

# Piezo-Polimer Nano Kompozit Enerji Üretici Geliştirilmesi ve Mekanik Titreşimden Enerji Hasadı

Harun Güçlü<sup>1</sup>

Emir Eminoğlu<sup>2</sup>

Murat Yazıcı<sup>3</sup>

## Özet

Enerji çağımızın en önemli ihtiyaç kaynağıdır. Alternatif enerji kaynaklarına yönelim her geçen gün artmaktadır. Mikro/nano sistemlerin enerji ihtiyaçları elektrokimyasal piller ile karşılanmaktadır. Piller, sürekli değiştirilme ihtiyacı, geri dönüştürülme zorlukları ile çevre kirliliğine neden olmaktadır. Piezoelektrik enerji hasadı sayesinde mikro/nano yapıların enerji ihtiyaçları harici bir güç kaynağına ihtiyaç duymadan karşılanabilmektedir. Piezoelektrik özelliğe sahip yapılar çevremizde mevcut durumda bulunan enerji kaynaklarını faydalı enerjiye çevirebilmektedirler. Piezoelektrik nano üreteçler vasıtası ile piezoelektrik enerji hasadı gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma da piezoelektrik nano kompozit enerji üreteçleri geliştirilmiş ve üretilmiştir. PVDF (polivinilden florür) Piezo polimer, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> (Baryum titanat) ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT (Çok Duvarlı Karbon Nano Tüp) Piezo polimer nano kompozit nano enerji üreteçleri üretilmiştir. Mekanik titreşimlerden piezoelektrik enerji hasadı sağlanmıştır. Çalışma kapsamında piezoelektrik yapı içerisindeki nano katkılarının piezoelektrik enerji hasadına etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda % 0.01 MWCNT içeren PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT piezoelektrik nano üreticinin 0.36  $\mu$ W değeri ile en yüksek piezoelektrik güç çıktısı verdiği elde edilmiştir.

- 1 Dr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., harunguculu@uludag.edu.tr, 0000-0002-5679-313X
- 2 Doktora Öğrencisi, UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., 502125007@ogr.uludag.edu.tr, 0009-0001-9775-4276
- 3 Prof. Dr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., myazici@uludag.edu.tr, 0000-0002-8720-7594

## 1. Giriş

Enerji, günümüzün dünyasında vazgeçilmez bir ihtiyaçtır. Son yıllarda mikro-nano elektronik yapıların harici bir güç kaynağı olmadan nasıl çalıştırılabileceğini ve enerji ihtiyaçlarının nasıl karşılanabileceğini belirlemeye yönelik araştırmalar hız kazanmıştır. Piezoelektrik etki sayesinde piezoelektrik özelliğe sahip yapılar deformasyona uğradıklarında, bu anlık deformasyonlar elektrik enerjisine çevrilmektedir. Tersine etki ise (uygulanan gerilime göre deforme olabilme) ters piezoelektrik etki olarak bilinmektedir. Piezoelektrik özelliğe sahip yapılar doğada var olan titreşimleri faydalı enerjiye dönüştürmek için kullanılmaktadırlar. Piezo kristallerin ve Piezo seramiklerin kırılğan doğasından dolayı, yüksek genlikli titreşimlerin veya gerinimlerin mevcut olduğu durumlarda kullanımları sınırlıdır. Piezo polimerler ise sünek ve esnek olduğundan titreşim yükleri ve yüksek deformasyonlar altında uzun ömürlü olmakta aynı zamanda daha yüksek Piezoelektrik özellik göstermektedirler. Ayrıca Piezo-polimerler, Piezo seramiklerle karşılaştırıldığında üretim maliyetleri düşük fakat çalışma sıcaklıkları düşüktür. Poli (viniliden florür) (PVDF), en yaygın olarak bilinen piezoelektrik özelliğe sahip polimerdir. PVDF'nin piezoelektrik özelliklerini keşfeden 1969 yılında Japon bilim adamı Kawai'dir [1]. PVDF'nin yaygın olarak kullanılmasının temel nedeni monomer birimleri arasındaki güçlü dipol momentleridir ( $5-8 \times 10^{-30}$  cm) [2]. Yarı kristal yapıda olan PVDF polimerinin beş farklı kristal fazı vardır. Bu fazlar zincir yapılarına göre farklılık gösterir. TTT (düzlem zigzag) formatındaki  $\beta$  fazı, hücre başına en yüksek dipol momentine sahip fazdır [3].  $\beta$  fazında PVDF ince film yapıları üretmek için farklı teknikler vardır. Değişken sıcaklıklarda ince film PVDF yapı üzerine tek eksenli çekme yapılarak  $\beta$  fazında PVDF ince filmler elde edilmektedir [4]. Bu proses birçok adımdan meydana gelmektedir. Piezoelektrik PVDF ince film üretimi için bir diğer yaygın imalat tekniği, dönel kaplama tekniğidir. Bu kaplama tekniği ile istenilen kalınlıkta ve yüksek  $\beta$  fazı oranlarında PVDF ince filmler üretilebilmektedir [5,6]. Bahsedilen iki üretim tekniğinde de  $\beta$  fazına sahip kristal yapıların dipol momentlerini tek bir yönlendirmek için polarizasyon işlemi gerekmektedir. Elektro eğirme tekniği ise, piezoelektrik ince film elde etmede daha efektif bir yöntemdir. Piezoelektrik özellikli nano fiber ince film membran yapıları elde etmek için yaygın olarak elektro eğirme işlemi tercih edilmektedir [7,8]. Elektro eğirme prosesinin en önemli avantajı mekanik germe ve polarizasyon işlemlerinin tek bir işlemde birleştirilebilmesidir. Sistem bir şırınga pompası, şırınga, iğne ucu, yüksek voltaj kaynağı ve toplayıcıdan oluşur. Polimer çözeltisi elektrik alanı altında iğne ucundan toplayıcıya saçılarak nanolifler halinde toplanır. Bu sayede nanolifler elektrik alanı altında gerilir ve  $\beta$  fazın oluşumu sağlanır aynı

zamanda toplayıcı üzerinde ise nano liflerin içerisindeki dipol momentler tek bir yöne yönelmiş olur. Piezo-polimer yapılardan oluşturulan enerji üreteçlerinden daha verimli enerji çıktısı elde etmek için Piezo seramik katkı maddeleri veya nano katkı maddeleri kullanılmaktadır. BaTiO<sub>3</sub> (Baryum Titanat), KNN (potasyum sodyum niyobat), PZT (kurşun zirkonat titanat), ZnO (Çinko oksit) gibi Piezo nanopartiküller genellikle nano üreteçlerin piezoelektrik etkisini arttırmak için kullanılmaktadır [9,13].

