



**ÇEVRE DOSTU KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK
PARÇACIK KATKILI PVDF KOMPOZİTLERİN
PİEZOELEKTRİK UYGULAMALARI İÇİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Serhat TIKIZ

Danışman

Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

Mayıs 2025

Bu tez çalışması 21.FEN.BİL.41 numaralı proje ile AKÜ BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ÇEVRE DOSTU KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK PARÇACIK
KATKILI PVDF KOMPOZİTLERİN PİEZOELEKTRİK
UYGULAMALARI İÇİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Serhat TIKIZ

Danışman

Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Mayıs 2025

TEZ ONAY SAYFASI

Serhat TIKIZ tarafından hazırlanan “Çevre Dostu Kurşunsuz Piezoelektrik Parçacık Katkılı PVDF Kompozitlerin Piezoelektrik Uygulamaları İçin Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca **16/05/2025** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Başkan : Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Doç. Dr. Metin ÖZGÜL
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Atilla EVCİN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Cihangir DURAN
Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Müh. ve Doğa Bil. Fak.

Üye : Prof. Dr. Serhat BAŞPINAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Bekir YALÇIN
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

16/ 05 / 2025

İmza

Serhat TIKIZ

ÖZET

Doktora Tezi

ÇEVRE DOSTU KURŞUNSUZ PİEZOELEKTRİK PARÇACIK KATKILI PVDF KOMPOZİTLERİN PİEZOELEKTRİK UYGULAMALARI İÇİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Serhat TIKIZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Metin ÖZGÜL

Günümüzde enerji ihtiyacı, teknolojik yenilikler ve farklı uygulama alanlarının artışıyla birlikte sürekli çeşitlenmekte ve büyümektedir. Küçük, orta ve büyük ölçekli enerji gereksinimlerini karşılamak amacıyla yüksek performanslı ve yenilikçi malzemelerin geliştirilmesine yönelik bilimsel çalışmalar hız kazanmaktadır. Bu araştırma, özellikle mikroelektronik endüstrisinin yenilikçi ürünleri arasında yer alan minyatür sistemlerin enerji ihtiyaçlarını karşılamak için küçük ölçekli enerji kaynakları olarak piezoelektrik malzemelere odaklanmıştır.

Piezoelektrik malzemeler, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine ve tam tersi şekilde elektrik enerjisini mekanik enerjisine dönüştürebilme özellikleriyle; otomotivden sağlık sektörüne kadar sensör, aktüatör ve transdüser gibi pek çok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talebin arttığı günümüzde, bu malzemeler birçok alanda ideal çözümler sunmaktadır. Bu durum, piezoelektrik malzemelerle ilgili yarım asrı aşkın süredir devam eden araştırmaların hız kazanmasına yol açmıştır. Ayrıca, nanomalzemeler ve karakterizasyon yöntemlerindeki ilerlemeler, araştırmacılara yenilikçi yaklaşımlar geliştirme fırsatları sunmaktadır.

Son yıllarda, çevre duyarlılığının artışıyla birlikte kurşun (Pb) içeren piezoelektrik malzeme kompozisyonlarına alternatif oluşturacak, benzer üstün özelliklere sahip

malzemelerin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır. Bu kapsamda, bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan kurşun bazlı PZT seramiklere alternatif olarak BNT-6BT piezoseramiklerin bor (B^{3+}) katkılı tozlarının üretilmesi ve bu tozların PVDF polimer matrisinde kullanımıyla hafif, esnek ve üstün özelliklere sahip kompozitlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen piezoseramik tozların karakterizasyonu XRD ve SEM-EDX analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu piezoseramik tozlar, PVDF polimerine katkı olarak eklenmiş ve elektro-eğirme yöntemi kullanılarak fiber yapılar elde edilmiştir. Kompozit yapıdaki fiberlerin morfolojisi SEM-EDX analizleri ile incelenirken, piezoelektrik özellikleri sağlayan β fazındaki değişim FTIR analizleri ile değerlendirilmiştir. Yapı-özellik-performans değerlendirmesi bakımından, elektro-eğirme yöntemiyle BNT-BT piezoseramik parçacık katkılı ve/veya katkısız olarak üretilen PVDF (poliviniliden florür) fiber kompozit örneklerin elektriksel özellikleri, 1 Hz ile 1 MHz (1–1.000.000 Hz) frekans aralığında ve oda sıcaklığında kapasitans ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ve piezoelektrik tepki ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan bu çok yönlü elektriksel karakterizasyon sayesinde, bor içeren ve içermeyen BNT-BT tabanlı perovskit kristal yapılı piezoseramik katkılı ve/veya katkısız PVDF polimer fiber kompozit malzemelerin sensör, enerji depolama ve dielektrik bileşenlerdeki potansiyel uygulama alanları hakkında değerlendirmeler yapılmıştır. Elde edilen bulgular, bor katkılı piezoseramik tozların PVDF polimerine dahil edilmesiyle oluşturulan fiber kompozit yapıların polar β fazındaki artışla uyumlu olarak dielektrik ve piezoelektrik performansında belirgin iyileşmeler sağlandığını göstermiştir. Bu sonuçlar giyilebilir elektronikler için enerji hasadı bakımından PVDF polimer bazlı esnek yapılı ve hafif fiber kompozitlerin önemli katkı potansiyelini ortaya koymaktadır.

2025, xvii + 104 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bor Katkılı BNT-6BT Kurşunsuz Piezoseramikler, PVDF Polimer, Hidrotermal Yöntem, Elektro-eğirme, Enerji hasadı, Giyilebilir elektronikler.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY LEAD-FREE PIEZOELECTRIC PARTICLE ADDED PVDF COMPOSITES FOR PIEZOELECTRIC APPLICATIONS

Serhat TIKIZ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Metin ÖZGÜL

Today, the increasing demand for energy continues to diversify and grow with new technological advancements and various application areas. Scientific research focused on developing high-performance and innovative materials to meet small, medium, and large-scale energy requirements has also gained momentum. This study focuses on piezoelectric materials, particularly as small-scale energy sources, to address the energy needs of miniature systems, which are among the most innovative products in the microelectronics industry.

Piezoelectric materials, with their ability to convert mechanical energy into electrical energy and vice versa, have garnered significant interest across numerous sectors such as automotive, healthcare, and more, for applications like sensors, actuators, and transducers. In today's world, where eco-friendly and renewable energy production has gained great importance, piezoelectric materials provide ideal solutions in various fields. This has accelerated the pace of research into piezoelectric materials, which has been ongoing for more than half a century. Moreover, advancements in nanomaterials and characterization techniques offer researchers opportunities to develop innovative approaches.

