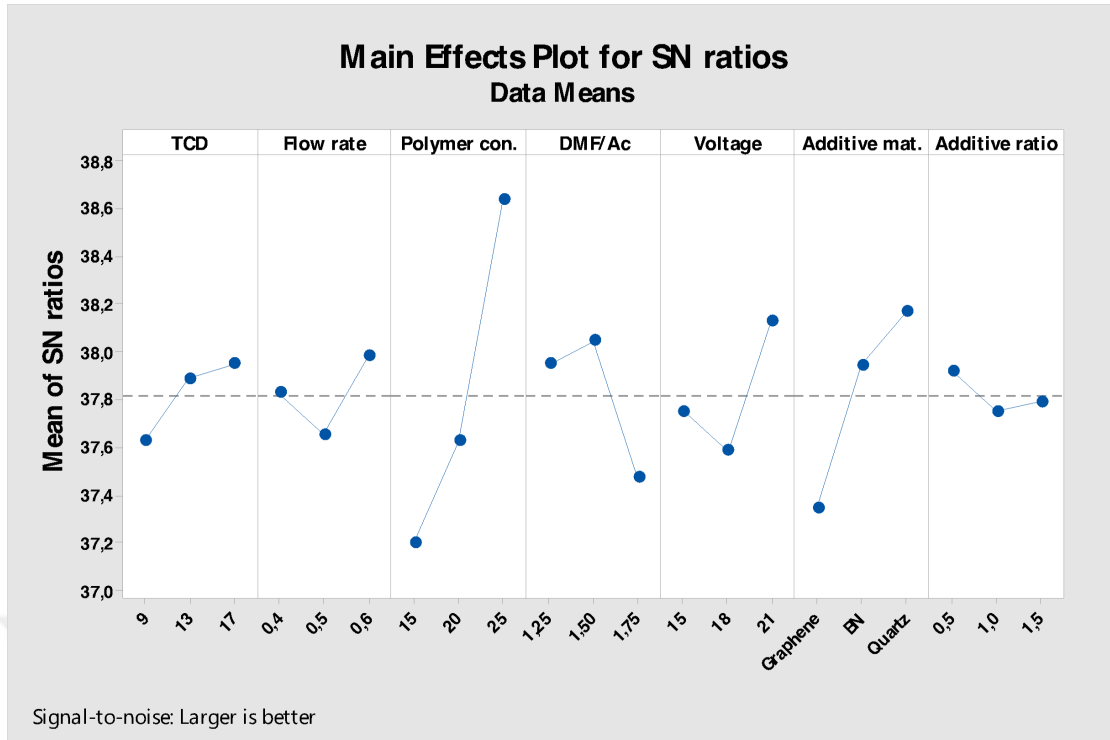
Şekil 4.3. L27 19-27 numaralı deneylere ait FT-IR grafiği.

Çizelge 4.1. L27 Taguchi ortogonal dizi deney tasarımında fiber matlar için yanıt değer olarak kullanılan  $\beta$  faz yüzde içerikleri.

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\beta$ faz (%)	68	75	73	76	65	85	73	85	88	75	73	73	82	96
Deney No	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
$\beta$ faz (%)	80	79	74	76	96	79	93	68	67	73	81	72	87	

Deneyel tasarım sonucunda elde edilen verileri incelemek ve değerlendirme yapabilmek için sinyal gürültü oranları (S/G) kullanılmıştır. Büyük daha iyi ilkesine göre S/G oranların her bir parametreye ait ana etkisi Şekil 4.4'te verilmiştir. Etkili parametrelerin belirlenmesi, her bir parametrenin deneysel sonuç üzerindeki etki derecesi ve güven aralıklarının belirlenmesi için istatistiksel bir analiz olan varyans analizinden (ANOVA) faydalanılmıştır. S/G oranları için yapılmış varyans analizi sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.





Şekil 4.4. L27 Taguchi ortogonal dizi tasarımının parametrelerine ait S/G oranları için ana etki grafiği.

Çizelge 4.2. S/G oranları için varyans analizi sonuçları.

Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	Rank
İTM	2	0.5234	0.5234	0.26170	0.65	0.541	6
Akış hızı	2	0.4741	0.4741	0.23707	0.59	0.572	5
Polimer konsantrasyonu	2	9.7449	9.7449	4.87244	12.03	0.001*	1
DMF/Aseton	2	1.6994	1.6994	0.84969	2.10	0.166	3
Voltaj	2	1.3756	1.3756	0.68780	1.70	0.224	4
Katkı malzemesi	2	3.2636	3.2636	1.63179	4.03	0.046*	2
Katkı oranı	2	0.1373	0.1373	0.06863	0.17	0.846	7
Artık hata (residual error)	12	4.8615	4.8615	0.40513			
<b>Toplam</b>	<b>26</b>	<b>22.0798</b>					

Dipnot:

(\*): P değeri < 0.05 etkili parametre.

Rank: Parametre etki sıralaması.

DF: Serbestlik derecesi, parametre tahmininde kullanılan bağımsız birimlerin sayısı.

Seq SS: Ardışık kareler toplamı.

Adj SS: Düzeltilmiş kareler toplamı.

Adj MS: Düzeltilmiş kareler ortalaması.

F: F-testi.

P: P değeri.

F-testi ve p-değeri, istatistiksel analizi yanıt değerleri üzerinden yapılan değerlendirme neticesinde parametrelerin istenilen sonuca olan etki derecesinin ne kadar anlamlı olduğunun ve etki derecesinin belirlenmesinde kullanılan önemli araçlardır. F değeri, her işlem parametresi için karesi alınmış sapmaların ortalamasının karesi alınmış hataların ortalamasına oranıdır. Genel olarak, daha büyük bir F değeri ve 0.05'ten düşük

bir p değeri, parametrenin deney tasarımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu gösterir (Alsaadi ve Sheeraz, 2020). Çizelge 4.2 incelendiğinde, sonucu etkileyen yedi değişken parametre arasında polimer konsantrasyonu ve katkı malzemelerinin seçimi, %95 güven aralığı düzeyinde istatistiksel olarak en etkili parametreler olarak bulunmuştur (p değeri 0.05'ten düşüktür).

Ana etki grafiği, yanıtı etkileyen parametrelere ait en etkili seviyelerin belirlenmesi ve ortalamalardaki değişiklikleri görmek amacıyla kullanılmıştır. Ana etki grafiği, bir parametreye ait seviyelerinin sonuca olan farklı etkilerini ortaya koyar. Bu çalışmada, Şekil 4.4'te verilen S/G oranı için ana etki grafiği, polimer konsantrasyonunun S/G oranı üzerinde en büyük etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Polimer konsantrasyonunun %25 olarak kullanıldığı deneysel çalışmaların sinyal-gürültü oranları, polimer konsantrasyonunun %15 olarak kullanıldığı deneysel çalışmalarına kıyasla önemli ölçüde daha yüksek olarak görülmektedir. Öte yandan, katkı oranı parametresinin sinyal-gürültü oranı üzerinde çok az etkisi olduğu görülmektedir. Parametrelerin model üzerindeki etkilerinin en etkiliden en az etkiliye olacak şekilde sıralandığında polimer konsantrasyonu, katkı malzemesi seçimi, çözücü çifti oranı (DMF/aseton), voltaj değeri, çözeltilinin akış hızı, iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe (İTM) ve kütlece katkı malzemesi oranı olarak bulunmuştur. Şekil 4.4, en etkili parametre olarak belirlenen polimer konsantrasyonunun artmasıyla  $\beta$  fazı üzerindeki olumlu etkinin arttığını göstermektedir. PVDF polimer konsantrasyonu arttıkça, daha düzgün fiber yapılarının gözlemlendiği ve boncuksu yapılarının oluşumunun azaldığı önceki literatür tarafından belirtilmektedir (Cozza ve ark., 2013; Shao ve ark., 2015). Literatürler, homojen ve boncuksuz fiber yapılarının üretiminin gerçekleştirildiği bu tez çalışmasındaki bulguları desteklemektedir.

$\text{SiO}_2$ 'in kütlece yüzde 0.5 oranında kullanıldığı durumda, diğer katkı malzemelerine kıyasla  $\beta$  faz oranını en çok etkileyen malzeme olduğu gözlemlenmiştir. Buradan yapılan çıkarım neticesinde, kütlece yüzde olarak düşük oranlarda katkı malzemelerinin kullanımı, daha iyi dağılım sergiledikleri ve katkı malzemesi ile PVDF matrisi arasındaki etkileşimin ara yüzey alanını iyileştirdiğinden  $\beta$  faz oranını olumlu yönde etkilediği sonucuna varılabilir.  $\text{SiO}_2$  katkılı PVDF'in üstün piezoelektrik etkisi,  $\text{SiO}_2$ 'nin yarı iletken özelliklerine ve diğer katkı malzemelerine kıyasla polimer ile güçlü ara yüz uyumluluğuna bağlanabilir. Ayrıca, üretilen  $\text{SiO}_2$  katkılı nanofiber matların yüksek  $\beta$  faz oranına sahip olması ve daha iyi piezoelektrik etki göstermesi,  $\text{SiO}_2$ 'nin PVDF makromoleküler zincirlerinin hareketini kısıtlayarak dipol oryantasyonunu

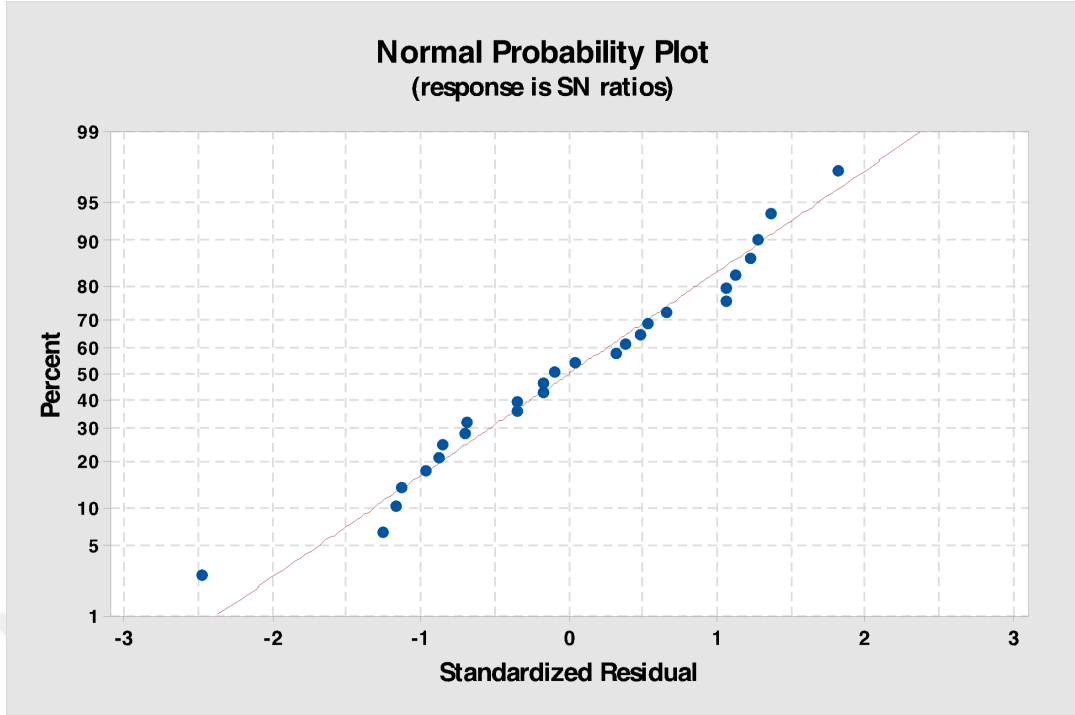
azaltması ve yük taşıyıcı hareketliliğini inhibe ederek daha düşük dielektrik kayıp sağlaması ile açıklanabilir (Kar ve ark., 2015; Kim ve ark., 2020).

Çözücü çifti oranı, çözücü karışımlarının uçuculuk özellikleri üzerinde bir etkiye sahiptir. Daha yüksek aseton oranlarında, fiberlerin iğne ucundan toplayıcıya hareket ederken çözücünün daha hızlı buharlaşmasına neden olur. Deneysel tasarım analizine göre, yüksek uçuculukta bir yardımcı çözücü kullanarak çözücünün daha hızlı buharlaşmasının sağlanması, üretilen nanofiber matların  $\beta$  faz oranını arttırdığı ayrıca %50'den fazla aseton oranı içeren çözücü kullanımında  $\beta$  faz oranı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu önceki araştırmalarla desteklenmektedir (Gee ve ark., 2018).

Hem akış hızı hem de voltaj parametrelerinin  $\beta$  faz oranı üzerindeki etkileri arasında doğrusal bir ilişki gözlenmedi. En yüksek çözelti akış hızı (0.6 ml/sa) ve en yüksek voltaj (21 kV) seviyeleri optimum seviyeler olarak bulunmuştur. Her ne kadar iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe (İTM) ile  $\beta$  faz oranı arasında doğrusal bir ilişki görülse de Çizelge 4.2'de de belirtildiği üzere sınırlı bir etkiye sahiptir.

Varyans analizi ve ana etki grafiklerine göre,  $\beta$  faz içerikleri karşılaştırıldığında polimer konsantrasyonu ve katkı malzemesi seçimi parametreleri  $\beta$  faz oranları üzerinde en yüksek etkiye sahiptir. Polimer konsantrasyonunun %25'ten ve katkı malzemesinin SiO<sub>2</sub>'den farklı olduğu durumlarda  $\beta$  faz oranlarında düşüş olduğu Şekil 4.4'te görülmektedir. En düşük ve en yüksek  $\beta$  faz oranlarına sahip nanofiber matların neden düşük ve yüksek olduğunu açıklamak için durumu sadece polimer konsantrasyonu ve katkı maddesi açısından açıklamak yeterli değildir; bunun yerine, her parametre ve seviyelerin birbirleri ile olan etkileşimi dikkate alınmalı ve Taguchi deney tasarımı ile elde edilen ve optimal koşulu bulmak için kullanılan tasarım modelini normallik testi ve normal dağılım grafiğine göre yorumlamak daha doğru olacaktır.

Şekil 4.5'te verilen artıkların normal olasılık grafiği (normal dağılım grafiği) incelendiğinde, verilerin pratikte normal bir olasılık dağılımını gösteren doğruyu takip ettiği ve değişkenlerin yanıtı etkilediği görülmüştür. Regresyonun R-kare değeri %77.98 olarak belirlenmiş ve Ryan-Joiner (Shapiro-Wilk'e benzer) testi p-değerinin 0.1'den büyük olduğunu ve RJ değerinin 1.0'a çok yakın olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu modelin doğruluğu için her iki değer de istenilen düzeylerde dir.



Şekil 4.5. S/G oranlarına göre artıkların normal dağılım grafiği.

Yapılan analizler neticesinde güvenilir olduğu belirlenmiş Taguchi deney tasarım modeline göre en etkili parametre olarak bulunmuş polimer konsantrasyonu ve katkı malzemesi seçimi parametreleri, optimum seviyelerin belirlenmesi için ilave Taguchi tasarım analizinde birincil etkileyen parametreler olarak seçilmiştir. 2 faktör ve 3 seviyede L9 ( $3^2$ ) ortogonal dizinin kullanıldığı ikinci Taguchi deney tasarımına ait deneysel parametreler ve parametrelere ait seviyeler Çizelge 4.3'te listelenmiştir. İğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe, çözeltinin akış hızı, çözücü çifti oranı, uygulanan voltaj değeri ve kütlece katkı malzemesi oranı seviyeleri Şekil 4.4'te verilen S/G oranı için ana etki grafiğine göre en iyi seviyeler seçilmiştir. Yanıt değerleri, FT-IR analizleri ile hesaplanan  $\beta$  faz oranları olarak belirlendi. Daha önce materyal ve yöntem bölümünde belirtildiği şekilde PVDF nanofiber matlar Çizelge 4.4'te verilen deney programına göre üretilmiştir.

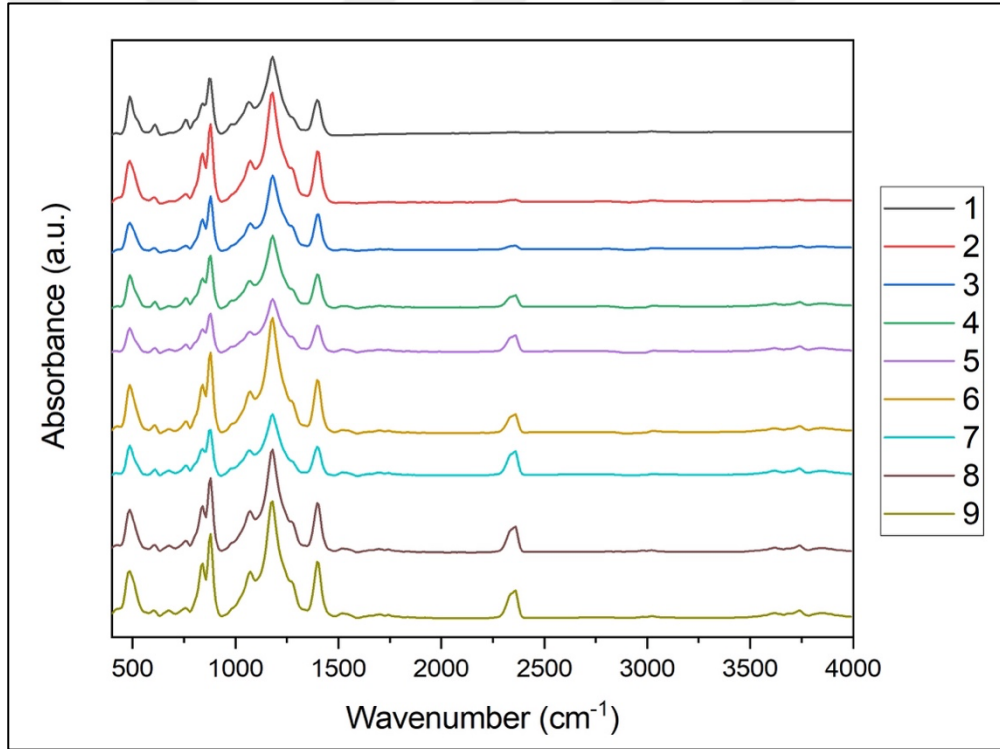
Çizelge 4.3. İkinci Taguchi deney tasarımı ile nanofiber mat üretiminde kullanılan parametrelere ait seviyeler.