Çalışma da Piezo-polimer nano kompozit enerji üretici geliştirilme aşamaları anlatılmış ve testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında PVDF, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT nano kompozit enerji üreteçleri elektro eğirme tekniği kullanılarak üretilmiştir. Piezo seramik nano katkısı (Baryum titanat) nano üreticinin piezoelektrik özelliklerini arttırmak için kullanılmıştır. Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT) katkısı ile piezoelektrik yapının dipol momentleri üzerinde bulunan elektron iletimine etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. İki farklı oranda MWCNT katkı oranı kullanılmış ve piezoelektrik enerji hasadı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Geliştirilen ve üretilen Piezo polimer nano kompozit enerji üreteçlerinin mekanik titreşimler altındaki piezoelektrik enerji hasadı değerleri incelenmiştir. Bu değerlendirme için bir dinamik test sistemi kurulmuştur. Bu dinamik test sistemi üzerinde nano üreteçlerin piezoelektrik güç çıktıları ve yoğunlukları hesaplanmıştır.

## 2. Deneysel Yöntem

### 2.1. Malzemeler

Çalışma kapsamında kullanılan piezoelektrik özellikli polimer Polivinildin Florürdür (PVDF). Çözücüler ise DMF (Dimetilformamid) ve Aseton olarak seçilmiştir. Çalışmalarda kullanılan PVDF elektro aktif polimer Sigma Aldrich firmasından toz olarak temin edilmiştir. Çözücü olarak Dimetilformamid ve Aseton kullanılmıştır. Piezo-seramik nano katkı olarak kullanılan Baryum titanat toz olarak 500 nm çaplarında Entekno firmasından alınmıştır. Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT saflık>95%, çap = 10-20 nm, uzunluk = 5-10 µm) ise Emsa Nano Teknoloji Enerji firmasından temin edilmiştir

### 2.2. Karışım Oranları ve İsimlendirilmesi

Çalışma kapsamında kullanılan karışımların ve bu karışımlardan elektro eğirme sonrası elde edilen piezoelektrik ince filmlerin isimlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan saf PVDF ve çözücü oranları aynı zamanda Baryum Titanat oranının %5 seçilmesi daha önce aynı yazar tarafından yapılan çalışma referans alınarak belirlenmiştir [14]. Bu

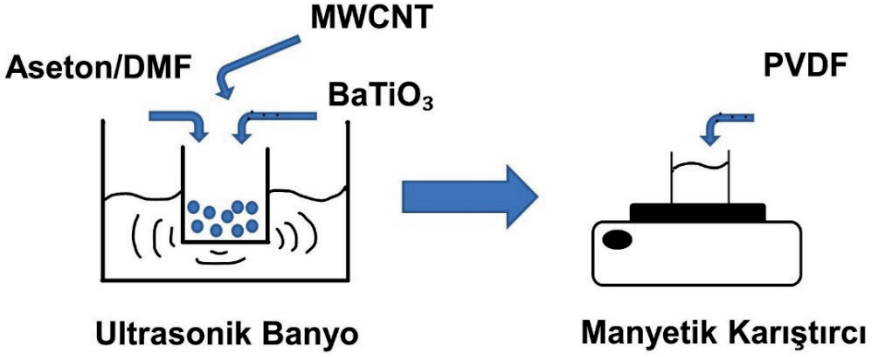
çalışmada Çok duvarlı karbon nano tüp etkisi incelendiğinden ötürü iki farklı karbon nano tüp etkisinin piezoelektrik enerji hasadına etkisi incelenmiştir. Bunlar sırasıyla ağırlıkça %0.01, %0.03 MWCNT katkı oranlarıdır. Kullanılan karışımların ihtiva ettiği içerikler ve isimlendirmesi sırasıyla, P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), T (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), M (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.03 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) olarak belirlenmiştir. Tablo 4'te isimlendirme listesi verilmiştir.

*Tablo 1. PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT solüsyonları ve isimlendirilmesi*

Solüsyonların İçeriği	PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4)	PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4), %5 BaTiO <sub>3</sub>	PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4), %5 BaTiO <sub>3</sub> , %0.01 MWCNT	PVDF (%15) Aseton/DMF (6:4), %5 BaTiO <sub>3</sub> , %0.03 MWCNT
İsimlendirilmesi	P	T	M	N

### 2.3. Karışımların Hazırlanması

Polimer karışımlarının hazırlanması için ultrasonik banyo, hassas terazi ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Her bir solüsyon için 10 ml karışımlar hazırlanmıştır. Baryum titanat nano partiküllerin ve çok duvarlı karbon tüplerin çözücülerin içinde düzgün dağılımı sonikasyon işlemi ile sağlanmaktadır. Sadece saf PVDF karışımları hazırlanırken ultrasonik banyo kullanılmamıştır. Hazırlanan saf PVDF karışımı için sonikasyon işlemi yapılmamış sadece 45°C 1400 d/dk manyetik karıştırıcıda işlem yapılmıştır (24 saat). PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT karışımlarını hazırlamak sonikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik banyoda baryum titanat nano partiküllerinin ve çok duvarlı nano tüplerin, Aseton/DMF çözücülerini içerisinde düzgün bir şekilde dağılımının sağlanması için üç saat süresince 40 Hz frekansta, oda sıcaklığında sonikasyona tabi tutulmuştur. Bu işlem elektro eğirme prosesinde nano lifler içerisinde Baryum titanat partiküllerin ve MWCNT'lerin homojen bir şekilde diziliminin gerçekleşmesi için son derece önemlidir. Banyo işleminden sonra 10 ml'lik PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT karışımları manyetik karıştırıcı ya alınmış burada saf PVDF için uygulanan işlem tekrar edilmiştir. Polimer karışımları elektro eğirme işlemine hazır hale getirilmiştir. Şekil 1'de temsili karışım hazırlama işlemi gösterilmiştir.