In recent years, with the rise of environmental awareness, research into developing alternative materials with similar superior properties to lead (Pb)-based piezoelectric

compositions has yielded significant outcomes. In this context, the present study aims to develop lightweight, flexible, and high-performance composites by producing boron (B^{3+})-doped BNT-6BT piezoceramic powders, which offer a structure and properties comparable to commonly used lead-based PZT ceramics, and incorporating these powders into a PVDF polymer matrix.

The piezoceramic powders synthesized via the hydrothermal method were characterized using XRD and SEM-EDX analyses. These powders were added to PVDF polymer as an additive, and fiber structures were produced using the electrospinning method. The morphology of the fibers, which form the main component of the composite structure, was examined using SEM-EDX techniques, while the changes in the β -phase responsible for piezoelectric properties were analyzed in detail by FTIR analyses. In terms of structure-property-performance evaluation, the electrical properties of PVDF (polyvinylidene fluoride) fiber composite samples produced with and/or without BNT-BT piezo ceramic particle additives using the electrospinning method were characterized through capacitance and dielectric loss ($\tan \delta$) in the frequency range of 1 Hz to 1 MHz (1–1,000,000 Hz) and piezoelectric response measurements at room temperature. Thanks to these multifaceted electrical characterizations, evaluations have been made regarding the potential application areas of boron-containing and non-containing BNT-BT based perovskite crystal structured piezoceramic doped and/or undoped PVDF polymer fiber composite materials in sensors, energy storage, and dielectric components. The findings obtained indicate that the incorporation of boron-doped piezoceramic powders into the PVDF polymer results in significant improvements in dielectric and piezoelectric performance, in line with the increase in the polar β phase of the fiber composite structures. These results reveal the significant contribution potential of PVDF polymer-based flexible and lightweight fiber composites for energy harvesting in wearable electronics.

2025, xvii + 104 pages

Keywords: Boron Doped BNT-6BT Lead-Free Piezoceramics, PVDF Polymer, Hydrothermal Method, Electro-spinning, Energy harvesting, Wearable electronics.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, tez çalışmamın her aşamasında rehberliği, sabrı ve yol göstericiliği ile bana büyük destek olan değerli danışmanım Doç. Dr. Metin ÖZGÜL' e şükranlarımı sunarım. Ayrıca, çalışmam boyunca kıymetli görüş ve önerileriyle katkıda bulunan Prof. Dr. Atilla EVCİN ve Prof. Dr. Cihangir DURAN hocalarıma da sonsuz teşekkürlerimi iletmek isterim.

Bu tez sürecinde, her an yanımda olan ve sevgileriyle bana güç veren aileme en derin teşekkürlerimi sunuyorum. Varlıklarıyla huzur bulduğum, sabırlarıyla en yoğun dönemlerde bile beni motive eden aile bireylerim, başta, sabrı, anlayışı ve bitmek bilmeyen desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili eşim Nagihan'a; varlıklarıyla hayatımı güzelleştiren, gülüşleriyle en yoğun anlarda dahi bana umut veren canım kızlarım İpek ve Zeynep'e sonsuz teşekkür ederim. Onların sevgisi ve desteği, bu uzun ve zorlu sürecin en kıymetli dayanağı olmuştur. Bu tez, yalnızca bireysel bir emek değil, aynı zamanda bir aile olarak birlikte göğüs gerdiğimiz bir yolculuğun ürünü olarak görülmelidir.

Ayrıca, bu süreçte bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, destekleriyle motivasyonumu artıran değerli iş arkadaşlarım Dr. Hakan ŞAHİN ve Dr. Samet ABBAK' a teşekkür ederim. Akademik ve mesleki birikimlerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen bu kıymetli isimlerle çalışmak, bu süreci hem daha verimli hem de daha anlamlı kılmıştır.

Bu süreçte bana yol gösteren, destek olan ve değerli fikirleriyle çalışmamı zenginleştiren tüm hocalarıma minnettarım.

Bu çalışmayı 21.FEN.BİL.41 numaralı proje ile destekleyen AKÜ BAPK'a teşekkür ederim.

Serhat TIKIZ
Afyonkarahisar 2025

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
RESİMLER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı.....	2
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	5
2.1 Piezoelektriğin Tarihçesi	5
2.2 Dielektrik Özellik	6
2.2.1 Dipol Momenti	7
2.2.2 Polarizasyon Mekanizmaları	9
2.3 Piezoelektrik Özellik.....	11
2.4 Piezoelektrik Malzemeler	14
2.4.1 Piezoelektrik Seramikler	15
2.4.1.1 Perovskit Kristal Yapısı ve Tolerans Faktörü (t)	17
2.4.1.2 0,94(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ -0,06BaTiO ₃ (BNT-BT) Kurşunsuz Piezoelektrik Seramik Malzemeler	18
2.4.2 Piezoelektrik Polimerler	19
2.4.2.1 PVDF (Poliviniliden Florür) ve Özellikleri.....	21
2.4.3 Piezoelektrik Kompozitler	23
2.5 Hidrotermal Yöntem	24
2.6 Elektro-eğirme Yöntemi	27
3. MATERYAL ve METOT	30
3.1 Piezoseramik Tozların Üretimi	31
3.2 Piezoseramik Tozların Yıkınması ve Filtre Elemanları ile Çökeltilmesi.....	34
3.3 X-ışınları Kırınımı (XRD) Analizi	34

3.4 Elektro-eğirme ile Fiber (Lif) Üretimi.....	35
3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	37
3.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	37
3.7 Elektriksel Ölçümler	38
4. BULGULAR	41
4.1 Piezoseramik Toz Numunelerinin XRD Analiz Sonuçları	41
4.2 Piezoseramik Toz Numunelerin SEM-EDX Analiz Sonuçları.....	44
4.3 Elektro-eğirme Sonucu Elde Edilen Lif Numunelerin XRD Analiz Sonuçları ...	49
4.4 Elektro-eğirme Sonucu Elde Edilen Lif Numunelerin SEM analizi sonuçları....	54
4.5 Elektro-eğirme Sonucu Elde Edilen Lif Numunelerin FTIR Analizi Sonuçları..	68
4.6 Elektro-eğirme Sonucu Elde Edilen Lif Numunelerin Dielektrik Ölçüm Sonuçları	76
4.7 Esnek Nanojenaratörlerin Piezoelektrik Performansı.....	78
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	84
5.1 Kristal Yapı ve Faz Oluşumu (XRD Analizi).....	84
5.2 Morfolojik Değişimler (SEM-EDX Analizi)	84
5.3 Kimyasal Bileşim ve Piezoelektrik Faz Dönüşümleri (FTIR Analizi).....	84
5.4 Elektro-Eğirme Parametrelerinin Etkisi.....	86
5.5 Dielektrik Ölçümler ve Piezoelektrik Enerji Hasadı	86
5.6 Genel Değerlendirme	88
6. GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	90
6. KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	100