Parametre	Birim	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Polimer konsantrasyonu	Kütlece %	15	20	25
Katkı malzemesi	-	Grafen	BN	SiO <sub>2</sub>

**Çizelge 4.4.** L9 Taguchi ortogonal dizi tasarımına göre nanofiber mat üretimi deney programı.

No	İTM (cm)	Akış hızı (ml/saat)	Polimer konsantrasyonu (kütlece %)	DMF/aseton	Voltaaj (kV)	Katkı malzemesi	Katkı oranı (Kütlece %)
1	17	0.6	15	1.5	21	Grafen	0.5
2	17	0.6	15	1.5	21	BN	0.5
3	17	0.6	15	1.5	21	SiO <sub>2</sub>	0.5
4	17	0.6	20	1.5	21	Grafen	0.5
5	17	0.6	20	1.5	21	BN	0.5
6	17	0.6	20	1.5	21	SiO <sub>2</sub>	0.5
7	17	0.6	25	1.5	21	Grafen	0.5
8	17	0.6	25	1.5	21	BN	0.5
9	17	0.6	25	1.5	21	SiO <sub>2</sub>	0.5

Şekil 4.6’da verilen FT-IR analizleri ile belirlenen ve yanıt değeri olarak kullanılan nanofiber matlarının  $\beta$  kristal faz yüzdeleri Çizelge 4.5’te verilmiştir.

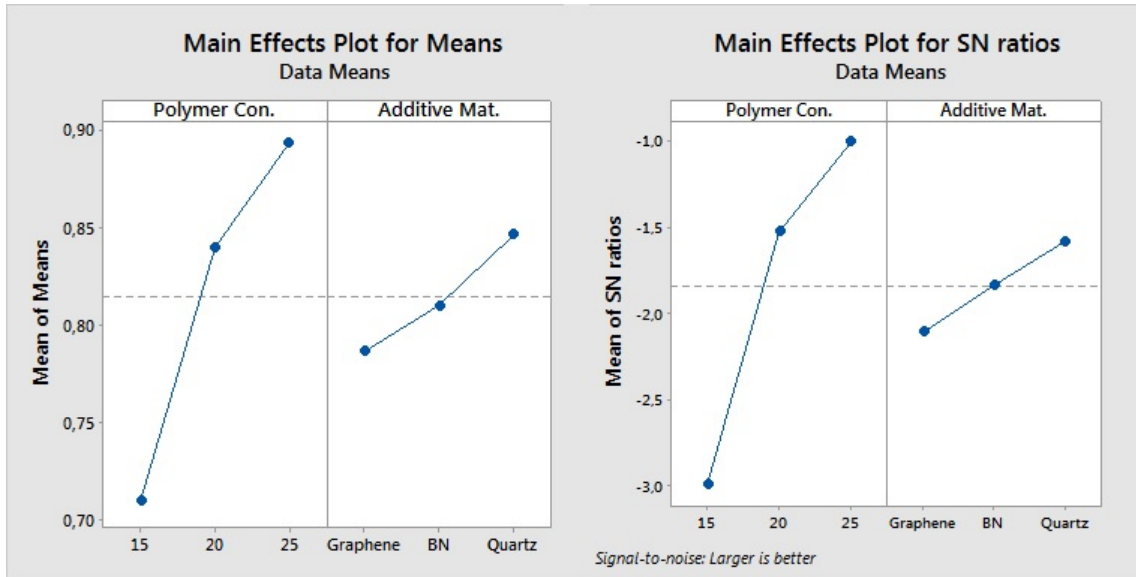


**Şekil 4.6.** 2. Taguchi L9 1-9 numaralı deneylere ait FT-IR grafiği.

**Çizelge 4.5.** L9 Taguchi ortogonal dizi deney tasarımında yanıt değeri olarak kullanılan  $\beta$  faz yüzde içerikleri.

Deneysel No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\beta$ faz (%)	71	77	65	79	83	90	86	83	99

Verilerin analizi sonucunda, Şekil 4.7’de verilen ortalama yanıt ve S/G oranları ana etki grafiklerine dayalı olarak Çizelge 4.6’da optimal parametreler verilmiştir.



Şekil 4.7. L9 Taguchi ortogonal dizi tasarımının parametrelerine ait S/G oranları ve ortalamaları için ana etki grafiği.

#### 4.1.2. Optimum PVDF nanofiber mat karakterizasyonu

Optimum şartlarda üretilen PVDF nanofiber mat (OPT-Fiber), referans değer olarak optimum şartlarda kullanılan elektro eğirme proses şartlarının kullanıldığı katkısız PVDF nanofiber mat (SAF-Fiber) numunelerine ait yapısal ve kimyasal özellikleri FT-IR, XRD, DSC, SEM, EDX analizleri ile değerlendirildi (Çizelge 4.6). Yalnızca FT-IR analizi için, Çizelge 4.5'te verilmiş olan ikinci Taguchi deney tasarımında yanıt değer olarak kullanılan en düşük  $\beta$  faz yüzdesine sahip PVDF nanofiber mat (Çizelge 4.5'te verilen 3 numaralı deney),  $\beta$  fazları karşılaştırmak amaçlı SAF-Fiber'e ilave olarak referans değer olarak kullanılmıştır.

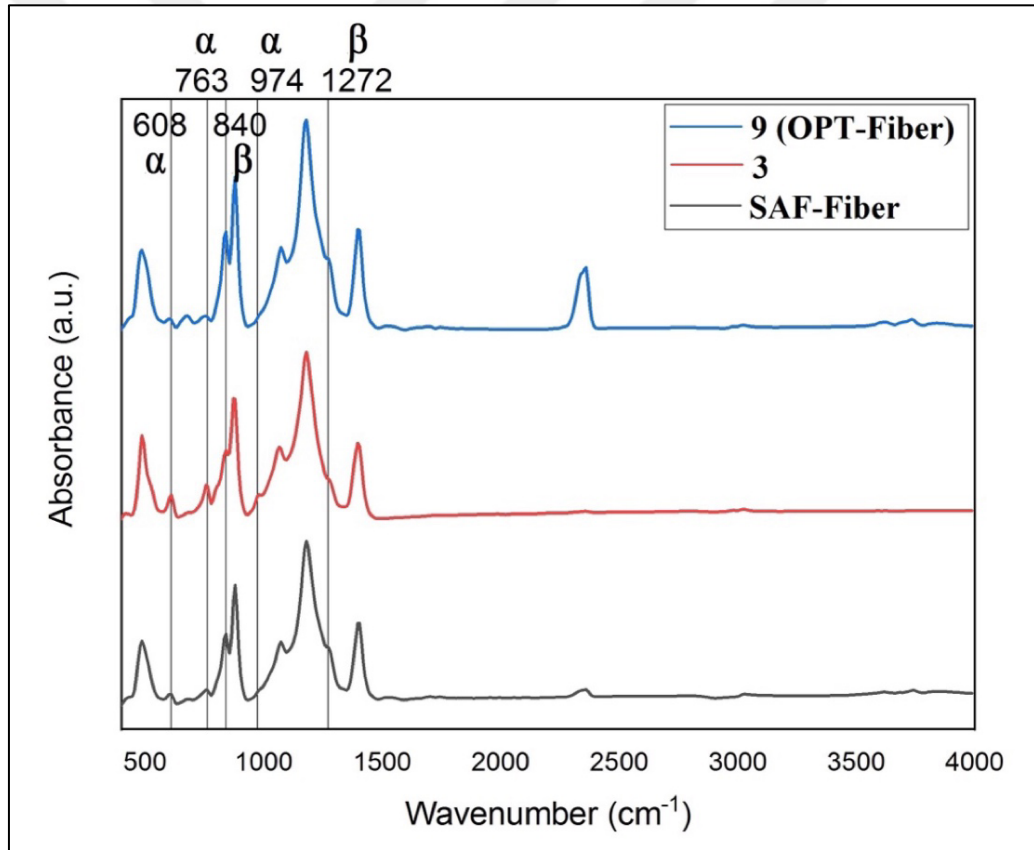
Çizelge 4.6. Karakterizasyonda kullanılan numuneler.

Nanofiber Mat	İTM (cm)	Akış hızı (ml/sa)	Polimer konsantrasyonu (kütlece %)	DMF/aseton	Voltaj (kV)	Katkı malzemesi	Katkı oranı (kütlece %)
SAF-Fiber	17	0.6	25	1.5	21	-	-
OPT-Fiber	17	0.6	25	1.5	21	SiO <sub>2</sub>	0.5

##### 4.1.2.1. FT-IR

Şekil 4.8'de, bu çalışmada elde edilen en yüksek  $\beta$  faz yüzdesine sahip fiber (OPT-Fiber), en düşük  $\beta$  faz yüzdesine sahip fiber (Çizelge 4.4'te 3 numaralı deney) ve saf PVDF (SAF-Fiber) fiber yapılarına ait FT-IR spektrum grafikleri verilmiştir. Piklerin değerlendirilmesinde, 608 cm<sup>-1</sup>, 763 cm<sup>-1</sup> ve 974 cm<sup>-1</sup>'deki  $\alpha$  fazı absorpsiyon pikleri,

1176  $\text{cm}^{-1}$  yarı-polar  $\gamma$  fazı absorpsiyon pikleri ve 840  $\text{cm}^{-1}$  ile 1272  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\beta$  fazı absorpsiyon pikleri incelenmiştir. PVDF  $\alpha$  kristal yapısında, 608  $\text{cm}^{-1}$ , 763  $\text{cm}^{-1}$  ve 974  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon pikleri, sırasıyla  $\alpha$   $\text{CF}_2$  bükülmesi,  $\alpha$   $\text{CF}_2$  eğilmesi ve  $\alpha$  CH düzlem dışı deformasyona karşılık gelen titreşim piklerini göstermektedir. PVDF  $\beta$  kristal fazı, 840  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\beta$   $\text{CH}_2$  sallanma ve 1272  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\beta$   $\text{CF}$  düzlem dışı deformasyonu göstermektedir (Cai ve ark., 2017; Kim ve ark., 2018b; Kim ve ark., 2019; Oumghar ve ark., 2020). Spektrum incelendiğinde, tüm katkılı PVDF fiberlerinde 1272  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik şiddeti yoğunluğunda bir artış olduğu, özellikle OPT-Fiber'de  $\alpha$  ve  $\gamma$  fazı pik yoğunluklarının önemli ölçüde azaldığı, ancak 840  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\beta$  faz pik yoğunluğunda belirgin ölçüde artış olduğu görülmüştür. OPT-Fiber için 974  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\alpha$  fazı pik şiddeti gözlemlenmedi.



Şekil 4.8. Optimum PVDF nanofiber mat ve referans numunelerine ait FT-IR analiz grafiği.

Çizelge 4.7'de gösterildiği gibi, Taguchi deney tasarımı kullanılarak optimal koşullar altında üretilen OPT-Fiber (%99), SAF-Fiber'den (%86) daha büyük bir  $\beta$  faz oranına sahiptir. Ek olarak, son derece küçük miktarlarda (kütlece %0.5) katkı malzemesi eklendiğinde,  $\beta$  faz oranının önemli ölçüde arttığı net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca,

OPT-Fiber'in  $\beta$  faz oranı, L27 ( $3^7$ ) ortogonal dizi Taguchi tasarımı ile %97 olarak tahmin edilmiş olup, doğrulama deneyi ile üretilen OPT-Fiber için bu oran gerçek değer ile %98 doğrulukla örtüşmektedir. Tasarım üzerinden yapılan bu yüksek oranlı tahmin tutarlılığı, kullandığımız modelin güvenilirliğini de kanıtlamaktadır.

**Çizelge 4.7.** OPT-Fiber nanofiber mat, Taguchi analizi ile tahmini yapılan OPT-Fiber nanofiber mat ve referans numunelerinin FT-IR analizi ile hesaplanmış  $\beta$  faz yüzdeleri.

Nanofiber Mat	$\beta$ faz oranı (%)
SAF-Fiber	86
OPT-Fiber (9 numaralı deney)	99
Tahmin edilen OPT-Fiber	97
3 numaralı deney	65

#### 4.1.2.2. XRD

Saf PVDF ve kompozit fiberlerin kristal yapısını belirlemek için X-ışını kırınım analizi kullanılabilir. Polar olmayan  $\alpha$  fazı pikleri ve yansımaları  $18.4^\circ$  (020),  $19.9^\circ$  (110) ve  $26.6^\circ$  (021)'de,  $\gamma$  fazı pikleri ve yansımaları  $18.5^\circ$  (020),  $20.2^\circ$  (110) ve kristalin  $\beta$  faz pikleri ve yansımaları ise  $20.6^\circ$  (200)(110) olarak iki tepeden oluşan pik şeklinde gözlemlendi.  $20.6^\circ$ 'de gözlemlenen iki tepe,  $\beta$  fazı kristal fazın zikzak konformasyonuna karşılık gelmektedir (Cai ve ark., 2017). OPT-Fiber ile karşılaştırıldığında SAF-Fiber'in  $\beta$  fazı varlığı  $20.6^\circ$ 'de daha düşük şiddette gözlemlendi. Pik konumları ve genişlikleri, katkı maddesine ve deneysel koşullara bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. XRD için  $\beta$  faz yüzdeleri  $20.6$  ve  $18.5$  pik noktaları dikkate alınarak hesapladığında, en yüksek  $\beta$  faz içeriği OPT-Fiber'de bulundu.

Elektro eğirme ile üretilen PVDF nanofiber matların toplam kristallliği ( $C_T$ ) ve  $\beta$  faz kristallliği ( $C_\beta$ ), Şekil 4.9'da görüldüğü üzere eşitlik 4.2 ve eşitlik 4.3 kullanılarak Origin yazılımı yardımı ile pik entegrasyon yöntemiyle hesaplanmıştır.

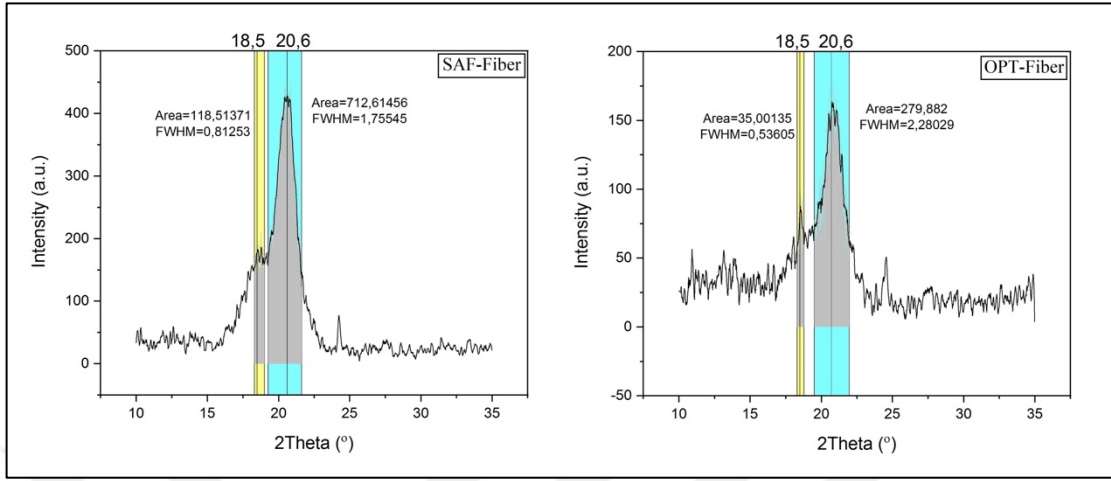
$$C_T(\%) = \left( \frac{A_{Cr}}{A_{Cr} + A_{amr}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

$$C_\beta(\%) = \left( \frac{A_\beta}{A_\alpha + A_\beta} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

Burada,  $A_{Cr}$  ve  $A_{amr}$ , kristalin ve amorf bölümlerinin toplam alanını  $A_\beta$ ,  $A_\alpha$ , sırasıyla  $\beta$  ve  $\alpha$  eğrilerinin altında kalan alanları temsil etmektedir. Hesaplamalara göre, OPT-Fiber ve



SAF-Fiber'in toplam kristallliği sırasıyla %44.2 ve %42.3, OPT-Fiber ve SAF-Fiber'nin  $\beta$  faz kristallliği ise sırasıyla %88.8 ve %85.6 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9. SAF-Fiber ve OPT-Fiber nanofiber matlarının XRD analiz grafiği ve  $\alpha$  ve  $\beta$  eğrilerinin altında kalan alanların hesaplanması.

#### 4.1.2.3. DSC

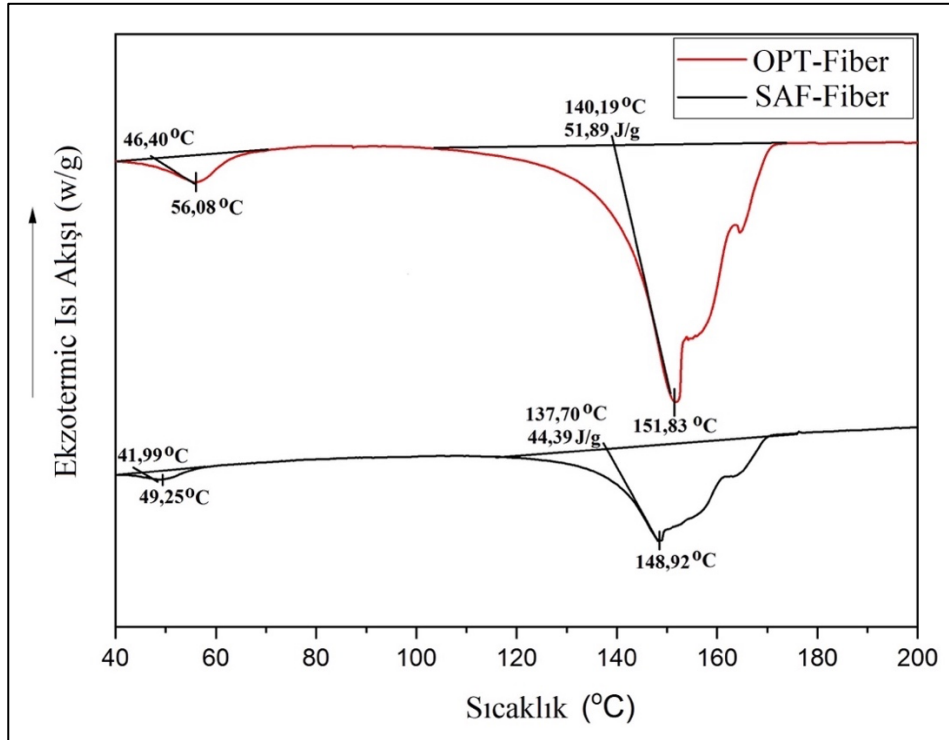
PVDF'nin  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları için erime sıcaklıkları sırasıyla 165–170 °C, 172–177 °C ve 187–192 °C'dir (Prest ve Luca, 1978; Judovits, 2006). Bu çalışmada elde edilen OPT-Fiber ve SAF-Fiber'in erime sıcaklıkları ve erime entalpileri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.10). DSC analizi esnasında, malzemeler, 200 °C'ye kadar 10 °C/dk'lık bir sıcaklık artış hızıyla kuru bir N<sub>2</sub> ortamında incelenmiştir. SAF-Fiber nanofiberin erime noktası 148.9 °C olarak belirlenirken, OPT-Fiber'in erime noktasının 151.8 °C'de endotermik bir pik olduğu belirlendi. Erime noktası çok az da olsa kompozit OPT-Fiber nanofiberinde artış göstermiştir. Bu durum, PVDF polimer zincirindeki flor atomlarının SiO<sub>2</sub> ile etkileşimi, dolayısıyla zincir hareketliliğini sınırlanmış olması ile açıklanabilmektedir (Wu ve ark., 2019b). Ayrıca literatür, genel olarak  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının erime sıcaklıkları örtüştüğü için DSC analizi ile tam olarak ayırlamadığını,  $\beta$  fazının erime noktasının hala  $\alpha$  fazınınkinden biraz daha yüksek olduğunu göstermektedir (Chen ve ark., 2019). Bu durum, OPT-Fiber'in SAF-Fiber'e kıyasla daha yüksek erime noktası ile açıklanmaktadır. Hem SAF-Fiber hem de OPT-Fiber'de, çift endoterm erime noktaları gözlemlendi. Çift endotermik pikin varlığı, başlangıçta birlikte var olan iki farklı kristal fazın erimesi veya kusurlu kristal bölgenin erimesi ya da bir katı-katı faz geçişi ile açıklanabilir (Liu ve ark., 2013). Bu durum nanofiberin yarı kristal yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca, SiO<sub>2</sub> etkisi sonucunda erime entalpi değeri yaklaşık 7 J/g düşüş sergiledi. Silika tozundan ile elektro

eğirilmiş PVDF/silika membranlar hakkındaki literatür, silika ilave edildikten sonra PVDF'nin erime entalpisinin hafifçe azaldığını bildirmektedir. Bu çalışma aynı zamanda daha önceki çalışmaları da desteklemektedir (Kim ve ark., 2011; Xiong ve ark., 2013).