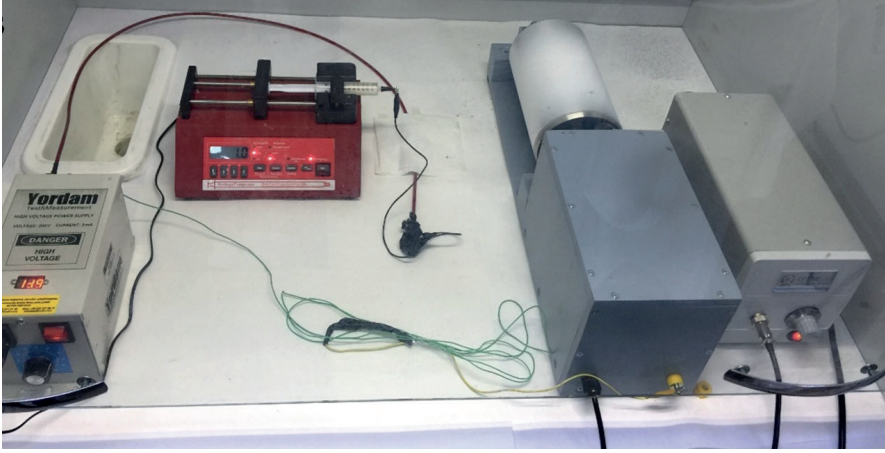
Şekil 1. Karışımların hazırlanma aşaması

#### 2.4 . Elektro Eğirme prosesi ve üretim parametreleri

PVDF ve nano kompozit PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT nano fiber ince filmlerinin üretiminde elektro eğirme tekniği tercih edilmiştir. Hazırlanan tüm karışımlar elektro eğirme işlemine tabi tutulmuştur. Elektro eğirme prosesinde kullanılan ekipmanlar, 10 ml'lik şırıngalar, 22 g (iç çapı 0,46 mm, dış çapı 0,72 mm) tipinde çelik iğne uçları, şırınga pompası, Yüksek voltaj (20 kV'ya kadar) doğru akım güç kaynağı, dönel alüminyum toplayıcı ve kontrol sistemidir. Elektro eğirme prosesinde herhangi bir hava dalgalanması ve yabancı madde girişine karşılık kapalı bir kabinde tüm üretimler gerçekleştirilmiştir. Çalışma da laboratuvarda kurulan dönel toplayıcıya sahip elektro eğirme sistemi ile PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT karışımları elektro-eğirme işlemine tabi tutulmuştur. Dört farklı polimer karışımı elektro eğirme işlemi ile Piezoelektrik nano lif yapılar elde edilmiştir.

UMİMAG (Bursa Uludağ Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Uygulamalı Mekanik ve İleri Malzemeler Araştırma Grubu Nano Kompozitler, Akıllı Yapılar ve Sensör Teknolojileri Laboratuvarı) laboratuvar alt yapısında bulunan dönel toplayıcıya sahip elektro-eğirme sistemi ile PVDF, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT nano lifli yapılar üretilmiştir. Dönel toplayıcı alüminyum folyo ile sarılmıştır. Elektro eğrilmiş membran yapılar alüminyum folyo üzerinde toplanmaktadır. Proses bitiminde üretilen piezoelektrik özellikli ince filmler folyo üzerinden narın bir şekilde alınmaktadır. İlk olarak polimer karışımları 10 ml'lik şırıngalara emdirilmiştir. 10 ml'lik karışımlar şırınga pompasına şırınga tutucu vasıtası ile yerleştirilmiştir. Elektro eğirme prosesi süresinde iğne ucu ve dönel toplayıcı uzaklığı, besleme hızı, proses zamanı ve DC voltaj parametreleri tüm üretimler için sabit alınmıştır. Elektro eğirme parametreleri üretilen ince

film yapıların piezoelektrik performansı direkt olarak etkilemektedir. Dört farklı piezoelektrik polimer nano kompozit ince film üretilirken, elektro eğirme parametreleri, pompa besleme hızı, 0.8 ml/h, voltaj, 14 kV, iğne ucu ve dönelel toplayıcı mesafesi, 15 cm ve proses süresi ise 5 saat olarak uygulanmıştır. Bu parametreler piezoelektrik ince filmlerin  $\beta$  fazını mümkün olacak şekilde en yüksek değerde tutması için literatürde daha önce yapılan optimizasyon çalışmaları baz alınacak şekilde seçilmiş ve uygulanmıştır. Kullanılan elektro eğirme sisteminin resmi şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Dönelel toplayıcıya sahip elektro eğirme sistemi

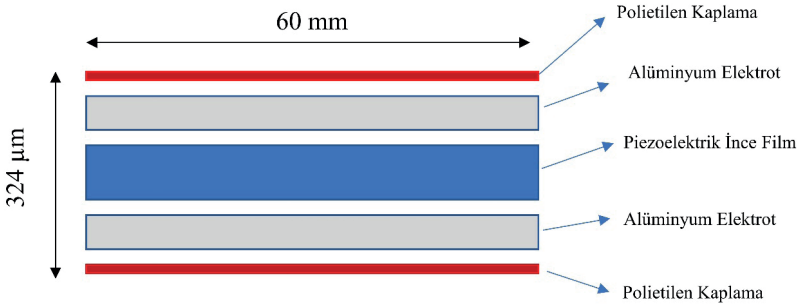
## 2.5. Karakterizasyon Yöntemleri

Elektro eğirme prosesi sonucunda ortaya çıkan PVDF, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT nano kompozit ince filmlerin iç yapı incelemeleri(morfolojik) taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. SEM görüntülerinin incelenmesi için tüm numuneler iletken ile kaplanmıştır. SEM görüntüleri nano kompozit ince filmler için 2000x büyütmede alınmıştır. Fiber yapılarının SEM-EDX görüntülerinin incelenmesi çalışma kapsamında Bursa Teknoloji Koordinasyon ve Ar-GE Merkezinde (BUTEKOM) gerçekleştirilmiştir. Elektro eğrilmiş PVDF, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT ince film lif yapılarının kristal faz analizleri için FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve XRD (X-Işınları Difraktometresi) gerçekleştirilmiştir. FTIR testleri, Perkin-Elmer Spectrum model cihaz ile Bursa Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümünde yapılmıştır. XRD testlerinde, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) bulunan Shimadzu

marka XRD-6000 model cihaz kullanılmıştır. FTIR test sonuçları 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında, 32 taramada yapılmıştır. XRD test sonuçları ise  $10^\circ$  ile  $80^\circ$  arasında gerçekleştirilmiştir. Analizler neticesinde Piezo-elektrik nano lif yapılarının  $\beta$  faz oranları belirlenmiştir.