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

α	Termal genleşme katsayısı, Polar olmayan polimer fazı
β	Polar polimer fazı
ε	Dielektrik geçirgenlik
σ	Elektrik iletkenliği
θ	XRD analizinde kırınım açısı
E	Elektrik alan
D	Elektrik akı yoğunluğu
P	Polarizasyon
T	Gerilme
S	Şekil değişimi (Strain)
BiCl ₃	Bizmut Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
Ba(OH) ₂	Baryum Hidroksit
TiO ₂	Titanyum Dioksit
B ₂ O ₃	Bor Oksit
μm	Mikrometre
nm	Nanometre

Kısaltmalar

BNT-BT	Bizmut Sodyum Titanat – Baryum Titanat
DMF	Dimetilformamid
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
kV	Kilovolt
mL/h	Mililitre/Saat (Akış Hızı)
PVDF	Poliviniliden Florür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Elektro-eğirme ile β fazındaki artış	3
Şekil 2.1 Dielektrik malzemelerin sınıflandırılması belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir	7
Şekil 2.2 Ayırık yüklü parçacıklar şematik gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir	7
Şekil 2.3 Yük merkezlerinin ayrılmasının şematik gösterimi	8
Şekil 2.4 Elektronik kutuplaşma şematik gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir	10
Şekil 2.5 İyonik kutuplaşma şematik gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir	10
Şekil 2.6 Yönelimsel kutuplaşma şematik gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir	11
Şekil 2.7 Elektromekanik olayların Heckmann diyagramı ile gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir	13
Şekil 2.8 Düz ve ters piezoelektrik etkinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.9 a) Tekstür edilmiş KNLN–BZ–BNT seramiklerinin XRD deseni.(b) Tekstür edilmiş KNLN–BZ–BNT seramiklerinin öğütüldükten sonra sıcaklığa bağlı (002) _c kırınımının kontur grafiği. Siyah kesikli çizgi Curie sıcaklığını göstermektedir	16
Şekil 2.10 BaTiO ₃ üzerinde gösterilen perovskit kristal yapı çizimi.	17
Şekil 2.11 Perovskit kristal yapıda oksijen anyonları ile a) A yerleşimi katyonlarının ve b) B yerleşimi katyonunun konumlarına göre a kafes parametresinin hesaplanması	18
Şekil 2.12 BNT-BT'nin faz diyagramı, ferroelektrik rombohedral faz ile ferroelektrik tetragonal faz arasındaki morfotropik faz sınırını (MPB) göstermektedir	19
Şekil 2.13 Sağlık takibi için piezoelektrik jeneratörlerin şematik gösterimi ve uygulama demonstrasyonu	21
Şekil 2.14 β -fazı gösteren a) Trans yapı ve b) α -fazı gösteren Gauche yapı için örnek gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir	22
Şekil 2.15 Hidrotermal yöntemin şematik gösterimi.	25

Şekil 2.16 Elektro-eğirme düzeneği şematik gösterimi.	27
Şekil 2.17 Taylor konisi oluşumu (V_c : Kritik voltaj değeri)	28
Şekil 3.1 Deneysel akış şeması.....	30
Şekil 3.2 Anlık bası ile elektriksel ölçüm.....	40
Şekil 4.1 Hidrotermal yöntem ile 12,14,16 M NaOH çözeltisi ile 48 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT tozunun XRD analiz sonucu.....	42
Şekil 4.2 Hidrotermal yöntem ile 12,14,16 M NaOH çözeltisi ile 72 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT tozunun XRD analiz sonucu.....	42
Şekil 4.3 Hidrotermal yöntem ile 12,14,16 M NaOH çözeltisi ile 48 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT+%1 mol B^{+3} tozunun XRD analiz sonucu.	43
Şekil 4.4 Hidrotermal yöntem ile 12,14,16 M NaOH çözeltisi ile 72 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT+%1 mol B^{+3} tozunun XRD analiz sonucu.	43
Şekil 4.5 a)12, b)14, c)16M NaOH çözeltisi ile 48 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT tozunun SEM-EDX analiz sonuçları.	45
Şekil 4.6 a)12, b)14, c)16M NaOH çözeltisi ile 48 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT+%1mol B^{+3} tozunun SEM-EDX analiz sonuçları.	46
Şekil 4.7 a)12, b)14, c)16M NaOH çözeltisi ile 72 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT tozunun SEM-EDX analiz sonuçları.	47
Şekil 4.8 a)12, b)14, c)16M NaOH çözeltisi ile 72 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT+%1mol B^{+3} tozunun SEM-EDX analiz sonuçları.	48
Şekil 4.9 PVDF polimerinin elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.	50
Şekil 4.10 PVDF polimerine %5 ve %10 12M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.	50
Şekil 4.11 PVDF polimerine %5 ve %10 12M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT- BT+%1 mol B^{+3} tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.	51
Şekil 4.12 PVDF polimerine %5 ve %10 14M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.	51

Şekil 4.13 PVDF polimerine %5 ve %10 14M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT+%1 mol B ³⁺ tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.	52
Şekil 4.14 PVDF polimerine %5 ve %10 16M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.	52
Şekil 4.15 PVDF polimerine %5 ve %10 16M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT+%1 mol B ³⁺ tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.	53
Şekil 4.16 12M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	55
Şekil 4.17 12M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	55
Şekil 4.18 14M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	56
Şekil 4.19 14M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	56
Şekil 4.20 16M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 ml akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	57
Şekil 4.21 16M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	57
Şekil 4.22 12M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	58

Şekil 4.23 12M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	58
Şekil 4.24 14M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	59
Şekil 4.25 14M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	59
Şekil 4.26 16M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	60
Şekil 4.27 16M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	60
Şekil 4.28 12M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.....	61
Şekil 4.29 12M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	61
Şekil 4.30 14M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.....	62
Şekil 4.31 14M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	62
Şekil 4.32 16M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.....	63

Şekil 4.33 16M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	63
Şekil 4.34 12M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.....	64
Şekil 4.35 12M NaOH/72h/BNT-BT+%1B ⁺³ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	64
Şekil 4.36 14M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.....	65
Şekil 4.37 14M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	65
Şekil 4.37 16M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.....	66
Şekil 4.38 16M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B ⁺³ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	66
Şekil 4.39 PVDF çözeltisinin 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	67
Şekil 4.40 PVDF çözeltisinin 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.	67
Şekil 4.41 12M NaOH/a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF %5 katkılıyarak,10, 15,20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.....	69
Şekil 4.42 12M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF %10 katkılıyarak,10, 15,20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.....	69