OPT-Fiber ve SAF-Fiber nanofiber matları için kristallik yüzdesi ( $X_c$ ) eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_c(\%) = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^* \phi} \right) \times 100 \quad \text{Eşitlik (4.4)}$$

Burada,  $\Delta H_f$ , üretilen nanofiberlerin erime entalpisini,  $\Delta H_f^*$  mükemmel kristalli PVDF'nin erime entalpisini ve  $\phi$ , PVDF kompozitindeki PVDF'nin ağırlık oranını temsil etmektedir (Liu ve ark., 2013; Merlini ve ark., 2014; Chowdhury ve ark., 2021). Erime noktası entalpi değeri kullanılarak hesaplanan kristallik yüzdesi, OPT-Fiber nanofiber için %49.56 ve SAF-Fiber nanofiber için %42.39 olarak hesaplanmıştır. En yüksek  $\beta$  fazı kristal yapıyı gösteren OPT-Fiber için toplam kristallik %7 artış göstermiştir. SAF-Fiber nanofiberinin camsı geçiş sıcaklığı 49.25 °C'de endotermik pik ile gözlemlendi. OPT-Fiber'in camsı geçiş sıcaklığı ise 56.08 °C olarak elde edilmiştir. SiO<sub>2</sub> ilavesi ile zincir hareketliliği azalmış ve camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir.

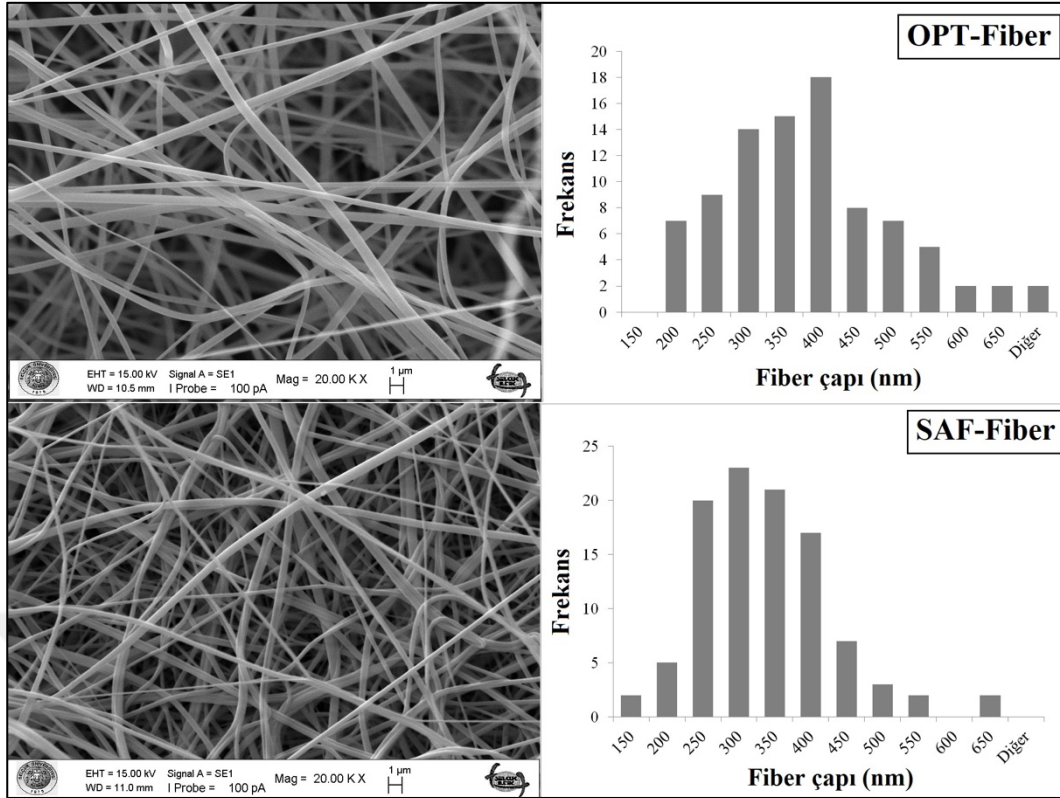


Şekil 4.10. SAF-Fiber ve OPT-Fiber nanofiber matlarının DSC analiz grafiği.

#### 4.1.2.4. SEM

PVDF nanofiberlerinin morfolojisini ve kristallliğini etkileyen parametreler, elektro eğirme çözeltisi özellikleri ve elektro eğirme prosesi olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Bu parametrelerin nanofiber matlarda fiber boyutu ve boncuksu yapılarının oluşumuna sebep olduğu söylenebilir. OPT-Fiber ve SAF-Fiber nanofiberlerinin yüzey karakterizasyonu ve fiber boyutlarını tayin etmek için bu çalışmada SEM analizi kullanılmıştır. SEM analizi sonuçlarına göre fiber çapı dağılım grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 4.11'de verilen SEM görüntülerinden sürekli ve düzgün fiber yapılarının elde edildiği gözlenmiştir. SAF-Fiber için 150-650 nm aralığında değişen çap dağılımına sahip olmakla birlikte nanofiberlerin %79 kadar büyük çoğunluğu 250-400 nm aralığında bulundu. SAF-Fiber'de 650 nm'den daha büyük fiber çap genişliğine sahip fiber gözlenmedi. OPT-Fiber için ise, 200-650 nm aralığında değişen çap dağılımı göstermiş olup, nanofiberlerin %53 kadarı 300-400 nm aralığında bulundu. Bununla birlikte, SAF-Fiber'de 150 nm'lik en küçük çap dağılımına sahip fiberler, OPT-Fiber'de gözlenmedi. OPT-Fiber'de en küçük 200 nm çapa sahip fiberler gözlendi. OPT-Fiber nanofiber matta SiO<sub>2</sub> katkısı, daha az homojen olarak dağılmış fiber çap dağılımına sebep olduğu görülmektedir. Bu durum SiO<sub>2</sub>'nin itici kuvveti nedeniyle polimer zincirlerin dolanmasının azalması ve daha geniş çap dağılımlı polimer fiberlerin oluşması ile açıklanabilir (Nasir ve ark., 2020).

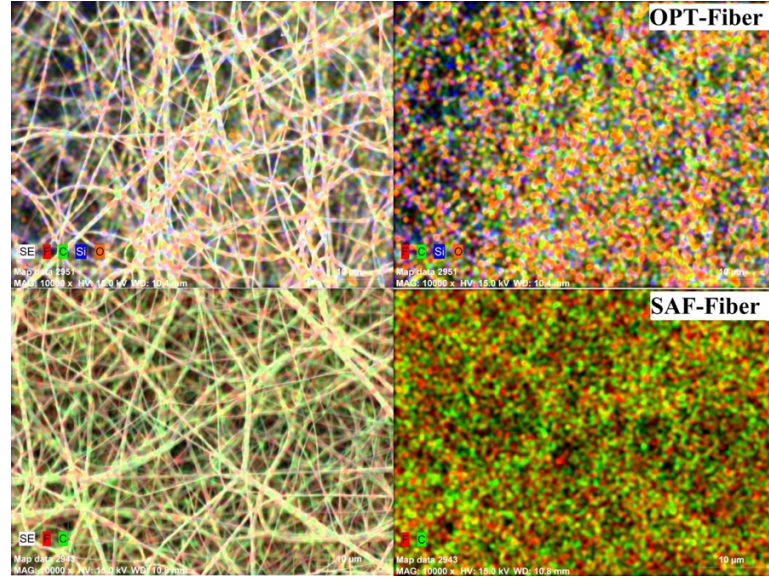
Ayrıca her iki nanofiber matın da fiber yapılarının boncuksuz olduğu belirlendi. Boncuksu yapılar, lif sürekliliğini kısıtlar ve  $\beta$  fazının oranını azaltarak, piezoelektrik etkinin azalmasına sebep olur (Mokhtari ve ark., 2016). Daha yüksek oranda sürekli ve düzgün fiber yüzdesine ve daha az sayıda boncuksu yapı gibi kusura sahip elektro eğirilmiş liflerinin daha iyi güç çıkış değerleri ürettiği belirtilmiştir (Diaz Sanchez ve ark., 2022). Bu çalışmada SEM görüntüleri, her iki PVDF nanofiber mata ait fiber yapılarının da düzgün ve homojen bir dağılımda başarılı bir şekilde üretildiğini ortaya koymaktadır.



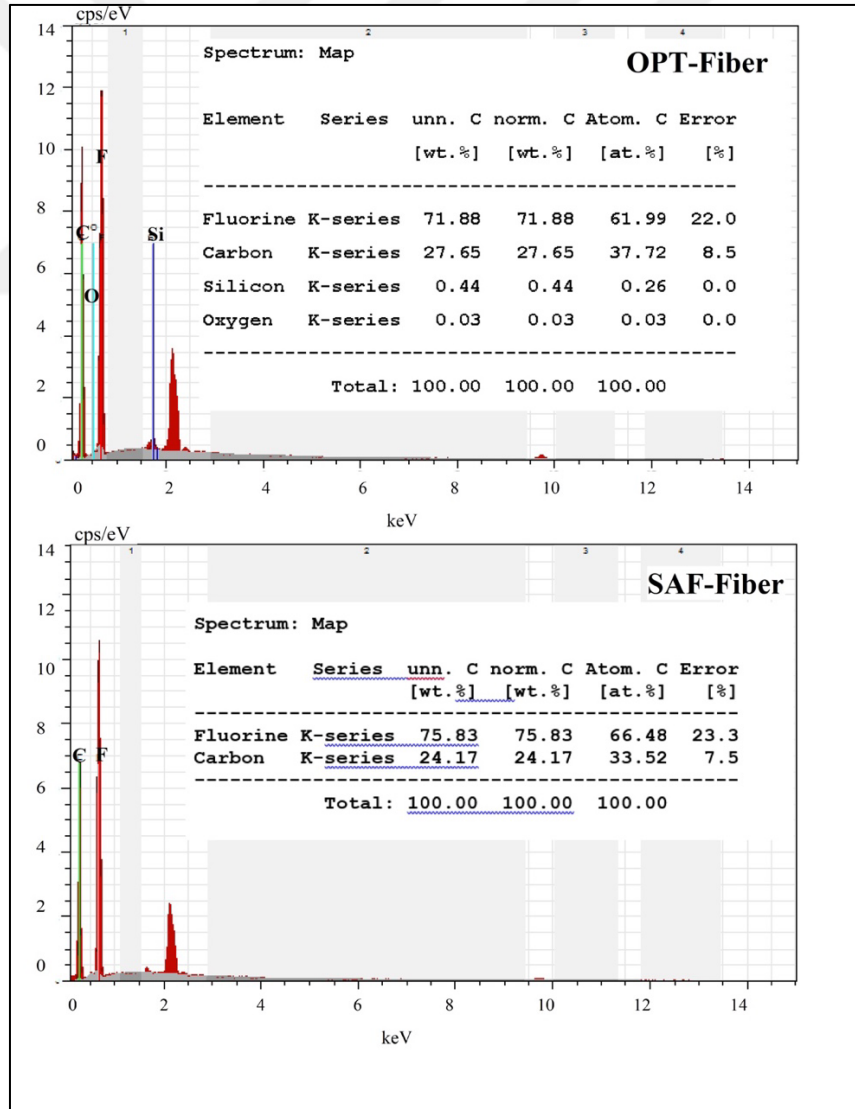
Şekil 4.11. SAF-Fiber ve OPT-Fiber nanofiber matlarına ait SEM görüntüleri.

#### 4.1.2.5. EDX

Şekil 4.12 ve 4.13, OPT-Fiber ve SAF-Fiber'ye ait sırasıyla EDX haritalamayı ve EDX spektrumları göstermektedir. EDX elemental spektrum grafikleri incelendiğinde OPT-Fiber nanofiber içeriğinde oksijen ve silisyum varlığı sırasıyla %0.03 ve %0.44 olarak belirlendi. Bu durum, SiO<sub>2</sub> katkılı OPT-Fiber nanofiberin etkin bir şekilde üretildiğini göstermektedir. EDX haritası incelendiğinde, sırasıyla oksijen ve silisyum temsil etmek için turuncu ve mavi renklerin kullanıldığı ve mavi ile belirtilmiş silisyum atomunun, OPT-Fiber fiber yapısı boyunca homojen bir şekilde dağılım gösterdiği gözlenmektedir.



Şekil 4.12. SAF-Fiber ve OPT-Fiber nanofiber matlarına ait EDX haritalama görüntüleri.



Şekil 4.13. SAF-Fiber ve OPT-Fiber nanofiber matlarına ait EDX elementel spektrumları.

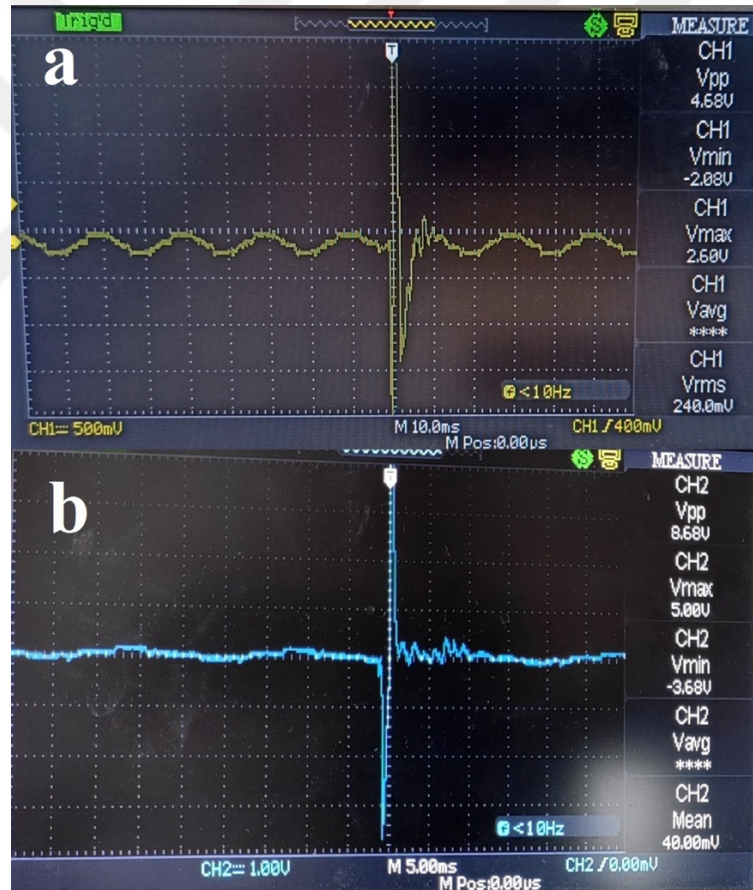
#### 4.1.3. Dielektrik ve Çıkış Voltajı Elektrik Üretiminin Performansı

Bir malzemenin geçirgenliği ile enerji yoğunluğu ile orantılıdır. Bu doğrultuda, bir malzemenin enerji yoğunluğunun yüksek olması için dielektrik sabitinin de yüksek olması gerekir. PVDF, diğer polimerlere oranla daha yüksek bir dielektrik sabitine sahiptir. PVDF, SiO<sub>2</sub>, BN ve Grafen sırasıyla yaklaşık 10, 3.9, 3.29-3.76 ve 6-15 arasında geçirgenlik değerlerine sahiptir (Reed ve ark., 2010; Kim ve ark., 2012; Santos ve Kaxiras, 2013; Jain ve ark., 2015; Fang ve ark., 2016; Xia ve ark., 2017; Laturia ve ark., 2018; Bessler ve ark., 2019; Ge ve ark., 2019). Sonuç olarak, PVDF ve SiO<sub>2</sub> katkısı kullanılarak üretilen kompozit malzemenin dielektrik sabiti saf (katkısız) PVDF'ninkinden daha düşük olur (Kim ve ark., 2020). Bununla birlikte, bu durumda, polimerin nihai dielektrik özellikleri, dielektrik dolgu maddelerinin boyutu, şekli, dağılımı, konsantrasyonu ve bağlanabilirliği dahil olmak üzere bir dizi faktöre bağlıdır. Bu çalışmada 9 cm<sup>2</sup>'lik alana sahip ortalama 0.08 mm kalınlığındaki üç fiber malzeme (OPT-Fiber, SAF-Fiber ve 3 numaralı deney) bakır elektrotlar arasına yerleştirilmiştir. Kompozit PVDF nanofiberlerin dielektrik özellikleri, eşitlik 4.5 kullanılarak 10<sup>3</sup> Hz ve oda sıcaklığında belirlendi.

$$\epsilon_r = \left( \frac{Cd}{A\epsilon_0} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

Burada,  $\epsilon_0$  boş alan dielektrik sabitini ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m), A kompozit PVDF nanofiberin alanını, d fiber kalınlığını ve C kompozit PVDF nanofiberin kapasitansını temsil etmektedir. Kapasitans değerleri avometre kullanılarak ölçülmüştür. OPT-Fiber'in dielektrik sabiti 3.815 olarak belirlenirken, Çizelge 4.5'te verilmiş olan ikinci Taguchi deney tasarımında yanıt değer olarak kullanılan en düşük  $\beta$  faz yüzdesine sahip PVDF nanofiber matın (3) dielektrik sabiti 6.124 olarak belirlendi. SiO<sub>2</sub>, grafen ve BN'nin elektriksel iletkenliği literatürde sırasıyla  $10^{-21}$   $\mu$ S/cm (Fal ve Zyla, 2017),  $10^2$  S/m (Marinho ve ark., 2012) ve  $10^{-11}$  S/cm (Lewis ve ark., 2019) olarak verilmiştir. SiO<sub>2</sub>'nin düşük iletkenliği ve PVDF'e göre daha düşük dielektrik sabiti değerine sahip olması nedeniyle, bu çalışmada OPT-Fiber'in dielektrik sabiti SAF-Fiber'den daha düşük bulunmuştur. Ek olarak, artan kristallik nedeniyle SiO<sub>2</sub> gruplarının PVDF'nin düzenli bölgelerinde kolayca hareket edememesi, dielektrik sabitinde bir düşüş olduğu literatür tarafından da doğrulanmaktadır (Celebi ve ark., 2022).