## 2.6. Piezo polimer nano kompozit enerji üretici ve test sistemi

Piezoelektrik enerji hasadı yapılabilmesi için ilk olarak bir enerji üretici paket yapısı oluşturulmalıdır. Bu paket yapının hazırlanırken merkeze elektro eğrilmiş piezo polimer ince filmler yerleştirilmiştir. İnce filmin altı üstü alüminyum elektrot ile kaplanmıştır. Son olarak nano üreteç yapısının esnekliğinin



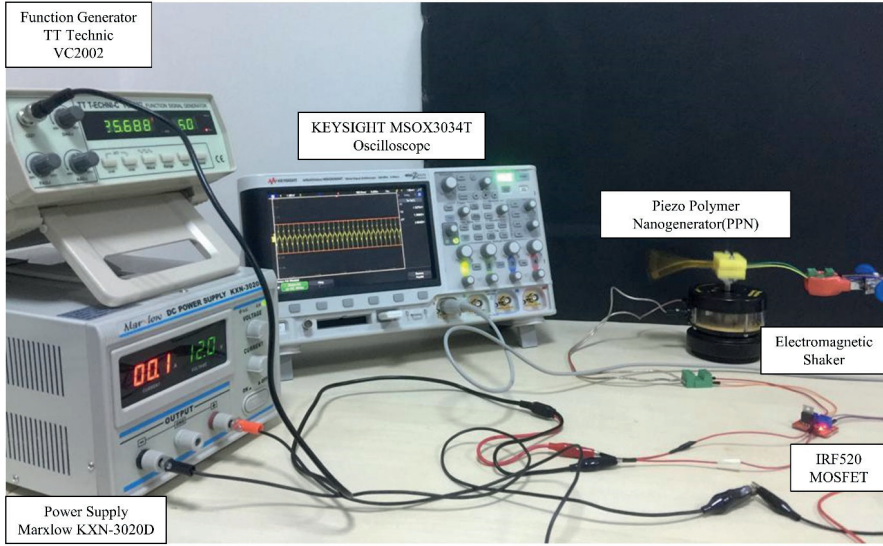
Şekil 3. Piezo polimer nano kompozit enerji üretici paket yapısı

sağlanması amacıyla yapı polietilen kaplama ile lamine edilmiştir. Sonuç olarak Polietilen kaplama/Elektrot/PVDF tabanlı ince film/elektrot/Polietilen kaplama şeklinde bir kompozit yapı nano üreteç olarak elde edilmiştir. Nano üreteç yapının toplam boyutları 60 mm x 20 mm x 324  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Piezoelektrik nano üreticinin toplam yüzey alanı 12  $\text{cm}^2$ 'dir. Nano üreteç yapısının temsili yapısı Şekil 3'te verilmiştir.

Üretilen enerji üreticilerinin mekanik titreşimler altındaki piezoelektrik enerji hasat değerlerini incelemek için bir test sistemi kurulmuştur. Test sistemi bir elektro manyetik sarsıcıdan, bu sarsıcıyı sürmek için bir güç yükselticiden, güç yükselticiyi aynı zamanda sarsıcıyı çalıştırmak için gerekli olan bir DC güç kaynağından, sarsıcıyı belirli frekanslarda tetiklemek için bir sinyal üreticiden oluşmaktadır. Test sırasında piezoelektrik çıktı değerlerini toplamak için ise bir osiloskop kullanılmıştır. PVDF, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT tabanlı piezoelektrik nano üreteçlerin piezoelektrik enerji hasat davranışlarının belirlenmesi için nano üreteçler ile uç kütsüz bir



ankstre kiriş sistemi oluşturulmuş ve bu sistem sarsıcıya bağlanmıştır. Sistemin 1. Doğal frekans değerlerinde testler gerçekleştirilmiştir. Piezoelektrik enerji hasadı değerleri osiloskop yardımı ile toplanmış ve herhangi bir yükün bağlı olmadığı durumda açık devre voltajı kaydedilmiştir ( $V_0$ ). Güç ve güç yoğunluk değerlerinin belirlenmesi için  $0.6 \text{ M}\Omega$  ile  $30 \text{ M}\Omega$  arasındaki değişen yük dirençleri kullanılmıştır. Şekil 4'te dinamik sistem ve sistemde kullanılan tüm ekipmanların detayları gösterilmiştir. Aynı sistem yazar tarafından yapılan bu çalışmanın ön çalışması niteliğinde Piezo polimer nano lif yapılar için optimum çözücü oranlarının bulunması kullanılmıştır.



Şekil 4. Nano üreteç test sistemi [14]

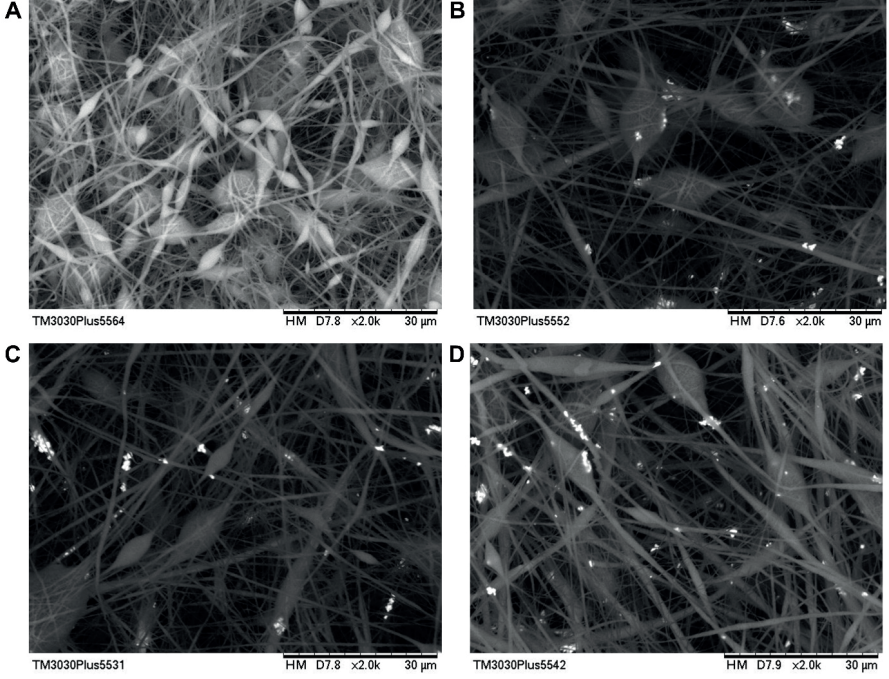
### 3. Bulgular

#### 3.1. Morfolojik Analiz Bulguları

Elektro eğrilmiş PVDF, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT nano fiber ince yapılarının morfolojik incelenmesi için SEM görüntüleri kullanılmıştır. SEM görüntüleri ile iç yapılar görüntülenmiş EDX ile BaTiO<sub>3</sub> nano partikül dağılımları gözlemlenmiştir. Ayrıca elemental analiz sonuçları paylaşılmıştır. Şekil 5'te sırasıyla, P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), T (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), M (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.03 MWCNT, %5