Şekil 4.43 14M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF %5 katkılayarak,10, 15,20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.....	69
Şekil 4.44 14M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF %10 katkılayarak,10, 15,20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.....	70
Şekil 4.45 16M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF %5 katkılayarak,10, 15,20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.....	70
Şekil 4.46 16M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF %10 katkılayarak,10, 15,20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.....	70
Şekil 4.47 a) TTTT yapı ve b) TGTG' dihedral yapının şematik gösterimi	71
Şekil 4.48 α, β ve γ fazlarının tanımlanması için akış diyagramı; 840* ve 510*, sırasıyla 837-841 ve 508-512 cm ⁻¹ aralığındaki bantları temsil eder; 776# ve 833#, belirli süreçlere dayalı olası varyasyonları yansıtır	72
Şekil 4.49 12M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF' e %5 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.	73
Şekil 4.50 12M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF' e %10 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.	74
Şekil 4.51 14M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF' e %5 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.	74
Şekil 4.52 14M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF' e %10 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.	74
Şekil 4.53 16M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B ⁺³ tozunu PVDF' e %5 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.	75

Şekil 4.54 16M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B+3 tozunu PVDF' e %10 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.....	75
Şekil 4.55 PVDF ile 10, 15, 20 kV eğirme ve 0,5/1 mL akış ile üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.	75
Şekil 4.56 Üretilen farklı örneklerde kapasitansın ölçüm frekansına bağlı olarak değişimi.	77
Şekil 4.57 Üretilen farklı örneklerde dielektrik sabitinin (ϵ_r) ölçüm frekansına bağlı olarak değişimi.	77
Şekil 4.58 Üretilen farklı örneklerde dielektrik kayıp faktörünün ($\tan \delta$) ölçüm frekansına bağlı olarak değişimi.	78
Şekil 4.59 Anlık bası altında çıkış sinyallerinin açık devre gerilim (V_{oc}) – zaman (s) grafikleri (a) %10 16M B 0,5-20, b) %5 14M 1-15, c) %5 16M 1-10, d) %5 12M B 1-15, e) PVDF 0,5-15, f) PVDF 1-10).	79
Şekil 4.60 Efektif voltaj gerilimi değerlerinin (V_{rms}) karşılaştırmalı grafikleri.	81
Şekil 4.61 Ortalama güç değerlerinin (P_{rms}) karşılaştırmalı grafikleri.	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Hidrotermal yöntem ve 12 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT toz reçetesi.....	32
Çizelge 3.2 Hidrotermal yöntem ve 14 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT toz reçetesi.....	32
Çizelge 3.3 Hidrotermal yöntem ve 16 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT toz reçetesi.....	33
Çizelge 3.4 Hidrotermal yöntem ve 12 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT+ %1 mol B ⁺³ toz reçetesi	33
Çizelge 3.5 Hidrotermal yöntem ve 14 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT+ %1 mol B ⁺³ toz reçetesi	33
Çizelge 3.6 Hidrotermal yöntem ve 16 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT+ %1 mol B ⁺³ toz reçetesi	33
Çizelge 5.1 12M NaOH çözeltisi ile sentezlenen BNT-BT+ %1 mol B ⁺³ ve BNT-BT tozunu %10 katkılayarak ve 10, 15 ve 20 kV eğirme voltajı uygulanarak 0,5 ve 1 mL akış hızında üretilen fiber yapının FTIR analiz sonuçlarının β-fazındaki artış oranları	85
Çizelge 5.2 14M NaOH çözeltisi ile sentezlenen BNT-BT+ %1 mol B ⁺³ ve BNT-BT tozunu %10 katkılayarak ve 10, 15 ve 20 kV eğirme voltajı uygulanarak 0,5 ve 1 mL akış hızında üretilen fiber yapının FTIR analiz sonuçlarının β-fazındaki artış oranları	85
Çizelge 5.3 16M NaOH çözeltisi ile sentezlenen BNT-BT+ %1 mol B ⁺³ ve BNT-BT tozunu %10 katkılayarak ve 10, 15 ve 20 kV eğirme voltajı uygulanarak 0,5 ve 1 mL akış hızında üretilen fiber yapının FTIR analiz sonuçlarının β-fazındaki artış oranları	85
Çizelge 5.4 Farklı PVDF Esaslı örnekler için ölçülen Voc (Vp-p), hesaplanan Vrms ve tahmini Prms değerleri (1 MΩ ve 2.5 MΩ yük altında).....	88

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Etüv içinde dönerek hidrotermal reaktör ile kullanılabilen sistem	31
Resim 3.2 Bruker-D8 Advance XRD cihazı.	34
Resim 3.3 Elektro-eğirme düzeneği.....	35
Resim 3.4 Temsili numune görseli.	36
Resim 3.5 LEO 1430VP taramalı elektron mikroskobu	37
Resim 3.6 Perkin Elmer L1600401 FTIR cihazı.....	37
Resim 3.7 Novotherm HT-1200 dielektrik spektrometre cihazı.....	38
Resim 3.8 Temsili numune görseli	39
Resim 3.8 AA-Tech ADS 1022B osiloskop	39

1. GİRİŞ

Günümüzde, artan enerji ihtiyacını karşılamak için yenilikçi ve yüksek performanslı malzemeler gerekmektedir. Bu ihtiyacı karşılama konusunda enerjiyi dönüştürebilen çok işlevli (multifunctional) malzemeler kilit rol oynamaktadır. Piezoelektrik malzemeler enerjiyi, mekanik ile elektrik enerjisi arasında iki yönlü dönüştürebilme kabiliyeti nedeniyle yoğun ilgi görmektedir ve otomotivden (yakıt enjeksiyonu), sağlık (ultrasonik görüntüleme) alanına kadar pek çok sektörde kullanılmaktadır (Dittmer 2013).

Bazı malzemelerin piezoelektrik özellik gösterebildiği 1880'lerden bu yana bilinmektedir. Ancak polimer malzemelerle yapılan ilk çalışmalar 1960'ların sonuna denk gelmektedir. Piezoelektrik özellik gösterebileceği ilk fark edilen ve bugün de hala en çok kullanılan polimerlerden biri olan poliviniliden florür (PVDF)'dür. PVDF'ün fiber olarak üretimi ile piezoelektrik kumaş üretiminin önü açılmış ve mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilecek kumaş ve tekstil yapıları üretimi gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Aynı tarihlerde ve sonrasında benzer çalışmalar devam etmiştir. Burada üretilen fiberler mikro boyuttadır. PVDF ise piezoelektrik özelliği 1969'da (Kawai 1969) keşfedilen ve o tarihten itibaren üzerine yoğun bir şekilde çalışmalar yapılan bir polimerdir. $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)$ tekrar gruplarından oluşan yarı kristalin bir polimerdir.