Elektro eğirilmiş PVDF nano-üreteçlerinin tepeden tepeye (peak to peak) çıkış voltajı, bir dijital osiloskop (AATech ADS-3102B) kullanılarak 13 gram ve 35 gramlık kütlelerin 10 cm yükseklikten nanofiber mat üzerine düşürülmesi, bir hoparlör yardımıyla 170 hertz frekansta titreşim sağlayarak ve eğme-bükme olmak üzere dört farklı yöntem ile belirlendi (Çizelge 4.8). Dikdörtgen şekilli nanofiber matlar (12 cm<sup>2</sup>: 6 cm x 2 cm) üzerinde yaklaşık 20 kez ölçümler yapılmış ve ortalama tepeden tepeye çıkış voltajı değerleri dikkate alınmıştır. Ek olarak, çıkış voltajı ölçümü sırasında alınmış olan osiloskobun ölçüm ekran görüntülerini Şekil 4.14'de verilmiştir. SAF-Fiber ile karşılaştırıldığında, OPT-Fiber önemli ölçüde daha yüksek çıkış voltajı değerine sahip olduğu ve OPT-Fiber yaklaşık 1.85 katı kadar daha fazla (8.68 V) çıkış voltajı ürettiği belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Tepeden tepeye çıkış voltajı osiloskop ölçüm ekran görüntüleri a) SAF-Fiber b) OPT-Fiber

**Çizelge 4.8.** L9 PVDF nano-üreteçlerin piezoelektrik çıkış voltaj değerleri.

Yöntem	OPT-Fiber	SAF-Fiber
13 gram kütle	6.8 V	3.98 V
35 gram kütle	8.68 V	4.68 V
170 Hz	1.48 V	1.25 V
Eğme-bükme	2.8 V	2.02 V

## 4.2. Film Malzemeler

Toplamda üretilen 9 adet deney içerisinde optimum şartların belirlenebilmesi için yanıt değer FT-IR analizi ile hesaplanmış  $\beta$  faz yüzdeleri kullanılarak Taguchi yöntemi ile değerlendirme yapılmıştır. Bu değerlendirme neticesinde parametrelere ait etki dereceleri ve varsa anlamlı etkiye sahip olan parametreler ve optimum şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlarda üretilmiş olan film malzemeler FT-IR, XRD, DSC analizleri ile incelenmiştir.

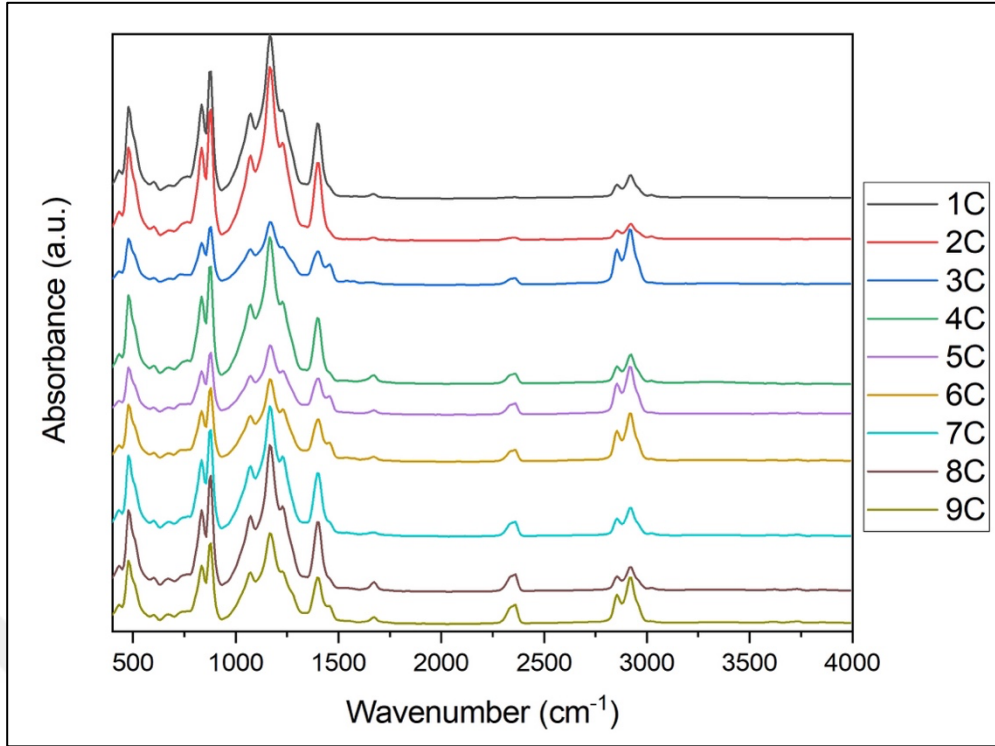
### 4.2.1. Taguchi Deneysel Tasarımı ile Optimizasyon Bulguları

Daha önce oluşturulmuş deney programına göre üretilen PVDF film malzemelerin FT-IR analizi sonucunda hesaplanan  $\beta$  faz yüzdeleri yanıt değer olarak deney tasarımında kullanılmıştır. Önceki araştırma ve bulgulara göre (Sorayani Bafqi ve ark., 2015; Jiyong ve ark., 2017; Chen ve ark., 2019; Jin ve ark., 2020), PVDF'ye ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, sırasıyla karakteristik  $\beta$  ve  $\alpha$  kristal fazlarına  $835\text{ cm}^{-1}$  ve  $771\text{ cm}^{-1}$ 'de titreşim pikleri karşılık gelmektedir.  $\beta$  ve  $\alpha$  fazlarının absorpsiyon pikleri, nanofiber matlarda olduğu gibi eşitlik (4.1) kullanılarak her bir film malzemeye ait  $\beta$  kristal fazın yüzdeleri hesaplanmıştır. Şekil 4.15'te verilen FT-IR analizleri ile belirlenen ve yanıt değer olarak kullanılan PVDF filmlerinin  $\beta$  kristal faz yüzdeleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** L9 Taguchi ortogonal dizi deney tasarımında film malzemeler için yanıt değer olarak kullanılan  $\beta$  faz yüzde içerikleri.

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\beta$ faz (%)	74	81	78	71	79	79	76	80	78





Şekil 4.15. L9 1-9 numaralı deneylere ait FT-IR grafiği.

DeneySEL tasarım sonucunda elde edilen verileri incelemek ve değerlendirme yapabilmek için sinyal gürültü oranları (S/G) kullanılmıştır. Büyük daha iyi ilkesine göre S/G oranların her bir parametreye ait ana etkisi Şekil 4.16’da verilmiştir. Etkili parametrelerin belirlenmesi, her bir parametrenin deneysel sonuç üzerindeki etki derecesi ve güven aralıklarının belirlenmesi için varyans analizinden (ANOVA) faydalanılmıştır. S/G oranları için yapılmış varyans analizi sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10. S/G oranları için varyans analizi sonuçları.

Kaynak	DF	Adj SS	Adj MS	F	P	Rank
Polimer konsantrasyonu	2	0.06447	0.032234	-	-	3
Katkı malzemesi	2	0.83886	0.419430	-	-	1
Katkı oranı	2	0.03013	0.015065	-	-	4
Pres süresi	2	0.11457	0.057285	-	-	2
Artık hata (residual error)	0	-	-			
<b>Toplam</b>	8	1.04803				

Dipnot:

Rank: Parametre etki sıralaması.

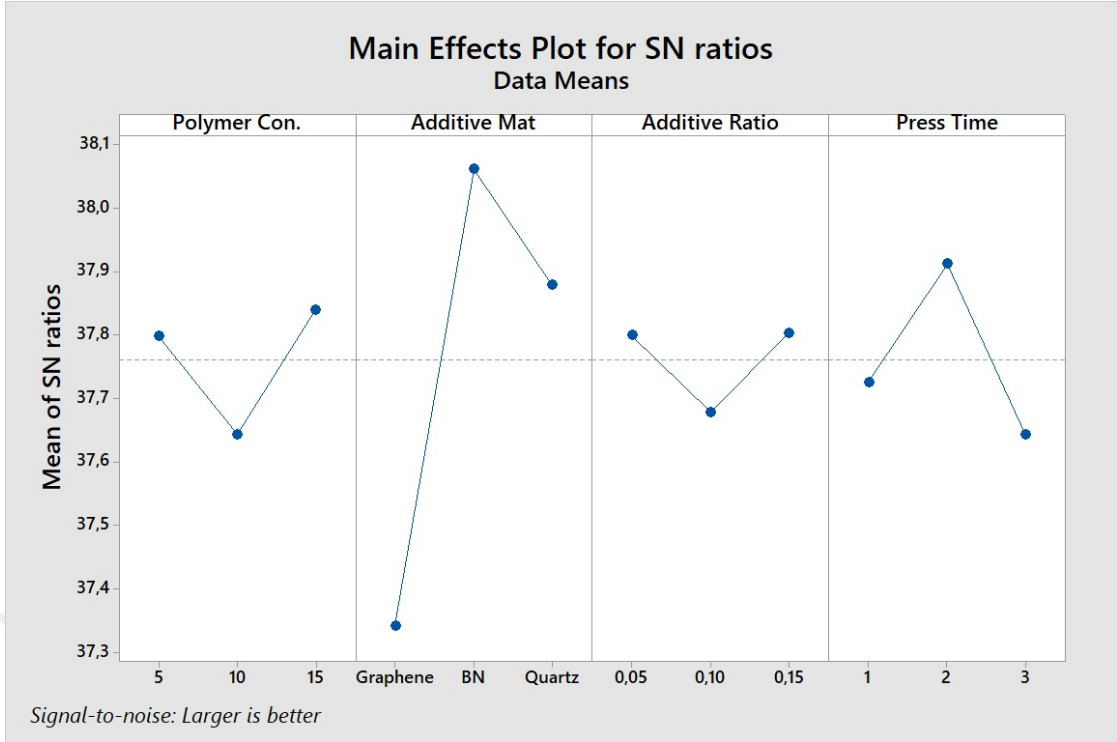
DF: Serbestlik derecesi, parametre tahmininde kullanılan bağımsız birimlerin sayısı.

Adj SS: Düzeltilmiş kareler toplamı.

Adj MS: Düzeltilmiş kareler ortalaması.

F: F-testi.

P: P değeri.



**Şekil 4.16.** L9 Taguchi ortogonal dizi tasarımının parametrelerine ait S/G oranları için ana etki grafiği.

Tasarım parametrelerinin etkilerinin büyükten küçüğe sırasını gösteren sıralama (Rank), ANOVA analizlerinden elde edilen düzeltilmiş kareler toplamı (Adj SS), düzeltilmiş kareler ortalaması (Adj MS) ve serbestlik derecesi (DF) değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Kesirli faktöriyel bir tasarım olan Taguchi yönteminde, L9 ( $3^4$ ) ortogonal dizisinin doymuş (saturated) model olmasından dolayı tüm serbestlik dereceleri kullanılmıştır. Bu durumda hata varyansını tahmin etmek için hiçbir serbestlik derecesi (degree of freedom) kalmamasından ve artık hatanın oluşmamasından dolayı ANOVA tablosunda F ve p değerlerine ulaşılamamaktadır (Bissell, 1989; Chen ve ark., 2010; Uray ve ark., 2022).

Ana etki grafiği, yanıtı etkileyen parametrelere ait en etkili seviyelerin belirlenmesi ve ortalamalardaki değişiklikleri görmek amacıyla kullanılmıştır. Ana etki grafiği, bir parametreye ait seviyelerinin sonuca olan farklı etkilerini ortaya koyar. Bu çalışmada, Şekil 4.16'da verilen S/G oranı için ana etki grafiği, katkı malzemesi seçimi parametresinin, S/G oranı üzerinde en büyük etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Katkı malzemesinin BN olarak kullanıldığı deneysel çalışmaların sinyal-gürültü oranları, diğer katkı malzemelerinin kullanıldığı deneysel çalışmalara kıyasla önemli ölçüde daha yüksek olarak görülmektedir. Öte yandan, katkı oranı parametresinin sinyal-gürültü oranı üzerinde çok az etkisi olduğu görülmektedir. Parametrelerin model üzerindeki etkilerinin

en etkiliden en az etkiliye olacak şekilde sıralandığında katkı malzemesi seçimi, presleme süresi, polimer konsantrasyonu ve kütlece katkı malzemesi oranı olarak bulunmuştur.

Taguchi tasarımında hem sinyal gürültü oranı ana etki grafiği hem de varyans analizi çıktılarına göre en etkili parametre, katkı malzemesi seçimi olarak belirlenmiş ve katkı malzemelerinden BN kullanımının  $\beta$  fazı üzerindeki belirgin bir şekilde olumlu etkisi ve katkı malzemesinin BN'den farklı olduğu durumlarda  $\beta$  faz oranlarında düşüş olduğu görülmektedir. BN katkısının PVDF içerisinde homojen dağılım sergilemesi ile yüksek yüzey alanına sahip olmasından kaynaklı çekirdekleştirici ajan olarak malzemeye yüksek kristallik kazandırmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, PVDF'nin  $CF_2$  gruplarındaki -F atomları ile BN'nin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki hidrojen (H) bağı aralarındaki etkileşimin polar fazların oluşumundan sorumlu olduğu ve  $\beta$  fazı oranına katkı sağlamış olabilir. Ayrıca Wang ve ark. (2020) çalışmasına göre katkı malzemesi olarak kullanılan BN'nin PVDF matrisini yalıtarak dielektrik kaybını azaltması ile dielektrik geçirgenliğinin desteklediği dikkate alındığında, BN katkısının  $\beta$  fazı üzerindeki olumlu etkisi açıklanabilmektedir.  $SiO_2$  için ise Gaur ve ark. (2015) Si ve  $SiO_2$ 'nin oksijeni ile PVDF'nin florini arasında kristal oluşumunu kısıtlayan ve amorfiteyi destekleyen bazı spesifik etkileşimlerden kaynaklı  $SiO_2$  oranının artması ile PVDF'in kristallüğünde düşüş gözlemlendiği ve  $SiO_2$  içeriğinin artması ile dielektrik kaybın arttığı ve elektriksel geçirgenliğinin (dielektrik sabiti) azaldığını raporlamışlar ve bu durum neden  $SiO_2$ 'nin BN'ye kıyasla daha düşük  $\beta$  faz yüzdesine sahip olduğunu açıklayabilmektedir.

Polimer konsantrasyonu, katkı oranı ve pres süresi parametrelerinin  $\beta$  faz oranı üzerindeki etkileri arasında doğrusal bir ilişki gözlenmedi. Polimer konsantrasyonunun bu çalışmada en yüksek değer olarak kullanılan %15 oranında en yüksek  $\beta$  fazına sahip polimer film malzeme üretmede optimum seviye olduğu belirlenmiştir. Daha önce yapılan ve polimer konsantrasyonlarının %10, %15, %20 ve %30 olarak seçilen film malzeme üretiminde  $\beta$  fazı ile polimer konsantrasyonuna etkisi incelenmiş en yüksek etkiyi %15'lik polimer konsantrasyona sahip malzemede olduğunu tespit etmişler. Bunun yanı sıra çalışmada polimer konsantrasyonunun artması ile  $\beta$  fazı oranının düşme eğiliminde olduğu raporlanmıştır. Bu tez çalışmasında film malzemeler için %15 polimer konsantrasyonunun en iyi değer olarak çıkması literatürce de desteklenmektedir (Shaik ve ark., 2017).

Katkı oranı seviyesinin optimum olarak 0.5 olarak belirlenmesinde zaten mevcut olan yüksek TTTG konformer yüzdesi nedeniyle, TTTG konformerinin artışında etkisinin

sınırlı kaldığı düşünülebilir. Sıcak presleme parametresinin etkisinin belirlenmesi ve kutuplama işleminin etkisinin de belirlenmesi için optimum şartlarda üretilmiş OPT-Film malzemesinin işlemsiz yani sıcak presleme ve kutuplama yapılmamış halinin, yalnızca sıcak pres uygulanmış ve OPT-Film olarak belirlenen sıcak pres ve kutuplama işlemlerinin yapıldığı 3 malzeme ayrıca incelenmek üzere FT-IR analizi başlığı altında incelenmiştir.

En yüksek polimer konsantrasyonunda (%15), 2 saatlik pres süresi ve katkı oranının 0.05 ve 0.15 olduğu seviyeler, optimum seviyeler olarak bulunmuş ve Şekil 4.16'da verilen S/G oranlarına dayalı olarak Çizelge 4.11'de optimal parametreler verilmiştir.

#### 4.2.2. Optimum PVDF film malzemenin karakterizasyonu

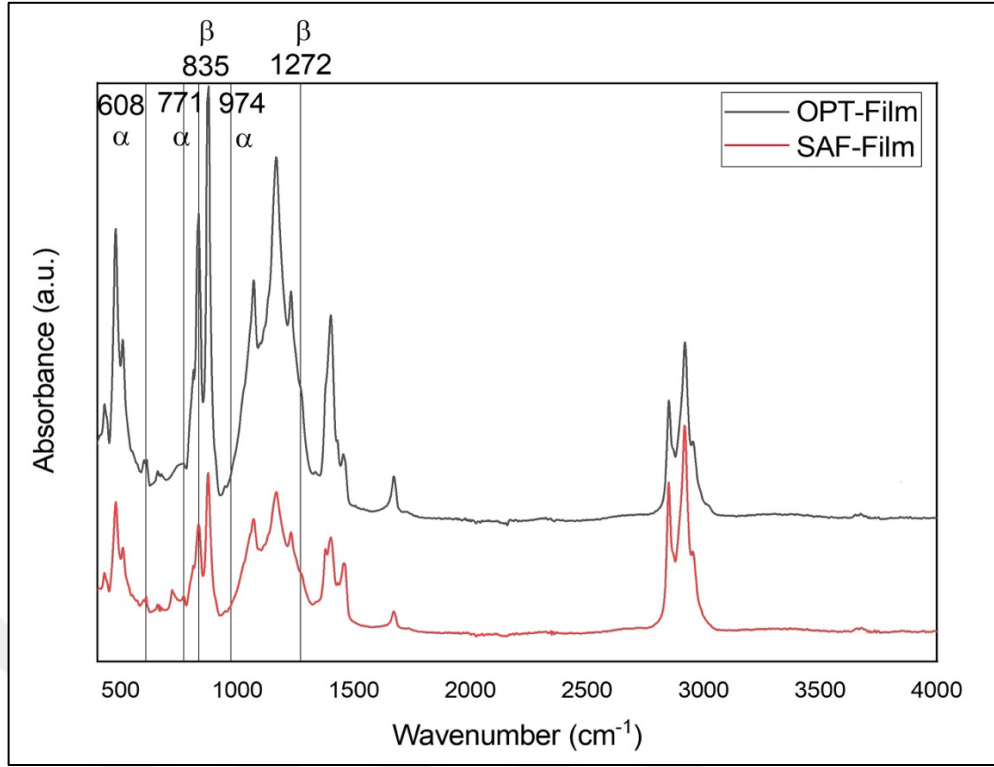
Çizelge 4.11'de verilen, optimum şartlarda üretilen kompozit PVDF film (OPT-Film), referans değer olarak katkısız PVDF film (SAF-Film) numunelerine ait yapısal ve kimyasal özellikleri FT-IR, XRD ve DSC analizleri ile değerlendirildi.