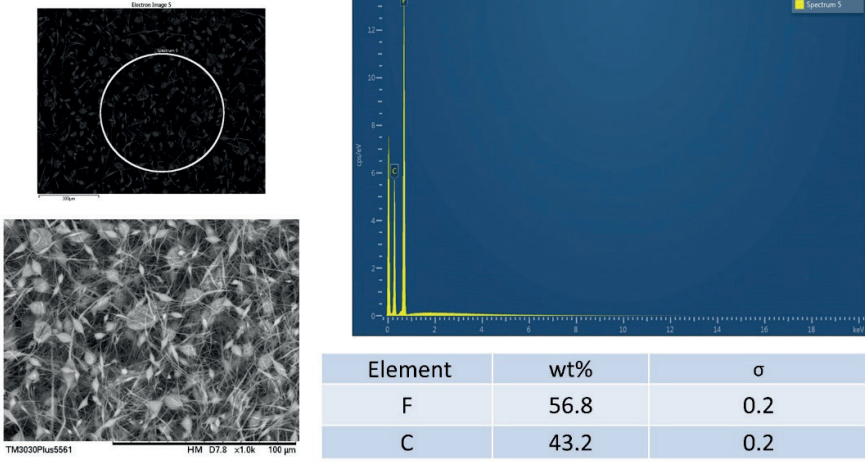


BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için 2000x büyütmedeki SEM görüntüleri tek bir şekil üzerinde gösterilmiştir.

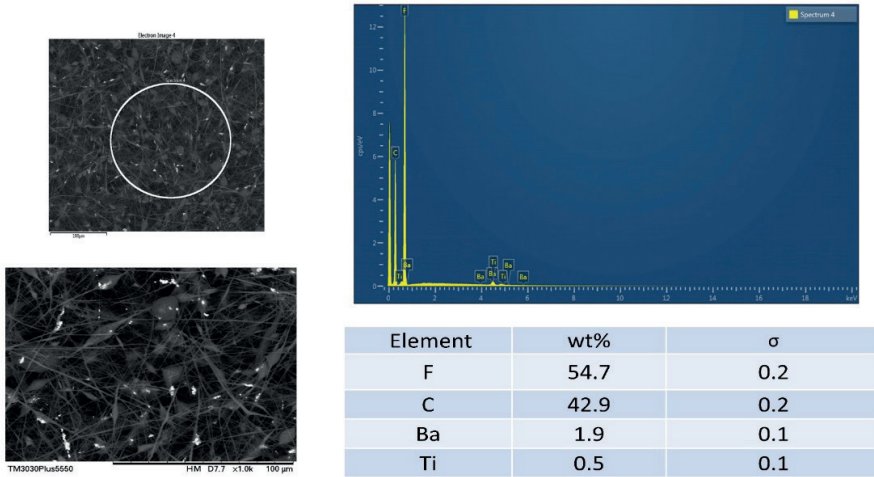


Şekil 5. Elektro eğrilmiş A) P B) T C) M D) N için SEM görüntüleri

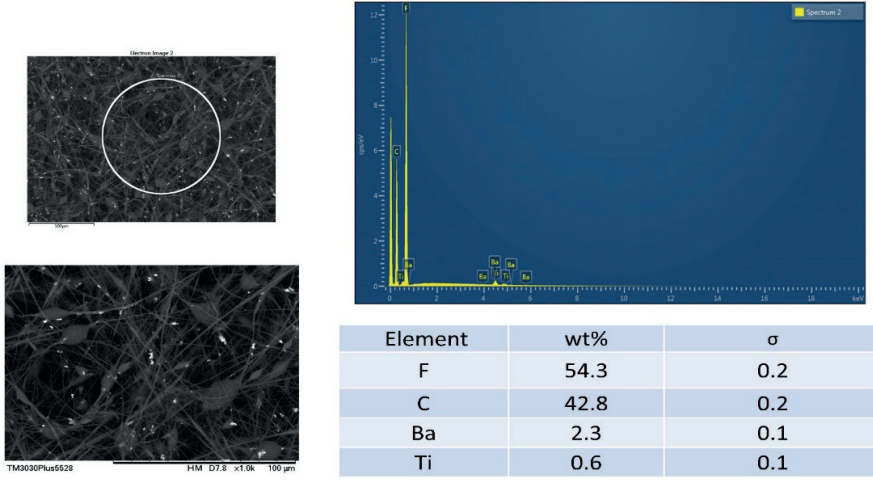
Şekil 5'te görüleceği üzere nano partikül ilavesi ve çok duvarlı karbon nano tüp ilavesinin boncuksuz yapıya olumlu katkı sağladığı gözlemlenmektedir. Dönel elektro eğirme sistemi için üretim parametrelerin optimize edilmediğinden dolayı boncuklu yapılar meydana gelmiştir. Fakat çalışma kapsamında asıl incelenmek istenen Piezo seramik ilavesinin ve çok duvarlı karbon nano tüp ilavesinin piezoelektrik çıktı performansı üzerindeki etkilerinin araştırılmasıdır. Çalışma kapsamında hedef olarak belirlenen çok duvarlı karbon nano tüp ilavesinin dipol momentlerden kaynaklı elektron transferini daha iyi bir şekilde elektrot yüzeylerine aktararak piezoelektrik performans üzerinde olumlu bir etkiye sahip olacağı beklenmektedir. Burada üretilen dört farklı nano üreteç ile bu durum incelenmiştir ve piezoelektrik enerji hasadı bölümünde sonuçlar paylaşılmıştır. Şekil 6'te P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için SEM-EDX sonuçları verilmiştir.