1.1 Çalışmanın Önemi

Yenilenebilir ya da yeşil enerji olarak bilinen, tüketilmeden ve çevreye zarar vermeden enerji üretimine olanak sağlayan malzemeler ve bu malzemelerden üretilen her türlü yapılar son yıllarda birçok mühendislik dalının çalışma konuları arasında yerini almıştır. Piezoelektrik malzemeler, akıllı malzeme sınıfında değerlendirilen, yapı ve çalışma prensipleri nedeniyle yenilenebilir enerji üretimine imkan sağlayan malzemelerdir. Önceleri sadece bazı kristallerde fark edilen bu özelliğin sonraları bazı seramik ve polimer yapılara da kazandırılabilceği fark edilmiştir (Genenko vd. 2015).

PVDF polimerin yapısında alfa (α), beta (β), gamma (γ), delta (δ) gibi kristal fazlarda bulundurulabilmektedir. Bu fazlardan biri veya birkaçı yapıda aynı anda bulunabilir.

Mekanik, termal, elektriksel alan gibi bazı etkiler yardımıyla bir kristal fazdan diğerine geçiş gerçekleştirebilmektedir. Piezoelektrik özelliği sayesinde birçok alanda kullanım alanı bulmuştur. Bunlardan bazıları; deformasyon sensörü (Choi ve Jiang 2006, Toda ve Dahl 2007), kuvvet sensörü (Wang vd. 2014), mekanik hareket verici (Lee vd. 2005, Wiederkehr vd. 2008) ve enerji hasatı/üretimi (Shenck ve Paradiso 2001, Hadimani vd. 2013, (Soin vd. 2014))'dır. Elektro lif çekim yöntemi ile ilgili yapılan çalışmalarda çok farklı polimerler, polimer karışımları ve parçacık katkılı polimer çözeltileri kullanılmıştır (Cozza vd. 2013).

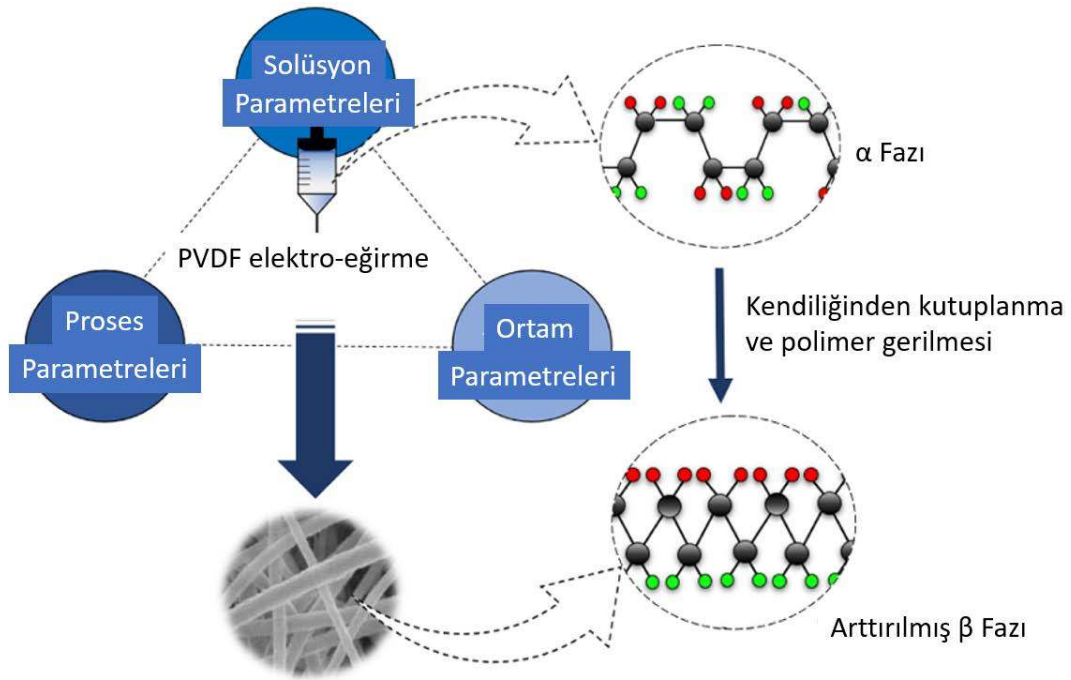
Bu çalışmanın önemi; kurşunsuz piezoelektrik kristaller ile katkılanan PVDF polimer malzemelerin kompozisyon, katkılama ve üretim parametrelerinin optimize edilecek olmasıdır.

1.2 Çalışmanın Amacı

Kolay şekil verilebilir, hafif ve nispeten uygun maliyetli olmaları nedeniyle polimerler, pek çok alanda kullanılan malzemelerdir. Ancak piezoelektrik özellik gösterildiğinde sadece bazı polimerlere bu özellik kazandırılabilir. Bunlardan en çok bilineni ise $-CH_2-CF_2-$ formülüne sahip poliviniliden florür (PVDF)'dür. Farklı kristal fazlarda bulunabilen bu polimer, polar fazlarda piezoelektrik özellik göstermekte ve mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebildiği (direk piezoelektrik etki) gibi uygulanan elektriksel yük altında boyutunda değişiklik (ters piezoelektrik etki) meydana gelmektedir. Direk piezoelektrik etki göstermesi sayesinde uygun uyaran bulunduğunda bu polimerden elektrik üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Piezoelektrik özellik gösteren farklı kristal katkılarıyla PVDF polimerlerin elektriksel özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir.

Elektro-eğirme lif çekim yöntemi, nanoboyutta lif çekimine ve yüzey oluşumuna olanak sağlayan, az malzeme ile üretim gerçekleştirebilen bir yöntem olup polimer çözeltisinin belirli bir akış hızında, beslenme tertibatının ucundaki iğneden çıkarak elektriksel gerilim altında iletken toplayıcı üzerine toplanması esasına dayanmaktadır.

Günümüzde kullanılan birçok piezoelektrik cihaz toksik olduğu bilinen kurşun (Pb) içeriğine rağmen, üstün piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerinden dolayı $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ (PZT) esaslı bileşiklerden üretilmektedir. Ancak, PZT'nin toksikliği nedeniyle çevre ve insan sağlığı üzerinde gösterdiği olumsuz etkiler nedeniyle kullanımının kısıtlanması ve yerine kurşunsuz malzemeler kullanılması için yoğun çalışmalar yürütülmektedir (Genenko vd. 2015).