Çizelge 4.11. Karakterizasyonda kullanılan numuneler.

Film malzeme	Polimer konsantrasyonu (kütlece %)	Katkı malzemesi	Katkı oranı (kütlece %)	Pres süresi
SAF-Film	15	-	-	2
OPT-Film	15	BN	0.05	2

##### 4.2.2.1. FT-IR

Şekil 4.17'de, bu çalışmada elde edilen en yüksek  $\beta$  faz yüzdesine sahip film (OPT-Film) ve katkısız PVDF (SAF-Film) film yapılarına ait FT-IR spektrum grafikleri verilmiştir. Piklerin değerlendirilmesinde,  $771 \text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\alpha$  fazı absorpsiyon pikleri,  $835 \text{ cm}^{-1}$  ile  $1272 \text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\beta$  fazı absorpsiyon pikleri incelenmiştir. PVDF  $\alpha$  kristal yapısında,  $771 \text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon piki,  $\alpha$   $\text{CF}_2$  eğilmesine karşılık gelen titreşim piklerini göstermektedir. PVDF  $\beta$  kristal fazı,  $835 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\beta$   $\text{CH}_2$  sallanma ve  $1272 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\beta$  CF düzlem dışı deformasyonu göstermektedir (Cai ve ark., 2017; Kim ve ark., 2018b; Kim ve ark., 2019; Oumghar ve ark., 2020). Ayrıca BN,  $1300\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ 'de B–N olarak karakteristik pik sergiler ve  $1383,23 \text{ cm}^{-1}$ 'de çok geniş ve güçlü titreşim zirvesi düzlem içi B–N germe olarak h-BN'yi tanımlar.



Şekil 4.17. OPT-Film ve SAF-Film numunelerine ait FT-IR analiz grafiği.

Çizelge 4.12’de gösterildiği gibi, Taguchi deney tasarımı kullanılarak optimal koşullar altında üretilen OPT-Film (%80), SAF-Film’den (%68) daha büyük bir  $\beta$  faz oranına sahiptir. Ek olarak, son derece küçük miktarlarda (kütlece %0.5) katkı malzemesi eklendiğinde,  $\beta$  faz oranının önemli ölçüde arttığı net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, OPT-Film’in  $\beta$  faz oranı, L9 ( $3^4$ ) ortogonal dizi Taguchi tasarımı ile %82 olarak tahmin edilmiş olup doğrulama deneyi ile üretilen OPT-Film için tahmin edilen bu oran gerçek değer ile %97.5 doğrulukla örtüşmektedir. Tasarım üzerinden yapılan bu yüksek oranlı tahmin tutarlılığı kullandığımızı modelin güvenilirliğini de kanıtlamaktadır.

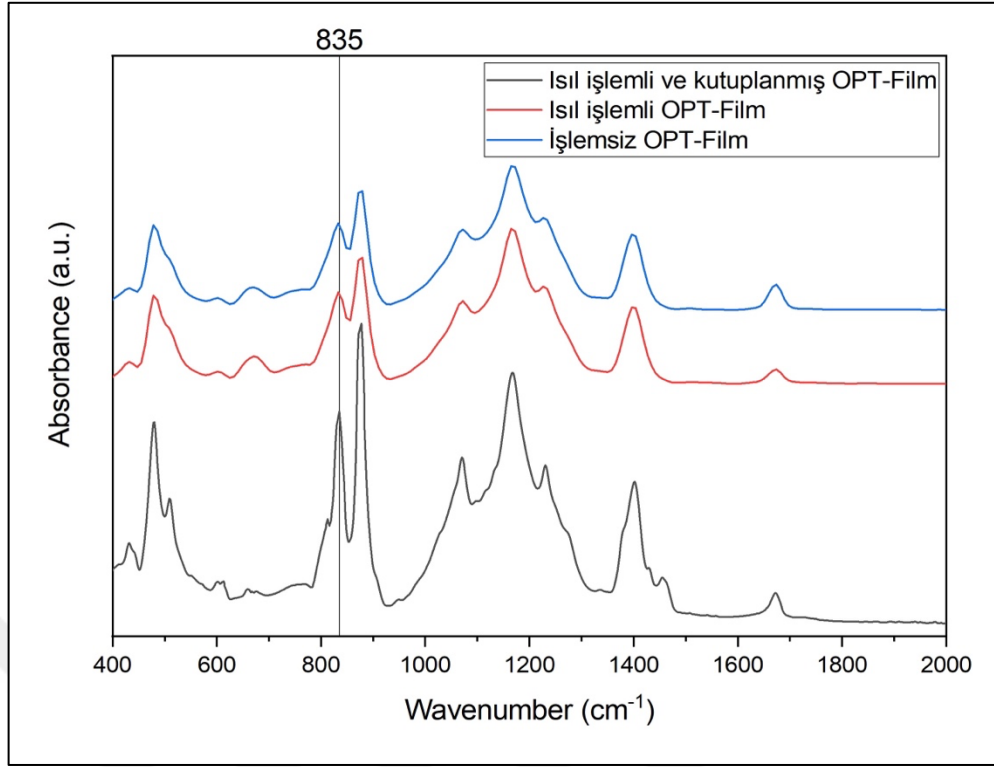
Çizelge 4.12 SAF-Film, OPT-Film ve Taguchi analizi ile tahmini yapılan OPT-Film malzemelerinin  $\beta$  faz yüzdeleri.

Film Malzeme	$\beta$ faz oranı (%)
SAF-Film	68
OPT-Film	80
Tahmin edilen OPT-Film	82

Şekil 4.17 üzerinde işaretlendiği üzere,  $771 \text{ cm}^{-1}$ ,  $835 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1272 \text{ cm}^{-1}$ ’de yer alan elektroaktif olarak da bilinen  $\alpha$  ve  $\beta$  karakteristik pikleri incelenmiştir. OPT-Film’in

835  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\beta$  fazı pik şiddetinde önemli ölçüde artış olduğu görülürken, yine özellikle OPT-Film'in 771  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\alpha$  fazı pik şiddetinde azalma görüldüğü bulundu.

Film malzemelerin üretiminde  $\beta$  fazını artırmak ve piezoelektrik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlandığından malzemenin döküm yöntemi ile hazırlanmasını takiben sırası ile farklı sürelerde pres altında ısıl işlem ve sonrasında adım adım (step wise) metodu ile kutuplama işlemleri uygulanmıştır. Isıl işlemde malzemeye ikinci kristalleşme kazandırmak için sıcaklık erime sıcaklığı altında, 130 °C'de sabit tutulmuştur. Optimum şartlarda üretilmiş olan OPT-Film malzeme için ısıl işlem ve kutuplama işlemlerinin etkisini incelemek üzere herhangi bir ısıl ya da kutuplama işlemi yapılmamış (işlemsiz) malzemedan alınan numune, yalnızca ısıl işlem uygulanmış olan malzemedan alınan numune ve ısıl işlem ile kutuplamanın uygulandığı optimum şartta üretilmiş olan (OPT-Film) malzemedan alınan numuneler FT-IR analizi ile incelenmiştir. Yapılan bu analize ait FT-IR analiz grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir. Grafik incelenerek 835  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik şiddetinde görülen artış ve FT-IR analizi ile hesaplanan  $\beta$  faz yüzde içerikleri (Çizelge 4.13) değerlendirildiğinde; etki sıralaması büyükten küçüğe doğru sıralanacak olursa yalnızca ısıl işlem görmüş malzeme (ısıl işlemlili OPT-Film), ısıl işlem ve kutuplama işlemi görmüş OPT-Film malzeme ve işlem görmemiş (işlemsiz OPT-Film) malzeme sonucuna ulaşılmaktadır. Buradan yapılacak çıkarımla malzemeye ısıl işlem uygulanması ile  $\beta$  fazında bir artış görülürken, kutuplama işlemi sonrası  $\beta$  fazda yatay veya nötr denilebilecek bir etki görülmüştür. Kutuplama işleminin  $\beta$  fazına olumlu bir katkısı gözlenmemiştir.



**Şekil 4.18.** OPT-Film malzemesine ısıl işlem ve ısıl ile birlikte kutuplama işlemlerinin etkisinin FT-IR analizi ile incelenmesi.

**Çizelge 4.13.** İşlemsiz, ısıl işlemlenmiş ve hem ısıl işlem hem de kutuplama işlemi uygulanmış malzemelerine ait  $\beta$  faz oranları tablosu.

Film malzeme işlemleri	$\beta$ faz oranı (%)
İşlemsiz OPT-Film	79
Isıl işlemlenmiş OPT-Film	81
Isıl işlemlenmiş ve kutuplanmış OPT-Film	80

Saf PVDF peletleri kullanılarak yapılan bir çalışmada, herhangi bir çözücü kullanmadan PVDF peletleri erime sıcaklığının üzerinde 195 °C'de 40 MPa basınç altında preslenmiş ve  $\beta$  fazı dönüşümü incelenmiştir. Uygulamanın katı halde gerçekleştirilmesi ve PVDF'yi küçültmek/inceltmek için çok yüksek basınç gerektirmesine rağmen, PVDF hacminin azaltılmasının  $\beta$  fazının oluşumunu destekleyebileceğini göstermişlerdir (Huang ve ark., 2020). Sıcak pres işleminde basınç uygulaması ile film kalınlıkların incilmesi ve ayrıca yüksek sıcaklıkları çıkılması ile polimerlerde  $\beta$  fazı yüzdesini etkilediğini ve daha ince filmler ile sıcaklıktaki artışın dipol-dipol'ün daha düzgün yönlendirilmesi ile polaritede bir artışa neden olduğu ve bu durumun da  $\beta$  faz oranının artışı sağladığı belirtilmiştir (Hartono, 2013). Döküm yöntemi ile hazırlanan ve erime sıcaklığı ile Curie sıcaklığı arasında ısıl işlem uygulanan

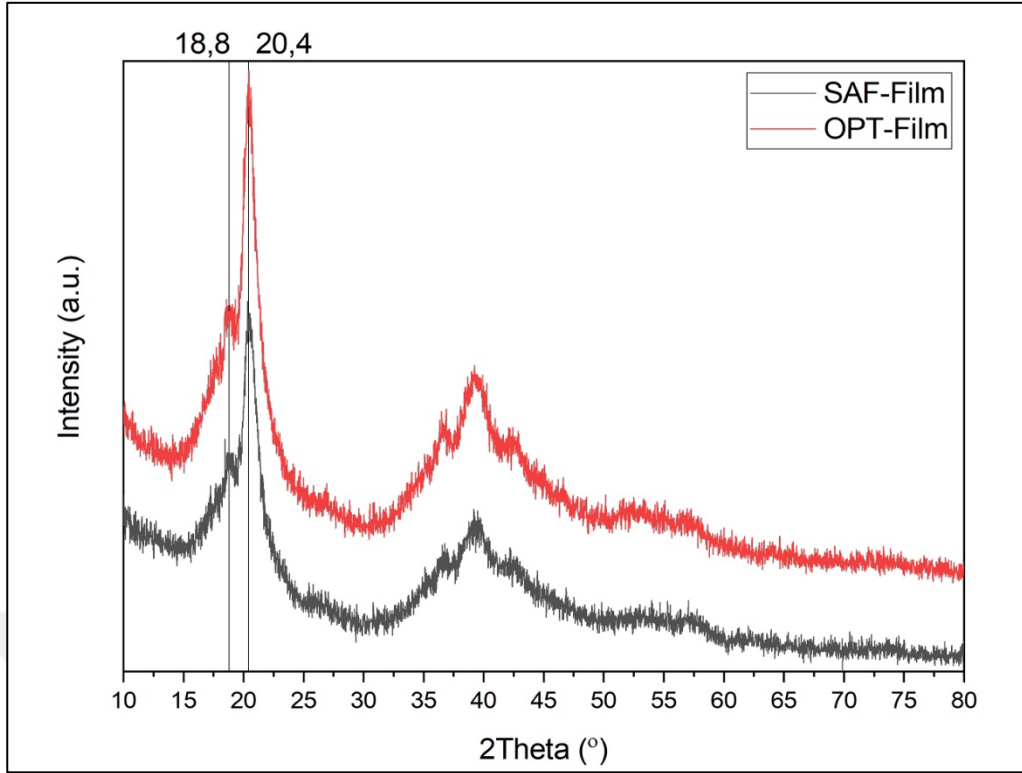
bu çalışmada daha önce belirtildiği üzere kutuplama işleminin etkisinin zayıf kaldığı görülmektedir. Herhangi bir işlem uygulanmamış işlemsiz OPT-Film'e göre sıcak presleme uygulayarak elde edilen (yalnızca ısıl işlem uygulanmış OPT-Film) malzemesindeki  $\beta$  faz oranının artışı bir önceki çalışma tarafından desteklenmekte ve  $\alpha$ - $\beta$  faz dönüşümü ile  $\beta$  faz oranındaki artış durumunu açıklamaktadır.

BN katkılı PVDF kompozit film malzemesinde PVDF'nin  $CF_2$  gruplarındaki -F atomları ile BN'nin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki hidrojen (H) bağı arasında polar fazların oluşumundan sorumlu olabilecek güçlü etkileşim bulunduğu literatürde belirtilmiştir. BN eklenmesi ile kompozit PVDF filmlerin TTTG konformasyon içeriği artabilmekte ve bu durum BN katkılı kompozit PVDF malzemenin kristalleştirilmesinden sonra neden daha fazla polar fazın oluştuğunu da açıklamaktadır (Guo ve ark., 2020). Bu durumu doğrulayıcı şekilde  $\beta$  ve  $\gamma$  fazları dahil olmak üzere polar fazların içeriğin artışı 1234 ve  $835\text{ cm}^{-1}$  de pik artışlarının doğruladığı görüldü. Ayrıca optimum katkı oranının 0.5 olarak belirlenmesinde zaten mevcut olan yüksek TTTG konformer yüzdesi nedeniyle, TTTG konformerinin artışında etkisinin sınırlı kaldığı düşünülebilir.

#### 4.2.2.2. XRD

Saf PVDF ve kompozit filmlerin kristal yapısını belirlemek için X-ışını kırınım analizinde PVDF filmleri için polar olmayan  $\alpha$  fazı pikleri ve yansımaları  $2\theta=17.7^\circ$  (100),  $18.8^\circ$  (020),  $20^\circ$  (110),  $26.8^\circ$  (021) ve  $36.5^\circ$  (200) ve kristalin  $\beta$  faz pikleri ve yansımaları ise  $20.4^\circ$  (200)(110) olarak iki tepeden oluşan pik şeklinde gözlemlendi.  $26.9^\circ$ 'daki kırınım zirvesinin hem PVDF'nin  $\alpha$  fazını (021) hem de BN'nin (002) kırınım düzlemini yansıttığı görülmektedir. SAF-Film ile karşılaştırıldığında, katkı malzemesi kullanımı ile ise  $20.4^\circ$ 'deki pik şiddeti önemli ölçüde artmış ve BN katkılı OPT-Film'in  $\beta$  fazı varlığı  $20.4^\circ$ 'de daha yüksek şiddette gözlemlendi.

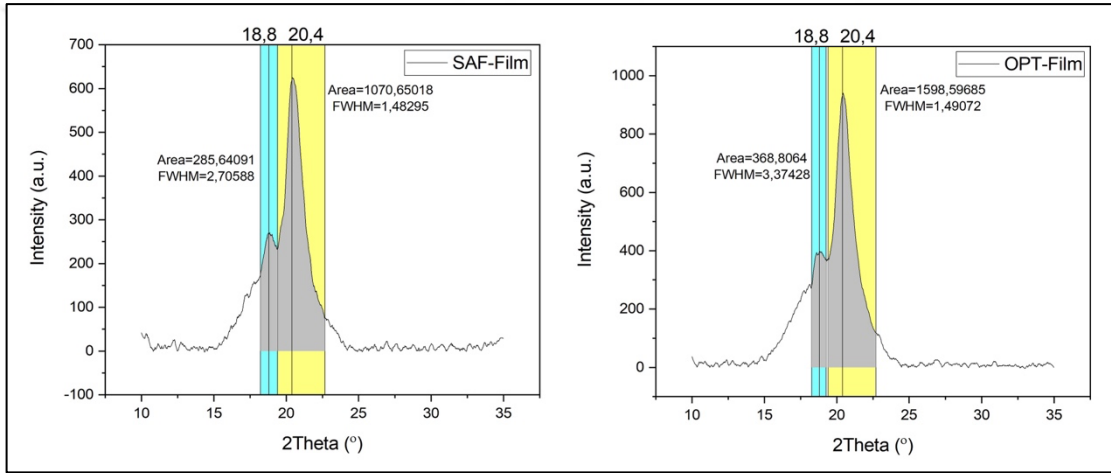




Şekil 4.19. SAF-Film ve OPT-Film numunelerine ait çakıştırılmış XRD analiz grafiği.