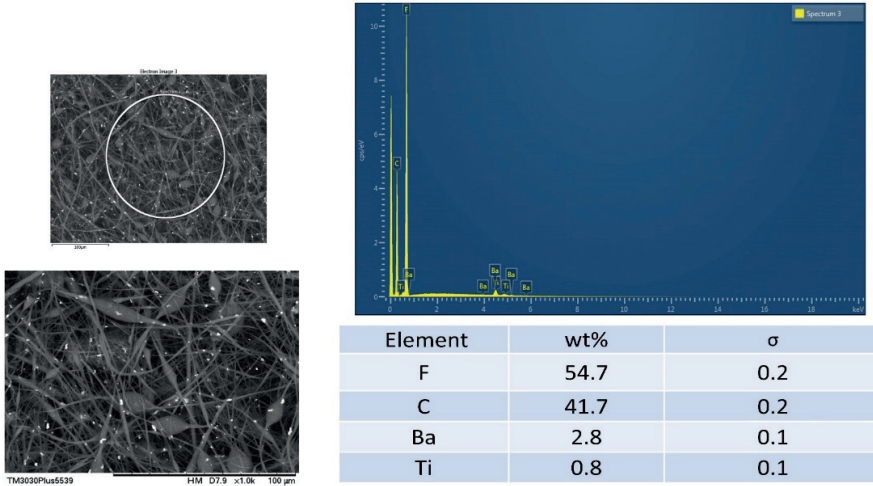
Şekil 6. Elektro eğrilmiş P için SEM-EDX sonuçları



Şekil 7. Elektro eğrilmiş T için SEM-EDX sonuçları



Şekil 8. Elektro eğrilmiş M için SEM-EDX sonuçları



Şekil 9. Elektro eğrilmiş N için SEM-EDX sonuçları

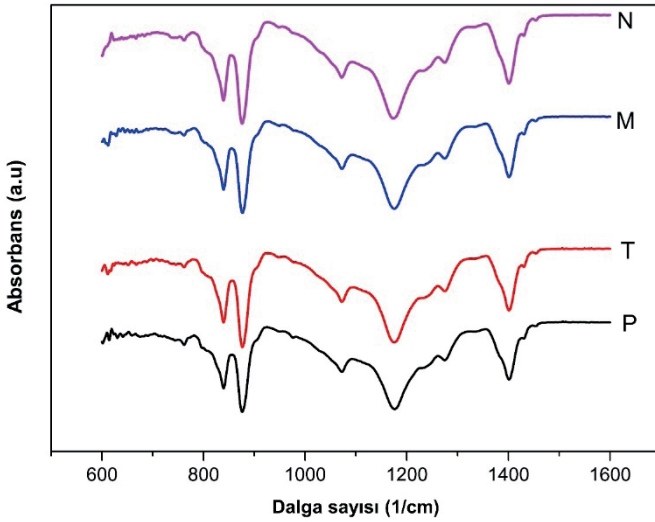
Şekil 7, şekil 8 ve şekil 9'da ise sırasıyla T, M ve N için SEM-EDX sonuçları verilmiştir. Her üç nano kompozit fiber yapıdaki nano partiküllerinin dağılımı ve belirli alan içindeki dağılım oranları belirlenmiştir. SEM sonuçlarına göre M (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.03 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) yani çok duvarlı karbon nano tüp içeren nano fiber yapılar içerisindeki Baryum titanat partiküllerinin dağılımı

T<sub>3</sub>'ye (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) göre oran olarak daha yüksek bir dağılım göstermiştir. SEM-EDX sonuçlarına göre, MWCNT ilavesi nano kompozit fiber yapıda nano partiküllerinin dağılımına olumlu katkı sağlamaktadır.

### 3.2. Kristal Yapı İnceleme Bulguları

Elektro eğrilmiş Piezo polimer nano kompozit PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT ince film nano fiber yapıların kristaller yapılarının incelenmesi için FTIR ve XRD testleri gerçekleştirilmiştir. PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT ince filmlerinin piezoelektrik özellikleri doğrudan yapıda oluşan  $\beta$  fazı oranına bağlıdır. FTIR analizlerine göre  $\beta$  fazı oranları denklem 1'e göre hesaplanmıştır. Şekil 10'da FTIR sonuçları gösterilmiştir.

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (1)$$

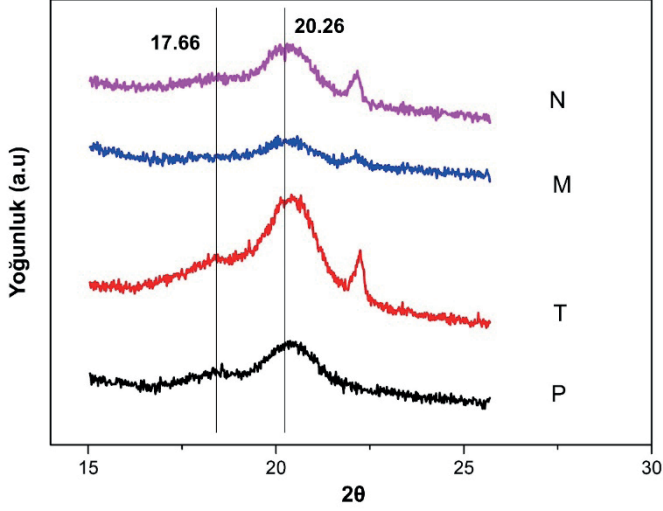


Şekil 10. Elektro eğrilmiş P, T, M ve N için FTIR sonuçları

Tablo 2. P, T, M ve N nano fiber yapıların  $\beta$  fazı oranları

	P	T	M	N
$\beta$ fazı oranı (%)	73	78	78	75

PVDF nano fiber yapı içerisindeki  $BaTiO_3$  nano partiküllerinin ve MWNCNT katkısının  $\beta$  fazını daha fazla indüklediği gözlemlenmiştir. Tablo 2’de  $\beta$  fazı oranları verilmiştir. Şekil 11’de P, T, M ve N için XRD sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 11. Elektro eğrilmiş P, T, M ve N için XRD sonuçları