Şekil 1.1 Elektro-eğirme ile β fazındaki artış (Purushothaman vd. 2023)

Tez çalışması, hem PVDF polimerinin morfolojik yapısından hem de BNT-BT esaslı katkı fazlarının piezoelektrik özelliklerinden kaynaklanan çok yönlü bir performans artışı beklentisine dayanmaktadır. PVDF'nin fiber formda üretimi, klasik film formundaki yapılarla karşılaştırıldığında, elektro-eğirme sırasında uygulanan elektriksel alan ve çekme kuvvetlerinin etkisiyle β -faz kristallenmesini artırmakta, bu da piezoelektrik cevabın daha güçlü ve kararlı hale gelmesini sağlamaktadır. Ayrıca fiber yapılar, daha geniş yüzey alanı ve yönlendirilmiş zincir yapısı sayesinde mekanik uyarılara karşı daha yüksek duyarlılık göstererek elektriksel cevabı iyileştirir. Bu yapısal avantajlara ek olarak, çalışmada kullanılan BNT-BT ve BNT-BT+%1 mol B tozları, hidrotermal

yöntemle sentezlenmiş olup yüksek kristalliliğe ve kimyasal homojenliğe sahiptir. Bu katkı fazları, PVDF matrisinde dış uyarıya karşılık oluşan dipol yönelimini artırır. Böylece, PVDF'nin kendi piezoelektrik cevabına katkıda bulunarak sinyal genliğini ve enerji dönüşüm verimliliğini yükseltir (Purushothaman vd. 2023).

Bu çalışmanın amacı; çevre dostu kurşunsuz piezoelektrik parçacıkları katkı olarak PVDF polimer malzemelerde kullanıp, üstün elektriksel özelliklerin kazandırılmasıdır. Böylece literatürde çokça çalışılan çevre ve insan sağlığına zararlı Pb katkılı polimer malzemelerin yerini alabilecek özellik ve performansı sağlayan alternatif kurşunsuz, doğa ve çevre dostu piezoelektrik özellik gösteren polimer malzemelerin gelişim sürecine katkı yapmak hedeflenmektedir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Piezoelektriğin Tarihçesi

Piezoelektriklik, belirli malzemelerin mekanik basınç altında elektrik yükü üretmesi veya uygulanan elektrik alanın malzeme içinde mekanik deformasyon oluşturmaları şeklinde tanımlanır. Bu fenomen ilk olarak 1880 yılında Fransız fizikçiler Pierre ve Jacques Curie tarafından keşfedilmiştir. Curie kardeşler, kuartz ve turmalin gibi kristallerin üzerine uygulanan mekanik gerilimin, yüzeylerinde elektrik yükleri oluşturduğunu gözlemlemiş ve bu olguyu "piezoelektrik etki" olarak adlandırmışlardır (Shaparov 2011).

Curie kardeşlerinin keşfinden kısa bir süre sonra, Gabriel Lippmann, termodinamik prensiplerden yola çıkarak piezoelektrik etkinin tersinir olduğunu teorik olarak öngörmüştür. Bu teori daha sonra Curie kardeşler tarafından deneysel olarak doğrulanmış ve böylece piezoelektrik etkinin hem doğrudan hem de ters yönde çalıştığı gösterilmiştir (Uchino 2010).

1900'lü yılların başlarında piezoelektrik malzemeler, özellikle bilimsel bir merak konusu olarak araştırılmaktaydı. Ancak, 20. yüzyılın ortalarına doğru bu fenomenin teknolojik uygulamaları keşfedilmeye başlandı. İlk önemli mühendislik uygulamalarından biri, 1917'de Paul Langevin tarafından geliştirilen piezoelektrik sonar sistemiydi. Langevin, kuartz kristalleri kullanarak su altı akustik dalgalarını tespit etmeyi başardı ve bu teknoloji, özellikle I. Dünya Savaşı'nda denizaltı tespiti için kullanıldı (Ballato 1996).

1930'lu yıllarda, piezoelektrik malzemelerin radyo frekanslarını stabilize etmek ve dalga filtrelerinde kullanılabileceği keşfedildi. Kuartz kristalleri, osilatörlerde frekans dengeleme elemanı olarak yaygın şekilde kullanılmaya başlandı ve günümüzde de elektronik cihazların temel bileşenlerinden biri olarak varlığını sürdürmektedir (Mason 1980).

1940'lı ve 1950'li yıllarda, piezoelektrik seramiklerin geliştirilmesiyle piezoelektrik uygulamalar önemli bir ivme kazandı. Özellikle baryum titanat (BaTiO_3) ve kurşun

zirkonat titanat (PZT) gibi seramik malzemeler, geleneksel kuartz kristallerine kıyasla daha yüksek piezoelektrik katsayıları sunarak geniş bir uygulama alanı yarattı. PZT, günümüzde sensörler, aktüatörler, ultrasonik dönüştürücüler ve birçok endüstriyel uygulamada en yaygın kullanılan piezoelektrik malzeme olarak öne çıkmaktadır (Manjón-Sanz ve Dolgos 2018).

1960'lı ve 1970'li yıllarda, piezoelektrik polimerlerin keşfiyle yeni bir araştırma alanı açılmıştır. 1969 yılında, poliviniliden florür (PVDF) adlı polimerin piezoelektrik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. PVDF ve türevleri, esneklikleri ve hafiflikleri sayesinde geleneksel piezoelektrik seramiklere alternatif olarak sensörler, biyomedikal cihazlar ve esnek elektroniklerde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Fukada 2000).