Sıcak preslemede sıcaklığının  $130^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılması ile,  $2\theta=20.4^{\circ}$ 'de merkezlenen bir kırınım  $\beta$ -fazının (110/200) düzlemleri ve  $\gamma$  fazının (110/101) düzlemleri,  $\alpha$ -fazının kırınım tepelerine bindirilir. Bu,  $\alpha$ -fazının  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarına dönüşümünün bir kısmını gösterir. Bununla birlikte,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazının kırınım pikler çok yakın olması nedeniyle spesifik kristal çizgi formlarını belirlemek zordur. Presleme sıcaklığı daha da artması ile literatürde  $\alpha$  fazını karakterize eden kırınım tepe noktalarının neredeyse kaybolması, tam dönüşümü gösterdiği belirtilmiştir (Zhao ve ark., 2022). Çalışmada, 1 saat sıcak preslemeden sonra,  $\alpha$ -fazının karakteristik absorpsiyon bantları zayıflaması beklendi. Ancak 18.8'deki  $\alpha$  fazına ait pikte OPT-Film'de çok belirgin bir azalma belirlenmese de 17.7'deki pikte tepe noktasının düzleştiği görüldü. Kristal bölgelerde polar fazların oluşması,  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının karakteristik absorpsiyonlarını artırdığını gösterir. BN içeriğindeki N atomları ile PVDF zincirlerindeki  $\text{CF}_2$  gruplarındaki -F atomları arasında elektrostatik etkileşimler oluşarak, hidrojen bağlarının oluştuğu düşünülebilir. Bu şekilde, polar fazlar PVDF filmleri presleme altında ve elektrostatik etkileşimler ile kristalleştirildiğinde elde edilebilir. PVDF'nin sıcak presleme süresinin 2 saat olarak gerçekleştirildiği OPT-Film'de,  $\alpha$  fazının 17.7'deki karakteristik absorpsiyon bantlarında belirgin bir azalma görüldü ve  $\beta$  ve  $\gamma$  fazlarının karakteristik absorpsiyon bantlarının ise belirginleştiği gözlemlendi.

XRD için  $\beta$  faz yüzdeleri 20.4 ve 18.8 pik noktaları dikkate alınarak hesaplandığında, en yüksek  $\beta$  fazı içeriği OPT-Film'de bulundu. Elektro eğirme ile üretilen PVDF nanofiber matların toplam kristallliği ( $C_T$ ) ve  $\beta$  faz kristallliği ( $C_\beta$ ), Şekil 4.15'te görüldüğü üzere eşitlik 4.2 ve eşitlik 4.3 kullanılarak Origin yazılımı yardımı ile pik entegrasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Hesaplamalara göre, OPT-Film ve SAF-Film'in toplam kristallliği sırasıyla %66.8 ve %52.6, OPT-Film ve SAF-Film'in  $\beta$  faz kristallliği ise sırasıyla %81.3 ve %78.9 olarak bulunmuştur. BN'nin düşük hacim yüksek yüzey alanına sahip olması daha fazla kristal çekirdek ve heterojen çekirdeklenme oluşturması ile BN katkılı PVDF kompozit filmlerde daha yüksek kristallige yol açmıştır (Lei ve ark., 2020).



Şekil 4.20. SAF-Film ve OPT-Film numunelerine ait XRD analiz grafiği ve  $\alpha$  ve  $\beta$  eğrilerinin altında kalan alanların hesaplanması.

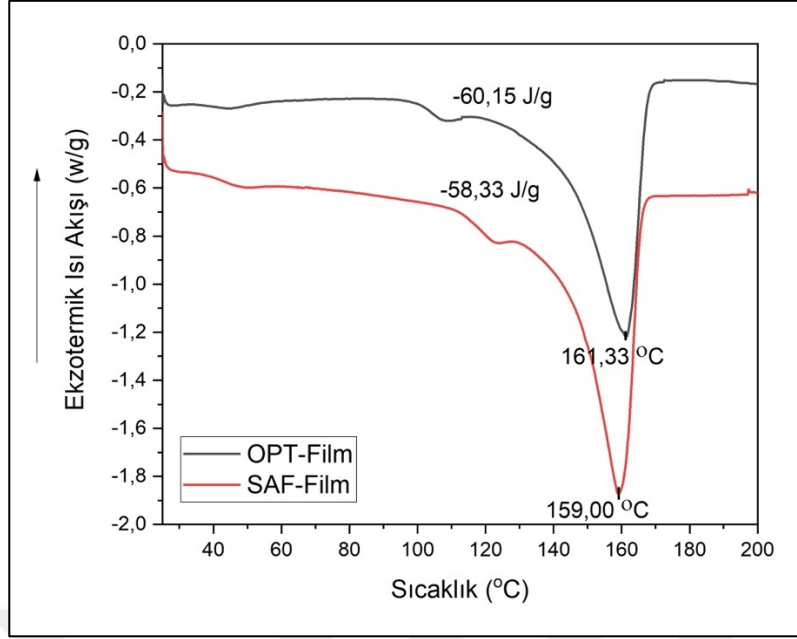
#### 4.2.2.3. DSC

Bu çalışmada elde edilen OPT-Film ve SAF-Film'in erime sıcaklıkları ve erime entalpileri değerlerindeki değişimleri incelemek ve karşılaştırmak için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılmıştır (Şekil 4.21). DSC analizi esnasında, malzemeler, 200 °C'ye kadar 10 °C/dk'lık bir sıcaklık artış hızıyla kuru bir N<sub>2</sub> ortamında incelenmiştir. SAF-Film malzemenin erime noktası 159 °C olarak belirlenirken, OPT-Film'in erime noktasının 161.33 °C'de endotermik bir pik olduğu belirlendi. BN, güçlü düzlem içi kovalent bağlar ve zayıf düzlem dışı van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan katmanlı bir yapıya sahiptir. Bu katmanların birbirine tutunmasını bor ve nitrojen atomları birlikte kovalent bağ ile sağlamaktadır. BN'nin (h-BN) altıgen formu, grafene benzer yüksek termal iletkenliklerinden sorumludur (Ajayan ve ark., 2016).

Ayrıca literatür, genel olarak  $\alpha$  ve  $\beta$  fazlarının erime sıcaklıkları örtüştüğü için DSC analizi ile tam olarak ayıramadığını,  $\beta$  fazının erime noktasının hala  $\alpha$  fazınınkinden biraz daha yüksek olduğunu göstermektedir (Chen ve ark., 2019). Bu durum, OPT-Film'in SAF-Film'e kıyasla daha yüksek erime noktası ile açıklanmaktadır.

DSC grafiğinden, reaksiyonun daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında daha yavaş ilerlediği ve bu nedenle negatif aktivasyon enerjisine (-60.15 ve -58.33 J/g) etkili bir şekilde uyduğu söylenebilir. Isıl işlem sırasında meydana gelen tepkimede, maddelerin zaten reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek enerjiye sahip olmasından dolayı, negatif bir aktivasyon enerjisiyle reaksiyon kendiliğinden, istemli meydana gelir.

OPT-Film ve SAF-Film malzemeleri için kristallik yüzdesi ( $X_c$ ) eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanmıştır. Erime noktası entalpi değeri kullanılarak hesaplanan kristallik yüzdesi, OPT-Film malzeme için %57.45 ve SAF-Film malzeme için %55.71 olarak hesaplanmıştır. BN katkısı OPT-Film'in kristallikliğini SAF-Film'e göre artırdığı XRD analizi neticesinde de görülmüştür. Bu davranış PVDF içerisinde BN partikül dağılımının iyi ve homojen dağılım göstermesinden ve daha yüksek yüzey alanı parçacıklarının çekirdekleştirici ajan olarak hareket etmesine yardımcı olduğundan kaynaklandığı söylenebilir. Partikül dağılımı homojen olmadığında agregasyon ve kristallik özelliğinde azalmaya sebep olmaktadır. Moleküler düzen, kristal kalınlığı ve kristal mükemmelliği gibi erime sıcaklığını etkileyen birçok faktör vardır. BN ilavesiyle hem PVDF erime sıcaklığında hem de erimenin entalpi değerinde SAF-Film'e göre arttığı görüldü. Bu, BN katkı maddesinin, bir çekirdekleştirici ajan olarak PVDF'nin kristalleşmesine katkıda bulunduğunu gösterir. En yüksek  $\beta$  fazı kristal yapıyı gösteren OPT-Film için toplam kristallik %2 artış göstermiştir.



Şekil 4.21. SAF-Film ve OPT-Film numunelerine ait DSC analiz grafiği.

#### 4.2.3. Dielektrik ve Çıkış Voltajı Elektrik Üretiminin Performansı

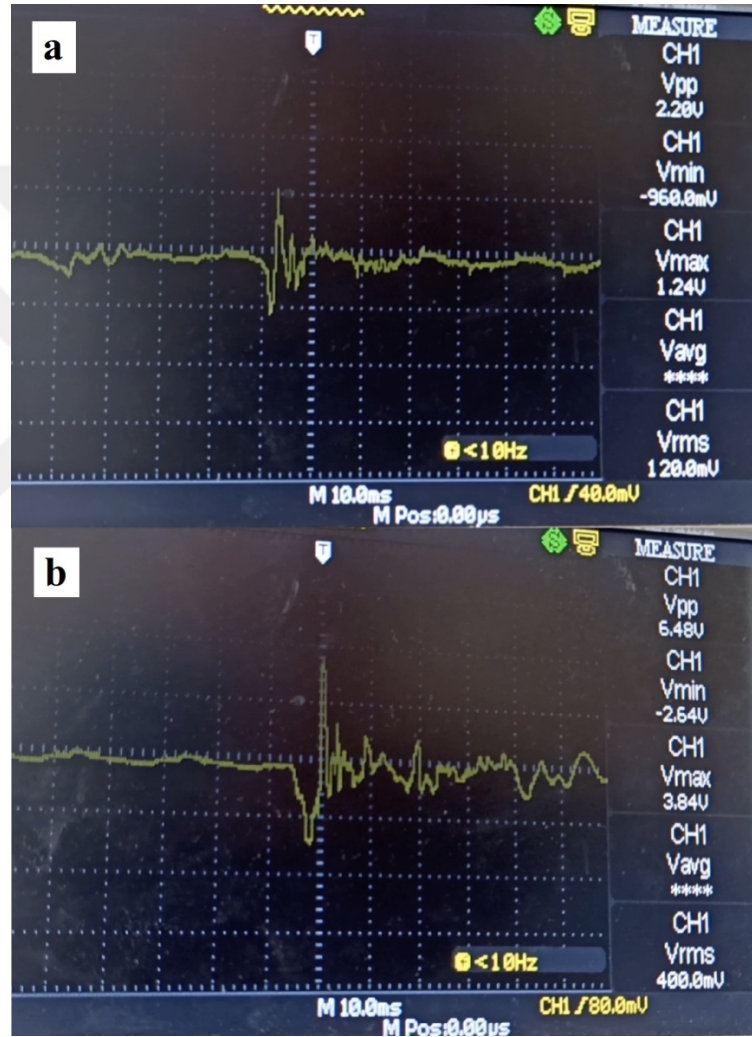
Bu çalışmada üretilen OPT-Film ve SAF-Film film malzemelerden alınan numuneler bakır elektrotlar arasına yerleştirilerek kapasitans ölçümleri yapılmış ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Film malzemelerden alınmış 1 cm<sup>2</sup>'lik alana sahip ve 0.3 mm kalınlığındaki numunelerin dielektrik özellikleri, eşitlik 4.5 kullanılarak 10<sup>3</sup> Hz ve oda sıcaklığında belirlendi. Kapasitans değerleri avometre kullanılarak ölçülmüştür. OPT-Film'in dielektrik sabiti 15.85, SAF-Film'in dielektrik sabiti 16.60 olarak belirlendi. SiO<sub>2</sub>, grafen ve BN'nin elektriksel iletkenliği literatürde sırasıyla 10<sup>-21</sup> µS/cm (Fal ve Zyla, 2017), 10<sup>2</sup> S/m (Marinho ve ark., 2012) ve 10<sup>-11</sup> S/cm (Lewis ve ark., 2019) olarak verilmiştir. BN'nin düşük iletkenliği nedeniyle, bu çalışmada OPT-Film'in dielektrik sabiti SAF-Film'den daha düşük bulunmuştur.

Döküm yöntemi ile hazırlanmış PVDF film üreteçlerinin tepeden tepeye (peak to peak) çıkış voltajı, bir dijital osiloskop (AATech ADS-3102B) kullanılarak 13 gram ve 35 gramlık kütlelerin 10 cm yükseklikten film malzemelerin üzerine düşürülmesi, bir hoparlör yardımıyla 170 hertz frekansta titreşim sağlayarak ve eğme-bükme olmak üzere dört farklı yöntem ile belirlendi (Çizelge 4.14). Dairesel şekilli 2.5 cm çapında filmler üzerinde yaklaşık 20 kez ölçümler yapılmış ve ortalama tepeden tepeye çıkış voltajı değerleri dikkate alınmıştır. Ek olarak, çıkış voltajı ölçümü sırasında alınmış olan osiloskop ölçüm ekran görüntülerini Şekil 4.22'de verilmiştir. SAF-Film ile karşılaştırıldığında, OPT-Film önemli ölçüde daha yüksek çıkış voltajı değerine sahip

olduğu ve OPT-Film'in, SAF-Film'e göre yaklaşık 2.95 katı kadar daha fazla (6.48 V) çıkış voltajı ürettiği belirlenmiştir.

**Çizelge 4.14.** L9 PVDF nano-üreteçlerin piezoelektrik çıkış voltaj değerleri.

Yöntem	OPT-Film	SAF-Film
13 gram kütle	4.80 V	1.52 V
35 gram kütle	6.48 V	2.20 V
170 Hz	1.10 V	0.80 V
Eğme-bükme	2.32 V	1.24 V



**Şekil 4.22.** SAF-Film ve OPT-Film Tepeden tepeye çıkış voltajı osiloskop ölçüm ekran görüntüleri.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Tez çalışmasında enerji hasat edebilen piezoelektrik özellikli fiber ve film malzemelerin üretilmesi ve piezoelektrik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Grafen, SiO<sub>2</sub> ve BN katkı malzemeleri ve çeşitli operasyonel koşulların  $\beta$  faza olan etkisi deneysel tasarım metodu uygulanarak Taguchi yöntemi ile incelenmiştir. Üretilen hem fiber hem de film malzemelerin elektrik üretim kapasiteleri ve çıkış voltaj değerleri ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Elektro eğirme yöntemi kullanılarak üretilen fiber malzemeler için hem elektro eğirme parametreleri (iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe (İTM), çözeltinin akış hızı, uygulanan voltaj değeri) hem de çözelti özelliklerini etkileyen parametreler (polimer konsantrasyonu, çözücü çifti oranı (DMF/aseton), katkı malzemesi seçimi ve kütlece katkı malzemesi oranı) birlikte değerlendirilmiştir. Toplam 7 parametre arasından  $\beta$  faz içeriğini anlamlı şekilde etkileyen parametrelerin belirlenmesi için deneysel tasarım metodu uygulanarak, 7 parametre ve 3 seviyede Taguchi yönteminde L27 (3<sup>7</sup>) ortogonal dizi seçilmiştir. L27 ortogonal dizi tasarımına göre varyans analizi (ANOVA) ve sinyal gürültü oranları (S/G) için ana etki grafiklerine göre anlamlı etkiye sahip parametreler polimer konsantrasyonu ve katkı malzemesi seçimi olarak belirlenmiştir. Anlamlı etkiye sahip olduğu belirlenen bu 2 parametre optimizasyon çalışmasında değerlendirmek üzere 3 seviyede, ek olarak uygulanan ikinci Taguchi L9 (3<sup>2</sup>) ortogonal dizide kullanılmıştır. Bu tasarıma göre varyans analizi (ANOVA) ve sinyal gürültü oranları (S/G) için ana etki grafikleri değerlendirilerek optimum koşullar; iğne ucu toplayıcı arasındaki mesafe 17 cm, çözeltinin akış hızı 0.6 ml/sa, polimer konsantrasyonu kütlece %25, çözücü çifti oranı (DMF/aseton) 1.5, uygulanan voltaj değeri 21 kV, katkı malzemesi SiO<sub>2</sub> ve kütlece katkı malzemesi oranı 0.5 olacak şekilde belirlenmiştir. Doğrulama deneyi ile optimum koşullarda üretilmiş olan fiber mat (OPT-Fiber)  $\beta$  faz içeriği ve Taguchi yönteminde tahmini yapılan  $\beta$  faz içeriği kıyas edilmiş ve %98 tutarlılıkla sonuçlar örtüşmüştür.

Optimum koşullarda üretilen fiber mat (OPT-Fiber) ve referans numune olarak belirlenen aynı parametre ve seviyede üretilmiş ancak katkı malzemesi kullanılmamış fiber mat (SAF-Fiber) malzemelerin FT-IR, XRD, SEM, EDX, ve DSC analizleri yapılmış, çıkış voltajı üretimi bir osiloskop yardımıyla ölçülmüştür. FT-IR analizinde, OPT-Fiber matın %99, SAF-Fiber matın ise %86  $\beta$  faz içeriğine sahip olduğu

belirlenmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, tüm katkılı PVDF fiberlerinde  $1272\text{ cm}^{-1}$ 'de pik şiddeti yoğunluğunda bir artış olduğu ve OPT-Fiber için  $840\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\beta$  faz pik yoğunluğunda belirgin ölçüde artış görülürken  $\alpha$  ve  $\gamma$  pik yoğunluklarının önemli ölçüde düşüş görülmüştür. XRD analizi sonucunda,  $\beta$  fazı kristal fazın zikzak konformasyonuna karşılık gelen  $20.6^\circ$  (200)(110) pik ve yansımalarında iki tepe görülmüş ve OPT-Fiber'in  $\beta$  fazı varlığı SAF-Fiber'e göre daha yüksek şiddette gözlenmiştir. Toplam kristallik ve  $\beta$  faz kristallığı hesaplanarak, OPT-Fiber ve SAF-Fiber'in toplam kristallığı sırasıyla %44.2 ve %42.3, OPT-Fiber ve SAF-Fiber'nin  $\beta$  faz kristallığı ise sırasıyla %88.8 ve %85.6 olarak bulunmuştur. DSC analizinde, erime noktası PVDF polimer zincirindeki flor atomlarının  $\text{SiO}_2$  ile etkileşimi dolayısıyla zincir hareketliliğini sınırlanmış olmasından ve  $\beta$  fazının  $\alpha$  fazına kıyasla daha yüksek erime sıcaklığına sahip olmasından kaynaklı, çok az da olsa kompozit OPT-Fiber nanofiberinde artış göstermiştir. SAF-Fiber nanofiberin erime noktası  $148.9\text{ }^\circ\text{C}$ , OPT-Fiber'in erime noktasının  $151.8\text{ }^\circ\text{C}$ 'de endotermik bir pik olarak belirlenmiştir. Erime noktası entalpi değeri kullanılarak hesaplanan kristallik yüzdesi, en yüksek  $\beta$  fazı kristal yapıyı gösteren OPT-Fiber için toplam kristallik %7 artış göstererek %49.56 ve SAF-Fiber nanofiber için %42.39 olarak hesaplanmıştır. SEM analizinde, elde edilen fiber matlara ait fiber çap dağılım grafiği oluşturulmuş ve fiber morfolojisi incelenmiştir.  $\text{SiO}_2$ 'nin itici kuvveti nedeniyle polimer zincirlerin dolanmasının azalması ve parçacık boyutunun büyük olması sebebiyle SAF-Fiber mata göre fiber çapı OPT-Fiber matta daha büyük elde edilmiştir. Son olarak, fiber matların dielektrik sabiti hesaplanmış ve osiloskop ile çıkış voltaj değerleri ölçülmüştür. Ölçülen çıkış voltajı değeri OPT-Fiber için  $8.68\text{ V}$  olarak belirlenmiş ve SAF-Fiber'e göre üstün performans sergilemiştir.