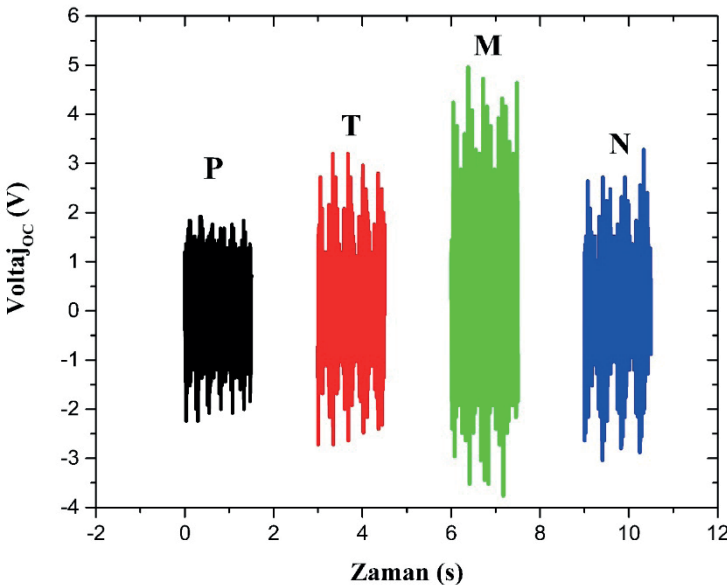
XRD sonuçlarına göre P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve T (PVDF/ $BaTiO_3$ , %5  $BaTiO_3$ , %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) nano fiber yapılarında  $\alpha$  fazı için tepe noktalarının görülmektedir. Fakat M (PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT, %0.01 MWCNT, %5  $BaTiO_3$ , %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT, %0.03 MWCNT, %5  $BaTiO_3$ , %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için bu tepe noktaları görülmemektedir. Her numune için  $2\theta = 20.26^\circ$ da  $\beta$  fazı için belirgin bir tepe noktası bulunmaktadır. XRD sonuçlarına göre çok duvarlı karbon nano tüp ilavesinin kristalleşme oranı üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

### 3.3. Piezoelektrik Enerji Hasadı Bulguları

PVDF, PVDF/ $BaTiO_3$  ve PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT nano üreteçlerin mekanik titreşim altında piezoelektrik güç çıktıları karşılaştırılmıştır. Elektro eğrilmiş PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT nano kompozit enerji üreteçleri P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)), T (PVDF/ $BaTiO_3$ , %5  $BaTiO_3$ , %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) M (PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT, %0.01 MWCNT, %5  $BaTiO_3$ , %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) ve N (PVDF/ $BaTiO_3$ /MWCNT, %0.03 MWCNT, %5  $BaTiO_3$ , %15 PVDF, Aseton/



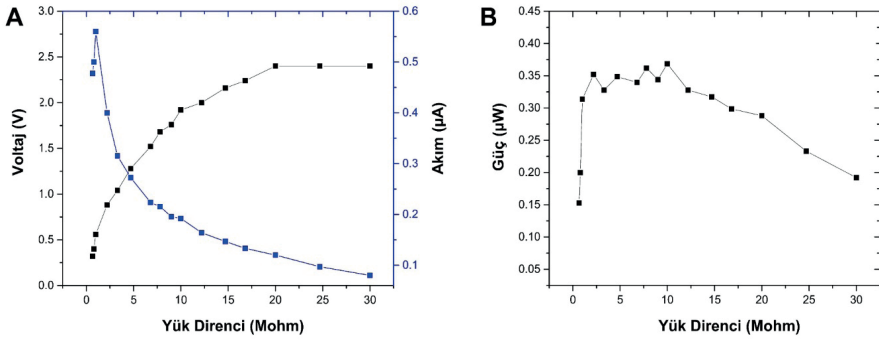
DMF (6:4)) için piezoelektrik enerji hasadı testleri 15.17 Hz titreşimde ve 1 M $\Omega$ 'dan 30 M $\Omega$ 'a kadar farklı yük direncinde gerçekleştirilmiştir. Optimum yük direnci tespit edilmiştir. Elektro eğrilmiş piezo polimer nano üreteçler için yapılan testler sonucunda elde edilen açık devre voltaj değerleri şekil 12'de gösterilmiştir. Açık devre voltaj sonuçlarına göre M (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 5 Volt pozitif voltaj ile en yüksek piezoelektrik çıktı değerini vermiştir. T (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 3.2 Volt ve N'de ise (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) 3 volt pozitif açık devre voltajı ölçülmüştür. En düşük piezoelektrik çıktı voltaj değerinin ise 1.8 Volt ile P (PVDF, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) numaralı nano üreteçten elde edildiği yapılan testlere göre belirlenmiştir. Yüksek piezoelektrik çıktının temel sebebi nano fiberler içerisinde indüklenen dipol momentlerin MWCNT ilavesi ile yüzeylere daha fazla elektron aktarmasıdır. Sonuçlara göre MWCNT ilavesinin fiber yapı içerisinde %0.01'den %0.03'e yükselmesi ile piezoelektrik çıktı değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi nano fiber yapıdaki MWCNT dağılımının artarak karmaşıklaşması, birbirlerine temaslarının artması ve elektron ağına olumsuz yönde etki etmesidir.



Şekil 12. Elektro eğrilmiş PVDF ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT nano üreteçler için açık devre voltaj değerleri



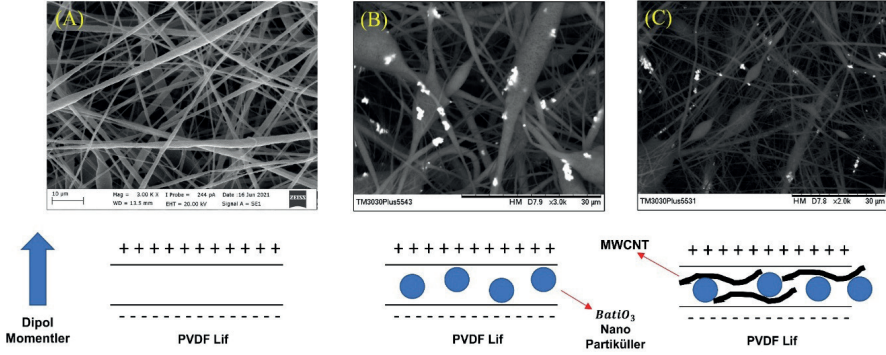
Açık devre voltaj sonuçlarına göre en yüksek piezoelektrik çıktı veren %0.01 MWCNT katkılı M nano üretici için güç değerleri ve optimum yük direnci hesaplanmıştır. Şekil 13'te farklı yük dirençleri kullanılarak M (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) nano üretici için voltaj, akım ve optimum güç değerleri hesaplanmıştır. Optimum yük direnci 7.8 MΩ olarak tespit edilmiştir. Bu yük direncinde optimum piezoelektrik güç değeri ise 0.36 μW olarak hesaplanmıştır. Optimum güç değerleri için piezoelektrik çıkış gerilimi 1.68 V, akım değeri 0.215 μA olarak hesaplanmıştır. Güç yoğunluğu değeri ise 0.03 μW/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir.