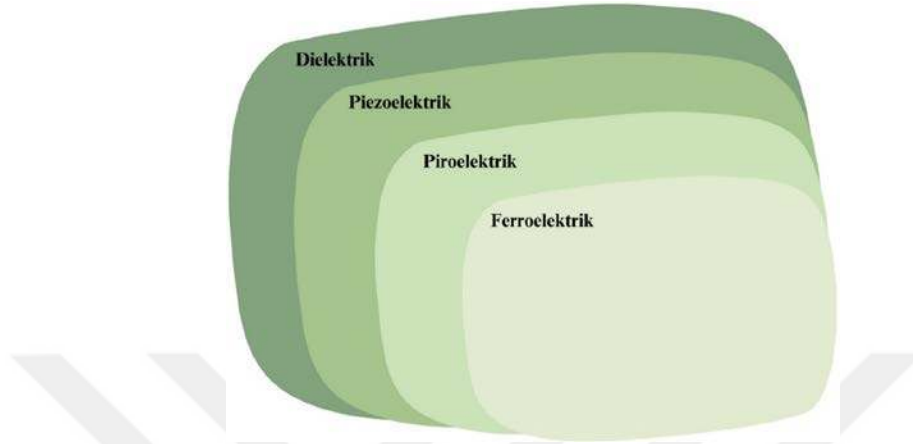
Günümüzde, piezoelektrik malzemeler, enerji hasat sistemlerinden biyomedikal cihazlara, ultrasonik görüntüleme sistemlerinden MEMS (Mikro-Elektro-Mekanik Sistemler) uygulamalarına kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır. Gelişen malzeme bilimi ile birlikte, kurşunsuz piezoelektrik seramikler ve nanoyapılı piezoelektrik malzemeler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmakta ve çevresel olarak daha sürdürülebilir piezoelektrik teknolojileri geliştirilmektedir (Trainer 2003).

Piezoelektrik malzemeler, keşfedildiği günden bu yana bilimsel bir merak unsuru olmaktan çıkıp, geniş mühendislik uygulamalarına sahip kritik bir teknoloji haline gelmiştir. İlk olarak doğal kristallerde gözlemlenen bu özellik, zamanla seramikler, polimerler ve kompozitler gibi geniş bir malzeme yelpazesine yayılmış ve günümüzde modern teknolojinin vazgeçilmez bir bileşeni haline gelmiştir. Piezoelektrik araştırmaların geleceğinde, yeni nesil piezoelektrik malzemeler ile daha verimli enerji dönüşüm sistemlerinin ve çevre dostu sensörlerin geliştirilmesi beklenmektedir.

2.2 Dielektrik Özellik

Dielektrik özellik, bir malzemenin elektrik alanı altındaki davranışını tanımlayan temel bir elektriksel özelliktir. Dielektrik malzemeler, elektriksel iletken olmayan, ancak elektrik alanına maruz kaldıklarında elektrik dipolleri oluşturarak elektrik yüklerini

depolayabilen malzemelerdir. Bu malzemeler elektrik alanı, sıcaklık veya basınç gibi dış etkilere maruz bırakıldığında verdikleri tepkilere göre piezoelektrik, piroelektrik veya ferroelektrik olarak sınıflandırılırlar (Pourghaffari 2020).



Şekil 2.1 Dielektrik malzemelerin sınıflandırılması belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir (Khanbareh 2016).

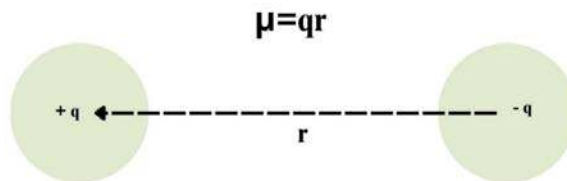
Dielektrik bir malzeme, elektrik alana maruz kaldığında kutuplaşarak uygulanan elektrik yükü yönünde yönelir; bu durumda, bir yüzeyde net pozitif yük, karşı yüzeyde ise net negatif yük oluşur. Bu, mikroskopik ölçekte iki zıt yükün belirli bir mesafeyle ayrılmasıyla oluşan elektrik dipolleri sayesinde gerçekleşmektedir (Callister 2017).

2.2.1 Dipol Momenti

Dipol momentini açıklamak için kullanılan iki farklı tanım aşağıda verilmiştir. Bu tanımlar konunun daha iyi anlaşılmasına olanak sağlayacaktır.

Ayrık Yüklü Parçacıklar:

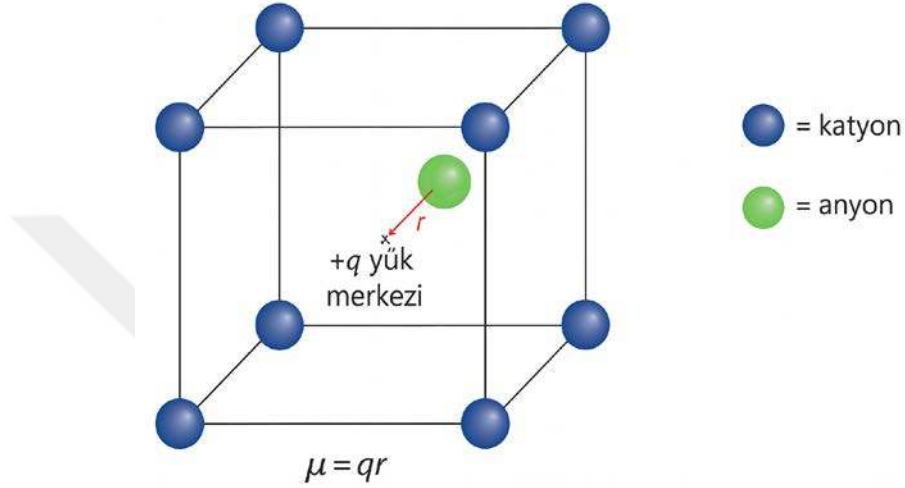
İki karşıt yüklü parçacık belirli bir mesafeyle ayrıldığında dipol moment μ oluşur.



Şekil 2.2 Ayrık yüklü parçacıklar şematik gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir (Ward 2015).

Yük Merkezlerinin Ayrılması:

Pozitif ve negatif yük merkezleri aynı konumda değilse dipol momenti oluşur. Örneğin, şekil 2.3 te gösterilen iyonik kristalde sekiz katyonun pozitif yük merkezi, kristal kafesin hacim merkezinde "X" konumunda olabilirken, negatif yük merkezi bu konumdan bir miktar uzakta, başka bir yerde olabilir.



Şekil 2.3 Yük merkezlerinin ayrılmasının şematik gösterimi (Callister 2017).

Yük merkezlerinin ayrılmasıyla oluşan dipol momenti tanımı konunun anlaşılması için daha uygundur, çünkü çok sayıda yük içeren geniş alanlara uygulanabilmektedir. Ayrıca, yükleri ayrı parçacıklar olarak düşünmenin uygun olmadığı durumlarda, örneğin atom çekirdeğini çevreleyen elektron bulutları için dalga fonksiyonlarıyla tanımlama yapılabilir.

Dipol momenti, yüklerin büyüklüğü ve yükler arasındaki mesafenin vektörel çarpımıyla belirlenmektedir. Dipol momentini tanımlayan denklemde r , negatiften pozitifte doğru işaret eden bir vektördür, bu nedenle dipol momenti μ da bir vektördür. Bir malzemenin polarizasyonu, birim hacim başına toplam dipol momenti olarak tanımlanır:

$$P = \frac{\sum \mu}{V} \quad (2.1)$$

Burada P , polarizasyon vektörü; $\sum \mu$, toplam dipol momenti ve V , malzemenin toplam hacmidir.