Döküm yöntemi kullanılarak üretilen film malzemeler için polimer konsantrasyonu, katkı malzemesi seçimi, ağırlıkça katkı malzemesi oranı ve sıcak pres süresi olmak üzere toplamda 4 farklı parametrenin  $\beta$  faza olan etkisi incelenmiştir. Deneysel programa göre elde edilen her bir film malzemeye adım adım (step wise) yöntemi ile polarizasyonun sağlanması ve dipollerin yönlendirilmesi amacıyla başlangıç elektrik alanı  $20\text{ MV/m}$  ve ani voltaj uygulaması sırasında malzemenin bozulmasını önlemek için 8 dakika kutuplama açık 4 dakika kutuplama kapalı olacak şekilde toplamda 5 adımda  $60\text{ MV/m}$  değerine kadar silikon yağı içerisinde kutuplama işlemi uygulanmıştır. Belirlenen parametreler arasından,  $\beta$  faz içeriğini anlamlı şekilde etkileyen parametreler belirlenmesi için deneysel tasarım metodu uygulanarak, 4 parametre ve 3 seviyede Taguchi yönteminde  $L_9$  ( $3^4$ ) ortogonal dizi seçilmiştir.  $L_9$  ortogonal dizi

tasarımına göre varyans analizi (ANOVA) ve sinyal gürültü oranları (S/G) için ana etki grafikleri değerlendirilerek optimum koşullar; polimer konsantrasyonu %15, katkı malzemesi BN, katkı malzemesi oranı 0.05 ve pres süresi 2 saat olacak şekilde belirlenmiştir. Doğrulama deneyi ile optimum koşullarda üretilmiş olan film malzeme (OPT-Film)  $\beta$  faz içeriği ve Taguchi yönteminde tahmini yapılan  $\beta$  faz içeriği kıyas edilmiş ve %97.5 tutarlılıkla sonuçlar örtüşmüştür.

Optimum koşullarda üretilen film malzeme (OPT-Film) ve referans numune olarak belirlenen aynı parametre ve seviyede üretilmiş ancak katkı malzemesi kullanılmamış fiber mat (SAF-Film) malzemelerin FT-IR, XRD ve DSC analizleri yapılmış, çıkış voltajı üretimi bir osiloskop yardımıyla ölçülmüştür. FT-IR analizinde, OPT-Film malzemenin %80, SAF-Film malzemenin ise %68  $\beta$  faz içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, OPT-Film'in  $835\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\beta$  fazı pik şiddetinde önemli ölçüde artış olduğu görülürken,  $771\text{ cm}^{-1}$ 'deki  $\alpha$  fazı pik şiddetinde düşüş görülmüştür. Ayrıca, PVDF'nin  $\text{CF}_2$  gruplarındaki -F atomları ile BN'nin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasındaki hidrojen (H) bağı arasında güçlü etkileşimin polar fazların oluşumunu desteklemiş ve BN eklenmesi ile kompozit PVDF filmlerin TTTG konformasyon içeriğini artırarak,  $1234$  ve  $835\text{ cm}^{-1}$  de pik artışlarından da görüleceği üzere daha fazla polar fazın oluşmasına sebep olmuştur.  $\beta$  faz oranını artırmak ve ikinci kristalleşme kazandırmak için uygulanan ısı işlem ile polarizasyonunu sağlayarak dipollerin aynı yönde hizalanması için uygulanan kutuplama işlemlerinin etkisini incelemek üzere; herhangi bir ısı ya da kutuplama işlemi yapılmamış (işlemsiz) malzemedan alınan numune, yalnızca ısı işlem uygulanmış olan malzemedan alınan numune ve ısı işlem ile kutuplamanın uygulandığı optimum şartta üretilmiş olan (OPT-Film) malzemedan alınan numuneler ayrıca bir FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Spektrum incelenerek  $835\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik şiddetinde görülen artış ve FT-IR analizi ile hesaplanan  $\beta$  faz yüzde içerikleri değerlendirildiğinde, etki sıralaması büyükten küçüğe doğru sıralanacak olursa; yalnızca ısı işlem görmüş OPT-Film, ısı işlem ve kutuplama işlemi görmüş malzeme (OPT-Film) ve işlem görmemiş (işlemsiz OPT-Film) malzeme sonucuna ulaşılmış ve ısı işlem uygulanması ile  $\beta$  fazında bir artış görülürken, kutuplama işlemi sonrası  $\beta$  fazda yatay veya nötr denilebilecek bir etki görülmüştür. XRD analizi sonucunda,  $\beta$  fazı kristal fazına karşılık gelen  $20.4^\circ$  (200)(110) pik ve yansımalarında iki tepe görülmüş ve OPT-Film'in  $\beta$  fazı varlığı SAF-Fiber'e göre daha yüksek şiddette gözlenmiştir. Toplam kristallik ve  $\beta$  faz kristalliği hesaplanarak, OPT-Film ve SAF-



Film'in toplam kristallikliği sırasıyla %66.8 ve %52.6, OPT-Fiber ve SAF-Fiber'nin  $\beta$  faz kristallikliği ise sırasıyla %81.3 ve %78.9 olarak bulunmuştur. BN'nin geniş yüzey alanına sahip olması, daha iyi dağılım göstermesi, daha fazla kristal çekirdek ve heterojen çekirdeklenme oluşturması ile BN katkılı PVDF kompozit filmlerde daha yüksek kristallik gözlenmiştir. DSC analizinde, erime noktası çok az da olsa kompozit OPT-Film malzemesinde artış göstermiştir. SAF-Film malzemenin erime noktası 159 °C, OPT-Film'in erime noktasının 161.33 °C'de endotermik bir pik olarak belirlenmiştir. Erime noktası entalpi değeri kullanılarak hesaplanan kristallik yüzdesi, en yüksek  $\beta$  fazı kristal yapıyı gösteren BN katkılı OPT-Film için toplam kristallik %2 artış göstererek %57.45 ve SAF-Fiber nanofiber için %55.71 olarak hesaplanmıştır. Son olarak, fiber matların dielektrik sabiti hesaplanmış ve osiloskop ile çıkış voltaj değerleri ölçülmüştür. Ölçülen çıkış voltajı değeri OPT-Film için 6.48 V olarak belirlenmiş ve SAF-Fiber'e göre daha iyi performans sergilemiştir.

Elektro eğirme yönteminde, malzemenin üretimi sırasında iğne ucu ile toplayıcı plaka arasında uygulanan voltaj farkıyla doğal olarak bir mekanik germe işleminin uygulaması ve polarizasyonun daha iyi gerçekleştirilerek tüm trans konformasyonuna geçişin sağlanması avantajı sayesinde, elde edilen hem katkılı hem de katkısız PVDF nanofiber matlarda  $\beta$  fazı oranı yüksek oranda bulunmuştur. Deformasyona dayanımı yüksek ve bu sayede daha uzun ömürlü olan film malzeme üretiminde kullanılan döküm yönteminde ise,  $\beta$  fazını artırmak için sıcak pres, çekme, kutuplama gibi ek işlem gerektirmesi üretimin gerçekleştirilmesinde zorlayıcı ve ek işlem gerektirdiği görüldü. Ayrıca, ısıl ve kutuplama ek işlem uygulamalarının etkisi, hiçbir işlem görmemiş film malzeme ile kıyas edilerek analiz edilmiş ve bulgulara göre, sıcak presleme  $\beta$  faz oluşumunu desteklerken, adım adım yöntemi ile gerçekleştirilen kutuplama yönteminde polarizasyonun etkisinin zayıf kalmasından  $\beta$  faz üzerinde etkisi sınırlı kalmıştır.

Elektro eğirme yöntemi ile optimum sonuçta elde edilmiş olan ve en etkili iki parametreden biri olarak belirlenen katkı malzemesi seçimi parametresinde, en iyi sonuca SiO<sub>2</sub>'de ulaşılmışken, ikinci en iyi değer ona yakın olarak BN olarak belirlenmiştir. Yine Döküm yöntemi ile optimum sonuçta elde edilmiş olan ve en etkili parametre olarak belirlenen katkı malzemesi seçimi parametresinde, en iyi sonuca BN'de ulaşılmışken, ikinci en iyi değer SiO<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir. Film malzemelerde optimum sonuç olarak katkı malzemesi seçimi parametresinin BN olarak belirlenmesi, BN'nin SiO<sub>2</sub>'ye göre yüksek yüzey alanı hacim oranına sahip olması, parçacık boyutunun küçük olması ve bu sebeple çekirdekleştirici ajan olarak malzemeye yüksek kristallik kazandırmış olması ile

açıklanabilmektedir. Döküm yönteminde polarizasyonun elektro eğirmeye göre etkisinin sınırlı olması, kutuplama işleminden tam verim alınamaması; burada BN'nin parçacık yapısından kaynaklı avantajları ile SiO<sub>2</sub>'ye göre malzemeye yüksek kristallik kazandırmasından deneysel tasarım yönteminde en iyi katkı malzemesi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

## 5.2 Öneriler

Elektro eğirme yönteminde hem operasyonel hem de çözelti özelliklerini etkileyen parametreler birlikte değerlendirilmiş ve polimer konsantrasyonu ile katkı malzemesi seçiminin anlamlı etkiye sahip olan parametreler olduğu belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalara yol gösterecek bu çalışmadaki veriler kullanılarak, optimum parametreler ve seviyelerin kullanılması ile zaman ve maddi açıdan tasarrum edileceği düşünülmektedir. Ayrıca kompozit fiber yapıların eldesinde katkı malzemesinin seçiminin önemi görülmüştür. Bu doğrultuda, farklı katkı malzemeleri sabit oranlarda denenerek bir kıyas yapmayı da mümkün kılmaktadır.

Döküm yönteminde ise, film malzemelerin piezoelektrik özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanan ek işlemler ve uygulamalar ile ilgili bazı temel sorunlar halen devam etmektedir. Bu tez çalışmasında uygulanan sıcak presleme ve süresi ile uygulanan ısı işlemde  $\beta$  faz oluşumunu olumlu yönde etkilediği görülmüştür. İleriki çalışmalarda daha yüksek sıcaklıkların denenmesi, ısı işlem ile beraber pres süresinin uzatılması ve germe işlemleri ile  $\beta$  fazı artırılmasına yönelik çalışmalara odaklanılmalıdır. Bu tez çalışmasında, etkisinin sınırlı ve hatta ısı işlemi göre etkisiz kaldığı görülen kutuplama yöntemine gerek kalmadan yalnızca sıcak preslemenin yeterli olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Kutuplama konusunda uygulama yönteminin kolaylığı ve daha az risk barındırması sebebi ile adım adım kutuplama yöntemi bu çalışmada tercih edilmiş olup, ileriki çalışmalarda farklı kutuplama yöntemleri ile kıyas edilebilir. Ayrıca bu çalışmada olduğu gibi ısı işlem, germe gibi uygulamalar ile kutuplanmış film malzemenin  $\beta$  faz ve piezoelektrik özellikleri sonuçlarının kıyas edilmesi, kutuplamanın etkisinin belirlenmesi çalışmalarına odaklanılmalıdır. Katkı malzemesi seçimi konusunda ise, sıcak presleme işleminde yüksek sıcaklıkların karşılaştırılması, germe işlemi uygulanması ve kutuplama işleminin gerçekleştirilmesi ile SiO<sub>2</sub> katkısının yeniden değerlendirilmesi net bir sonuç ortaya koyacaktır.

## KAYNAKLAR

- Abbasipour, M., Khajavi, R., Yousefi, A. A., Yazdanshenas, M. E. ve Razaghian, F., 2017, The piezoelectric response of electrospun PVDF nanofibers with graphene oxide, graphene, and halloysite nanofillers: a comparative study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (21), 15942-15952.
- Abolhasani, M. M., Shirvanimoghaddam, K. ve Naebe, M., 2017, PVDF/graphene composite nanofibers with enhanced piezoelectric performance for development of robust nanogenerators, *Composites Science and Technology*, 138, 49-56.
- Ajayan, P., Kim, P. ve Banerjee, K., 2016, Two-dimensional van der Waals materials, *Physics Today*, 69 (9), 38-44.
- Akgün, M., 2018, Piezoelektrik özellikli, polimer nano kompozit malzeme geliştirilmesi ve titreşim sensörü olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi Yüksek lisans, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Bursa, 151.
- 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), 7250-7255.
- Alsaadi, N. ve Sheeraz, M. A., 2020, Design and optimization of bimorph energy harvester based on Taguchi and ANOVA approaches, *Alexandria Engineering Journal*, 59 (1), 117-127.
- Amadane, Y. ve Mounir, H., 2022, Performance improvement of a PEMFC with dead-end anode by using CFD-Taguchi approach, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 904, 115909.
- Antony, J., Perry, D., Wang, C. ve Kumar, M., 2006, An application of Taguchi method of experimental design for new product design and development process, *Assembly Automation*, 26 (1), 18-24.
- Ataur Rahman, M., Lee, B.-C., Phan, D.-T. ve Chung, G.-S., 2013, Fabrication and characterization of highly efficient flexible energy harvesters using PVDF-graphene nanocomposites, *Smart Materials and Structures*, 22 (8), 085017.
- Badali, Y., 2015, Grafen, bor ve nadir toprak elementleriyle katılanmış poliviniliden florür nanokompozit piezo malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu Yüksek lisans, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 79.
- Barstugan, R., Barstugan, M. ve Ozaytekin, I., 2019, PBO/graphene added  $\beta$ -PVDF piezoelectric composite nanofiber production, *Composites Part B: Engineering*, 158, 141-148.
- Barstuğan, R., 2019, Piezoelektrik polibenzoksazol fiberlerin üretimi, karakterizasyonu ve elektrik devresinde uygulanması Yüksek lisans, *Konya Teknik Üniversitesi / Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya, 64.
- Bayramoğlu, N., 2020, Esnek kanat üzerinde piezoelektrik malzemeler kullanılarak mikro hava araçları için enerji üretim potansiyelinin incelenmesi, Yüksek lisans, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Kayseri, 86.
- Bessler, R., Duerig, U. ve Koren, E., 2019, The dielectric constant of a bilayer graphene interface, *Nanoscale Advances*, 1 (5), 1702-1706.
- Bissell, A. F., 1989, Interpreting mean squares in saturated fractional designs, *Journal of Applied Statistics*, 16 (1), 7-18.
- Cai, X., Lei, T., Sun, D. ve Lin, L., 2017, A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR, *Rsc Advances*, 7 (25), 15382-15389.

- Celebi, H., Duran, S. ve Dogan, A., 2022, The effect of core-shell BaTiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> on the mechanical and dielectric properties of PVDF composites, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 1-13.
- Chamankar, N., Khajavi, R., Yousefi, A. A., Rashidi, A. ve Golestanifard, F., 2020, A flexible piezoelectric pressure sensor based on PVDF nanocomposite fibers doped with PZT particles for energy harvesting applications, *Ceramics International*, 46 (12), 19669-19681.
- Chen, Y., Chan, C. K. ve Leung, B. P. K., 2010, An analysis of three-level orthogonal saturated designs, *Computational Statistics & Data Analysis*, 54 (8), 1952-1961.
- Chen, Y., Feng, R., Li, Y., Dan, N., Yang, C., Yu, G., Huang, Y., Wen, H. ve Dan, W., 2019, Development and analysis of a novel PVDF membrane with higher content of  $\beta$  phase, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24 (8), 684-695.
- Chowdhury, T., D'Souza, N. ve Berman, D., 2021, Electrospun Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PVDF Nanofiber Composite Mats for Cryogenic Magnetic Sensor Applications, *Textiles*, 1 (2), 227-238.
- Cozza, E. S., Monticelli, O., Marsano, E. ve Cebe, P., 2013, On the electrospinning of PVDF: influence of the experimental conditions on the nanofiber properties, *Polymer International*, 62 (1), 41-48.
- Çiçek, K., 2011, Çinko oksit ince filmin pyroelektriklik özelliği üzerinde alt taş materyalin etkisi, Yüksek lisans, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum, 117.
- Diaz Sanchez, F. J., Chung, M., Waqas, M., Koutsos, V., Smith, S. ve Radacsi, N., 2022, Sponge-like piezoelectric micro- and nanofiber structures for mechanical energy harvesting, *Nano Energy*, 98, 107286.
- Elnabawy, E., Farag, M., Soliman, A., Mahmoud, K., Shehata, N., Nair, R., Kandas, I., Atif, R., Combrinck, M., Khaliq, J., Shyha, I., Kilic, A. ve Hassanin, A. H., 2021, Solution blow spinning of piezoelectric nanofiber mat for detecting mechanical and acoustic signals, *Journal of Applied Polymer Science*, 138 (45), 51322.
- Erdağ, İ., 2010, Kurşun esaslı elektronik seramiklerin dielektrik, piezoelektrik ve elektromekanik özelliklerinin karakterizasyonu, Yüksek lisans, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, 104.
- Esterly, D. M., 2002, Manufacturing of Poly (vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties., Master's Thesis, *Virginia Polytechnic Institute and State University*, Virginia, 66.
- Fal, J. ve Zyla, G., 2017, Effect of temperature and mass concentration of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on electrical conductivity of ethylene glycol, *Acta Phys. Pol. A*, 132 (1), 155-157.
- Fang, J., Vandenberghe, W. G. ve Fischetti, M. V., 2016, Microscopic dielectric permittivities of graphene nanoribbons and graphene, *Physical Review B*, 94 (4), 045318.
- 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.
- Galassi, C., Roncari, E., Capiani, C. ve Costa, A., 2000, Influence of Processing Parameters on the Properties of PZT Materials, In: *Piezoelectric Materials: Advances in Science, Technology and Applications*, Eds: Galassi, C., Dinescu, M., Uchino, K. ve Sayer, M., *Dordrecht: Springer Netherlands*, p. 75-86.