Şekil 13. M nano üretici için A) Voltaj ve akım değerleri B) Optimum Güç değeri

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma kapsamında PVDF, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT Piezo polimer nano kompozit enerji üreticileri kullanılarak enerji hasadı gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın temel amacı saf PVDF nano fiber yapının piezoelektrik performansının Piezo seramik nano partiküller ile arttırmak aynı zamanda dipol momentlerinin elektrot yüzeylerine ilettikleri elektron yük transferlerini çok duvarlı karbon nanotüpler ile daha üst seviyelere çıkarmaktadır. Bu hipotez yapılan deneyler ile doğrulanmıştır.



Şekil 14. Elektro eğrilmiş A) PVDF B) PVDF/BaTiO<sub>3</sub> C) PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT için dipol momentler

Şekil 14'te PVDF, PVDF/BaTiO<sub>3</sub> ve PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT nano fiber yapıları için bir nano lif içindeki dipol momentler gösterilmiştir. PVDF nano lifinde bulunan dipol momentlerine BaTiO<sub>3</sub> piezo nano partiküllerinden kaynaklı dipol momentler eklendiğinde tek bir fiberdeki toplam dipol moment sayısı yükselmektedir. BaTiO<sub>3</sub> nano partiküllerinde yardımıyla nano fiberlerdeki tüm dipol momentler elektrot yüzeylerine aktarılır piezoelektrik enerji hasat performansı yükselmiş olur. Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT) ilavesi ile elektro eğrilmiş nano üreteçte ise MWCNT'lerin fonksiyonu baryum titanat partiküllerinden kaynaklı dipol momentlerindeki yüklerin nano lif yüzeylerine daha fazla sayıda elektron aktarması için bir iletken ağ yolları oluşturmasıdır. Bu durum şekil 14C'de şematik olarak gösterilmiştir. Nano lifler içerisinde oluşturulan bu iletken ağ yolları sayesinde dipol momentlerden kaynaklı elektron yük transferleri tüm nano üreteç için artmış ve piezoelektrik çıktı performansı bir üst seviyeye çıkmıştır. Çok duvarlı karbon nano tüp (MWCNT) ilavesi ile üretilen nano üreteç M (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>/MWCNT, %0.01 MWCNT, %5 BaTiO<sub>3</sub>, %15 PVDF, Aseton/DMF (6:4)) için piezoelektrik çıktı performansı 0.03  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  olarak deneyler sonucunda elde edilmiştir. Bu değer saf PVDF ile üretilen nano üretece kıyasla %200'lük bir piezoelektrik performans iyileşmesi sağlamıştır.

### Teşekkür

Bu çalışma, Tübitak-Ardeb-1002 programı tarafından desteklenen 122M172 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkür etmektedir.

## 6. Kaynaklar

- [1] Kawai, H. (1969). The Piezoelectricity of Poly (Vinylidene Fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*. 8(7): 975–76. <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.975>.
- [2] Nunes-Pereira, J., Sencadas, V., Correia, V., Rocha, J.G., & Lanceros-Mendez, S. (2013). Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 196: 55-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.03.023>.
- [3] Gomes, J., Serrado Nunes, J., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2010). Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo-and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride). *Smart Materials and Structures*, 19(6): 1-7. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/6/065010>.
- [4] Ribeiro, C., Costa, C.M., Correia, D.M., Nunes-Pereira, J., Oliveira, J., Martins, P., Gonçalves, R., Cardoso, V.F., & Lanceros-Mendez, S. (2018). Electroactive poly(vinylidene fluoride)-based structures for advanced applications. *Nature Protocols*, 13(4): 681-704. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.157>.
- [5] Mendes, S.F, Costa, C.M., Caparros C., Sencadas, V., & Lanceros-Mendez, S. (2012). Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 47(3): 1378–1388. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5916-7>.
- [6] Martins, P., Lopes A.C., & Lanceros-Mendez, S. (2014). Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 39(4): 683–706. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- [7] Nunes-Pereira, J., Sencadas, V., Correia, V., Rocha, J.G., & Lanceros-Mendez, S. (2013). Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 196: 55-62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.03.023>.
- [8] Mokthari, F, Shamshirsaz, M., Latifi, M., & Foroughi, J. (2020). Nanofibers-Based Piezoelectric Energy Harvester for Self-Powered Wearable Technologies. *Polymers*, 12(11): 2697. <https://doi.org/10.3390/polym12112697>.
- [9] Sezer, N., & Koç, M. (2021). A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting. *Nano Energy*. 80: 105567. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>.
- [10] Chen, C., Bai, Z., Cao, Y., Dong, M., Jiang, K., Zhou, Y., Tao, Y., Gu, S., Xu, J., Yin, X., & Xu, W. (2020). Enhanced piezoelectric performance of BiCl<sub>3</sub>/PVDF nanofibers-based nanogenerators. *Composi-*

- tes Science and Technology, 192: 108100. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108100>.
- [11] Kalani, S., Kohandani, R., & Bagherzadeh, R. (2020). Flexible electrospun PVDF-BaTiO<sub>3</sub> hybrid structure pressure sensor with enhanced efficiency. *RSC Advances*, 10(58): 35090-35098. <https://doi.org/10.1039/D0RA05675H>.
- [12] Liao, Q., Zhang, Z., Zhang, X., Mohr, M., Zhang, Y., & Fecht, H.J. (2014). Flexible piezoelectric nanogenerators based on a fiber/ZnO nanowires/paper hybrid structure for energy harvesting. *7(6)*: 917-928. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0453-8>.
- [13] Surmenev, R.A., Orlova, T., Chernozema, R.V., Ivanova, A.A., Bartasyte, A., Mathurb, S., & Surmeneva M.A. (2019). Hybrid lead-free polymer-based nanocomposites with improved piezoelectric response for biomedical energy-harvesting applications: A review. *Nano Energy*. 62: 475-506. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.090>.
- [14] Güçlü, H., Kasım, H., & Yazıcı, Murat. (2023). Investigation of the optimum vibration energy harvesting performance of electrospun PVDF/BaTiO<sub>3</sub> nanogenerator. *Journal of Composite Materials*. 57(3): 409-242. <https://doi.org/10.1177/00219983221144696>.