- Gaur, M. S., Singh, P. K., Ali, A. ve Singh, R., 2014, Thermally stimulated discharge current (TSDC) characteristics in  $\beta$ -phase PVDF–BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117 (3), 1407-1417.
- Gaur, M. S., Indolia, A. P., Rogachev, A. A. ve Rahachou, A. V., 2015, Influence of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on morphological, thermal, and dielectric properties of PVDF, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122 (3), 1403-1416.
- Gaur, M. S. ve Rathore, B. S., 2015, Structural and thermal properties of swift heavy ion beam irradiated polycarbonate/zinc oxide nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2), 1105-1112.
- Ge, M., Zhang, J., Zhao, C., Lu, C. ve Du, G., 2019, Effect of hexagonal boron nitride on the thermal and dielectric properties of polyphenylene ether resin for high-frequency copper clad laminates, *Materials & Design*, 182, 108028.
- Gee, S., Johnson, B. ve Smith, A. L., 2018, Optimizing electrospinning parameters for piezoelectric PVDF nanofiber membranes, *Journal of membrane science*, 563, 804-812.
- Ghafari, E., Jiang, X. ve Lu, N., 2018, Surface morphology and beta-phase formation of single polyvinylidene fluoride (PVDF) composite nanofibers, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 1 (2), 332-340.
- Gheibi, A., Bagherzadeh, R., Merati, A. A. ve Latifi, M., 2014, Electrical power generation from piezoelectric electrospun nanofibers membranes: electrospinning parameters optimization and effect of membranes thickness on output electrical voltage, *Journal of Polymer Research*, 21 (11), 571.
- Guo, F., Zhao, J., Li, F., Kong, D., Guo, H., Wang, X., Hu, H., Zong, L. ve Xu, J., 2020, Polar crystalline phases of PVDF induced by interaction with functionalized boron nitride nanosheets, *CrystEngComm*, 22 (37), 6207-6215.
- Haddadi, S. A., Ramazani S. A. A., Talebi, S., Fattahpour, S. ve Hasany, M., 2017, Investigation of the Effect of Nanosilica on Rheological, Thermal, Mechanical, Structural, and Piezoelectric Properties of Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers Fabricated Using an Electrospinning Technique, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (44), 12596-12607.
- Hartono, A., 2013, Poly (vinylidene fluoride) thin film prepared by roll hot press, *IOSR Journal of Applied Physics*, 3, 7-11.
- Heckert, N., James, F., Croarkin, C., Hembree, B., William, G., Tobias, P. ve Prinz, J., 2002, Handbook 151: NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, *NIST Interagency/Internal Report (NISTIR)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, p.
- Huang, Z.-X., Wang, M.-M., Feng, Y.-H. ve Qu, J.-P., 2020,  $\beta$ -Phase Formation of Polyvinylidene Fluoride via Hot Pressing under Cyclic Pulsating Pressure, *Macromolecules*, 53 (19), 8494-8501.
- Jahan, N., Mighri, F., Rodrigue, D. ve Aji, A., 2017, Enhanced electroactive  $\beta$  phase in three phase PVDF/CaCO<sub>3</sub>/nanoclay composites: Effect of micro-CaCO<sub>3</sub> and uniaxial stretching, *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (24).
- Jain, A., K. J. P., Sharma, A. K., Jain, A. ve P.N. R., 2015, Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review, *Polymer Engineering & Science*, 55 (7), 1589-1616.
- Jin, L., Zheng, Y., Liu, Z.-K., Li, J.-S., Yi, Y.-P.-Q., Fan, Y.-Y., Xu, L.-L. ve Li, Y., 2020, Enhancement of  $\beta$ -Phase Crystal Content of Poly(vinylidene fluoride) Nanofiber Web by Graphene and Electrospinning Parameters, *Chinese Journal of Polymer Science*, 38 (11), 1239-1247.

- Jiyong, H., Yinda, Z., Hele, Z., Yuanyuan, G. ve Xudong, Y., 2017, Mixed effect of main electrospinning parameters on the  $\beta$ -phase crystallinity of electrospun PVDF nanofibers, *Smart Materials and Structures*, 26 (8), 085019.
- Judovits, L., 2006, Thermal analysis of poly(vinylidene fluoride) film, *Thermochimica Acta*, 442 (1), 92-94.
- Kar, E., Bose, N., Das, S., Mukherjee, N. ve Mukherjee, S., 2015, Enhancement of electroactive  $\beta$  phase crystallization and dielectric constant of PVDF by incorporating GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (35), 22784-22798.
- Kaura, T., Nath, R. ve Perlman, M. M., 1991, Simultaneous stretching and corona poling of PVDF films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24 (10), 1848-1852.
- Kawai, H., 1969, The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride), *Japanese Journal of Applied Physics*, 8 (7), 975-976.
- Khameneifar, F., Arzanpour, S. ve Moallem, M., 2013, A Piezoelectric Energy Harvester for Rotary Motion Applications: Design and Experiments, *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 18 (5), 1527-1534.
- Kim, K.-B., Jang, W., Cho, J. Y., Woo, S. B., Jeon, D. H., Ahn, J. H., Hong, S. D., Koo, H. Y. ve Sung, T. H., 2018a, Transparent and flexible piezoelectric sensor for detecting human movement with a boron nitride nanosheet (BNNS), *Nano Energy*, 54, 91-98.
- Kim, K. K., Hsu, A., Jia, X., Kim, S. M., Shi, Y., Dresselhaus, M., Palacios, T. ve Kong, J., 2012, Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices, *ACS Nano*, 6 (10), 8583-8590.
- Kim, M., Wu, Y. S., Kan, E. C. ve Fan, J., 2018b, Breathable and Flexible Piezoelectric ZnO@PVDF Fibrous Nanogenerator for Wearable Applications, *Polymers*, 10 (7), 745.
- Kim, S.-H., Park, S.-J., Cho, C.-Y., Kang, H. S., Sohn, E.-H., Park, I. J., Ha, J.-W. ve Lee, S. G., 2019, Preparation and electroactive phase adjustment of Ag-doped poly (vinylidene fluoride)(PVDF) films, *Rsc Advances*, 9 (69), 40286-40291.
- Kim, S.-H., Kang, H. S., Sohn, E.-H., Chang, B.-J., Park, I. J. ve Lee, S. G., 2020, High Discharge Energy Density and Efficiency in Newly Designed PVDF@SiO<sub>2</sub>-PVDF Composites for Energy Capacitors, *Acs Applied Energy Materials*, 3 (9), 8937-8945.
- Kim, Y.-J., Ahn, C. H., Lee, M. B. ve Choi, M.-S., 2011, Characteristics of electrospun PVDF/SiO<sub>2</sub> composite nanofiber membranes as polymer electrolyte, *Materials Chemistry and Physics*, 127 (1), 137-142.
- Krishnaiah, K. ve Shahabudeen, P., 2012, Applied Design of Experiments and Taguchi Methods, 978-81-203-4527-0, *PHI Learning Private Limited*, New Delhi p. 362.
- Kurt, İ., 2010, Akıllı malzemeler yardımıyla plak titreşimlerinin aktif kontrolü, Yüksek lisans, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 62.
- Laturia, A., Van de Put, M. L. ve Vandenberghe, W. G., 2018, Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk, *npj 2D Materials and Applications*, 2 (1), 1-7.
- Lei, Y., Liang, M., Chen, Y., Zhou, S. ve Zou, H., 2020, Crystallization and thermal conductivity of poly (vinylidene fluoride)/boron nitride nanosheets composites, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59 (14), 1552-1561.
- Lewis, J. S., Barani, Z., Magana, A. S., Kargar, F. ve Balandin, A. A., 2019, Thermal and electrical conductivity control in hybrid composites with graphene and boron nitride fillers, *Materials Research Express*, 6 (8), 085325.

- Li, L., Zhang, M., Rong, M. ve Ruan, W., 2014, Studies on the transformation process of PVDF from  $\alpha$  to  $\beta$  phase by stretching, *Rsc Advances*, 4 (8), 3938-3943.
- Liu, J., Lu, X. ve Wu, C., 2013, Effect of Preparation Methods on Crystallization Behavior and Tensile Strength of Poly(vinylidene fluoride) Membranes, *Membranes*, 3 (4), 389-405.
- Liu, X., Xu, S., Kuang, X., Tan, D. ve Wang, X., 2016, Nanoscale investigations on  $\beta$ -phase orientation, piezoelectric response, and polarization direction of electrospun PVDF nanofibers, *Rsc Advances*, 6 (110), 109061-109066.
- Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E. ve de With, G., 2012, Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder, *Powder Technology*, 221, 351-358.
- 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.
- Merlini, C., Barra, G. M. O., Medeiros Araujo, T. ve Pegoretti, A., 2014, Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats, *Rsc Advances*, 4 (30), 15749-15758.
- Mishra, S., Sahoo, R., Unnikrishnan, L., Ramadoss, A., Mohanty, S. ve Nayak, S. K., 2020, Investigation of the electroactive phase content and dielectric behaviour of mechanically stretched PVDF-GO and PVDF-rGO composites, *Materials Research Bulletin*, 124, 110732.
- Mohamed, A. M. A., Jafari, R. ve Farzaneh, M., 2014, An optimization of superhydrophobic polyvinylidene fluoride/zinc oxide materials using Taguchi method, *Applied Surface Science*, 288, 229-237.
- Mokhtari, F., Shamshirsaz, M. ve Latifi, M., 2016, Investigation of  $\beta$  phase formation in piezoelectric response of electrospun polyvinylidene fluoride nanofibers: LiCl additive and increasing fibers tension, *Polymer Engineering & Science*, 56 (1), 61-70.
- Mokhtari, F., Shamshirsaz, M., Latifi, M. ve Asadi, S., 2017, Comparative evaluation of piezoelectric response of electrospun PVDF (polyvinylidene fluoride) nanofiber with various additives for energy scavenging application, *The Journal of The Textile Institute*, 108 (6), 906-914.
- Mokhtari, F., Shamshirsaz, M., Latifi, M. ve Foroughi, J., 2020, Nanofibers-Based Piezoelectric Energy Harvester for Self-Powered Wearable Technologies, *Polymers*, 12 (11), 2697.
- Mokhtari, F., Azimi, B., Salehi, M., Hashemikia, S. ve Danti, S., 2021, Recent advances of polymer-based piezoelectric composites for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 122, 104669.
- Motamedi, A. S., Mirzadeh, H., Hajiesmaeilbaigi, F., Bagheri-Khoulenjani, S. ve Shokrgozar, M., 2017, Effect of electrospinning parameters on morphological properties of PVDF nanofibrous scaffolds, *Progress in Biomaterials*, 6 (3), 113-123.
- Muralidhar, C. ve Pillai, P. K. C., 1986, Pyroelectric Behavior in Barium Titanate/Polyvinylidene Fluoride Composites, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-21 (3), 501-504.
- Musikant, S., 2003, Glass, In: Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Eds: Meyers, R. A., New York: Academic Press, p. 781-806.
- Nasir, M., Puspa Asri, P. P. ve Sugatri, R. I., 2020, Electrospun SiO<sub>2</sub>/PVDF copolymer composite nanofiber: effect of SiO<sub>2</sub> content on nanostructure, morphology, and

- thermal property, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 426 (1), 012060.
- Ning, H. M., Hu, N., Kamata, T., Qiu, J. H., Han, X., Zhou, L. M., Chang, C., Liu, Y., Wu, L. K., Qiu, J. H., Ji, H. L., Wang, W. X., Zemba, Y., Atobe, S., Li, Y., Alamusi ve Fukunaga, H., 2013, Improved piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes, *Smart Materials and Structures*, 22 (6), 065011.
- Oflaz, K., 2016, Manyetik nanofiber membranlar, Yüksek lisans, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 62.
- Oflaz, K. ve Özaytekin, İ., 2022, Analysis of electrospinning and additive effect on  $\beta$  phase content of electrospun PVDF nanofiber mats for piezoelectric energy harvester nanogenerators, *Smart Materials and Structures*.
- Oumghar, K., Chakhchaoui, N., Farhane, R., Eddiai, A., Meddad, M., Cherkaoui, O. ve Van Langenhove, L., 2020, Enhanced piezoelectric properties of PVdF-HFP/PZT nanocomposite for energy harvesting application, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 827 (1), 012034.
- Panda, P. K., 2009, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *Journal of Materials Science*, 44 (19), 5049-5062.
- Panda, P. K. ve Sahoo, B., 2015, PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review, *Ferroelectrics*, 474 (1), 128-143.
- Pourghaffari, M., 2020, Enerji hasatı ve biyomedikal uygulamalar için manyetik polimer kompozitler, Yüksek lisans, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 116.
- 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.
- Qin, Q., 2012, Advanced mechanics of piezoelectricity, Springer Science & Business Media, p.
- Reed, J. P., Uchoa, B., Joe, Y. I., Gan, Y., Casa, D., Fradkin, E. ve Abbamonte, P., 2010, The effective fine-structure constant of freestanding graphene measured in graphite, *Science*, 330 (6005), 805-808.
- Rocha, J. G., Goncalves, L. M., Rocha, P., Silva, M. P. ve Lanceros-Mendez, S., 2009, Energy harvesting from piezoelectric materials fully integrated in footwear, *IEEE transactions on industrial electronics*, 57 (3), 813-819.
- Roy, R. K., 2010, A primer on the Taguchi method, 978-0-87263-864-8, *Society of Manufacturing Engineers*, Michigan, p. 329.
- Salehi, M. M., Hakkak, F., Tilebon, S. M. S., Ataefard, M. ve Rafizadeh, M., 2020, Intelligently optimized electrospun polyacrylonitrile/poly(vinylidene fluoride) nanofiber: Using artificial neural networks, *Express Polymer Letters*, 14 (11), 1003-1017.
- Salimi, A. ve Yousefi, A. A., 2003, Analysis Method: FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films, *Polymer Testing*, 22 (6), 699-704.
- Santos, E. J. G. ve Kaxiras, E., 2013, Electric-Field Dependence of the Effective Dielectric Constant in Graphene, *Nano Letters*, 13 (3), 898-902.
- Satthiyaraju, M. ve Ramesh, T., 2019, Effect of annealing treatment on PVDF nanofibers for mechanical energy harvesting applications, *Materials Research Express*, 6 (10), 105366.
- Sekkarapatti Ramasamy, M., Rahaman, A. ve Kim, B., 2021, Influence of oleylamine-functionalized boron nitride nanosheets on the crystalline phases, mechanical and



- piezoelectric properties of electrospun PVDF nanofibers, *Composites Science and Technology*, 203 (8), 108570.
- Sencadas, V., Gregorio, R. ve Lanceros-Méndez, S., 2009,  $\alpha$  to  $\beta$  Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 48 (3), 514-525.
- Shaik, H., Rachith, S. N., Rudresh, K. J., Sheik, A. S., Thulasi Raman, K. H., Kondaiah, P. ve Mohan Rao, G., 2017, Towards  $\beta$ -phase formation probability in spin coated PVDF thin films, *Journal of Polymer Research*, 24 (3), 35.
- Shao, H., Fang, J., Wang, H. ve Lin, T., 2015, Effect of electrospinning parameters and polymer concentrations on mechanical-to-electrical energy conversion of randomly-oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber mats, *Rsc Advances*, 5 (19), 14345-14350.
- Singh, R. K., Lye, S. W. ve Miao, J., 2021, Holistic investigation of the electrospinning parameters for high percentage of  $\beta$ -phase in PVDF nanofibers, *Polymer*, 214, 123366.
- Song, J., Zhao, G., Li, B. ve Wang, J., 2017, Design optimization of PVDF-based piezoelectric energy harvesters, *Heliyon*, 3 (9), e00377.
- Sorayani Bafqi, M. S., Bagherzadeh, R. ve Latifi, M., 2015, Fabrication of composite PVDF-ZnO nanofiber mats by electrospinning for energy scavenging application with enhanced efficiency, *Journal of Polymer Research*, 22 (7), 130.
- Tichý, J., Erhart, J., Kittinger, E. ve Přívratská, J., 2010, Fundamentals of piezoelectric sensorics: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials, Springer Science & Business Media, p.
- Uchino, K., 2017, Chapter 1 - The Development of Piezoelectric Materials and the New Perspective, In: *Advanced Piezoelectric Materials (Second Edition)*, Eds: Uchino, K.: Woodhead Publishing, p. 1-92.
- Uray, E., Carbas, S., Geem, Z. W. ve Kim, S., 2022. Parameters Optimization of Taguchi Method Integrated Hybrid Harmony Search Algorithm for Engineering Design Problems. *Mathematics* 10, 3. Erişim Adresi.
- Vatansever, D., Hadimani, R. L., Shah, T. ve Siores, E., 2011, An investigation of energy harvesting from renewable sources with PVDF and PZT, *Smart Materials and Structures*, 20 (5), 055019.
- Vijaya, M. S., 2012, Piezoelectric materials and devices: applications in engineering and medical sciences, 978-1-4398-8786-8, *CRC Press*, Boca Raton, p. 186.
- Vu, D. L., Le, C. D., Vo, C. P. ve Ahn, K. K., 2021, Surface polarity tuning through epitaxial growth on polyvinylidene fluoride membranes for enhanced performance of liquid-solid triboelectric nanogenerator, *Composites Part B: Engineering*, 223, 109135.
- Wang, B., Yin, X., Peng, D., Zhang, Y., Wu, W., Gu, X., Na, B., Lv, R. ve Liu, H., 2020, Highly thermally conductive PVDF-based ternary dielectric composites via engineering hybrid filler networks, *Composites Part B: Engineering*, 191, 107978.
- Wu, L., Jing, M., Liu, Y., Ning, H., Liu, X., Liu, S., Lin, L., Hu, N. ve Liu, L., 2019a, Power generation by PVDF-TrFE/graphene nanocomposite films, *Composites Part B: Engineering*, 164, 703-709.
- Wu, S., Ning, J., Jiang, F., Shi, J. ve Huang, F., 2019b, Ceramic Nanoparticle-Decorated Melt-Electrospun PVDF Nanofiber Membrane with Enhanced Performance as a Lithium-Ion Battery Separator, *ACS Omega*, 4 (15), 16309-16317.

- Xia, X., Hao, J., Wang, Y., Zhong, Z. ve Weng, G. J., 2017, Theory of electrical conductivity and dielectric permittivity of highly aligned graphene-based nanocomposites, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29 (20), 205702.
- Xiong, X., Li, Q., Zhang, X.-C., Wang, L., Guo, Z.-X. ve Yu, J., 2013, Poly(vinylidene fluoride)/silica nanocomposite membranes by electrospinning, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (3), 1089-1095.
- Yadav, P., Raju, T. D. ve Badhulika, S., 2020, Self-Poled hBN-PVDF Nanofiber Mat-Based Low-Cost, Ultrahigh-Performance Piezoelectric Nanogenerator for Biomechanical Energy Harvesting, *ACS Applied Electronic Materials*, 2 (7), 1970-1980.
- Yangzhou, Z., Weifeng, Y., Chaoyang, Z., Bin, G. ve Ning, H., 2018, Piezoelectricity of nano-SiO<sub>2</sub>/PVDF composite film, *Materials Research Express*, 5 (10), 105506.
- Yuan, X., Gao, X., Shen, X., Yang, J., Li, Z. ve Dong, S., 2021, A 3D-printed, alternatively tilt-polarized PVDF-TrFE polymer with enhanced piezoelectric effect for self-powered sensor application, *Nano Energy*, 85, 105985.
- Zeyrek Ongun, M., Oguzlar, S., Doluel, E. C., Kartal, U. ve Yurddaskal, M., 2020, Enhancement of piezoelectric energy-harvesting capacity of electrospun  $\beta$ -PVDF nanogenerators by adding GO and rGO, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (3), 1960-1968.
- Zhao, J.-H., He, B.-S., Li, A.-S., Wang, C.-N., Li, Q.-Q. ve Hu, Z.-J., 2022, Polar Phase Formation and Piezoelectricity of PVDF by Hot-pressing under Electrostatic Intermolecular Interactions, *Chinese Journal of Polymer Science*, 40 (7), 799-806.