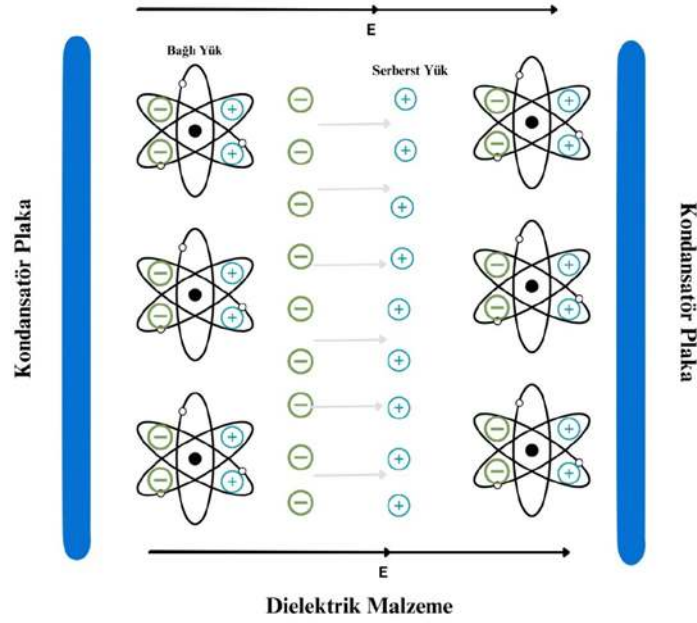
Toplam dipol momenti bir vektörel toplamdır. Bu nedenle, dipoller farklı yönlerde hizalanmışsa, malzeme içinde dipoller bulunmasına rağmen net bir polarizasyon olmayabilir. Elektrik alan uygulandığında dipoller hizalanarak malzemenin net polarizasyonunu artırır (Callister 2017).

2.2.2 Polarizasyon Mekanizmaları

Bir dielektrik malzeme içinde meydana gelebilecek üç ana polarizasyon mekanizması bulunmaktadır. Bunlar elektronik polarizasyon, iyonik polarizasyon (bazen atomik polarizasyon olarak da adlandırılır) ve yönelimsel polarizasyondur. Tüm iletken olmayan malzemeler elektronik polarizasyon yeteneğine sahiptir, bu nedenle tüm yalıtkanlar bir dereceye kadar dielektriktir. Bunun aksine, iyonik ve yönelimsel polarizasyon mekanizmaları yalnızca sırasıyla iyonlara ve kalıcı dipollere sahip malzemeler için geçerlidir (Callister 2017).

Elektronik Kutuplaşma:

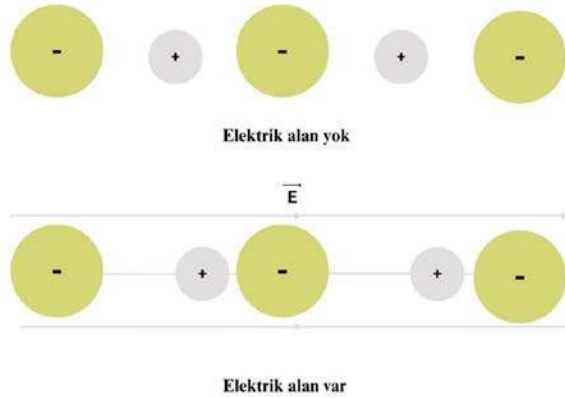
- Tüm dielektrik malzemelerde görülmektedir.
- Elektrik alan uygulandığında, atomların elektron bulutları çekirdeğe göre yer değiştirir.
- Bu, geçici bir dipol momenti oluşturur ve malzemenin elektrik alanına tepki vermesini sağlar.
- Anında gerçekleşir ve tüm polimerlerde de gözlemlenmektedir.
- Uygulanan elektrik alan kaldırıldığında polarizasyon hemen kaybolmaktadır (Callister 2017).



Şekil 2.4 Elektronik kutuplaşma şematik gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir (Callister 2017).

İyonik Kutuplaşma (Atomik Kutuplaşma):

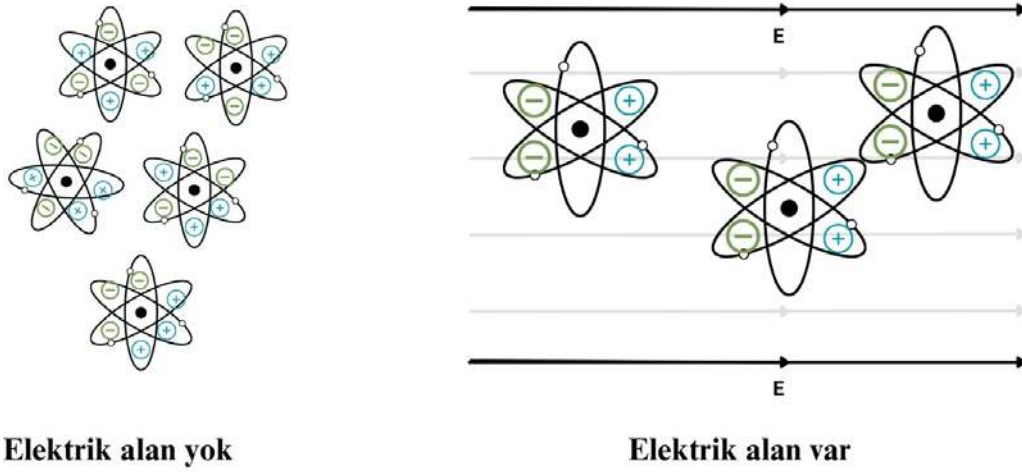
- İyonik bağlara sahip malzemelerde ortaya çıkmaktadır.
- Elektrik alan etkisiyle pozitif ve negatif iyonlar zıt yönlerde yer değiştirir.
- Bu hareket, malzemenin net dipol momentini artırır. Örnek olarak NaCl, KCl, LiBr gibi iyonik kristaller verilebilir.
- Polimerlerdeki iyonik kutuplaşma kimyasal bağlarının doğasına bağlıdır.
- Daha yavaş bir süreç olmakla birlikte genellikle polar gruplar içeren polimerlerde görülmektedir (Callister 2017).



Şekil 2.5 İyonik kutuplaşma şematik gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir (Callister 2017).

Yönelimsel Kutuplaşma:

- Kalıcı dipollere sahip moleküllerde (örneğin su) görülmektedir.
- Elektrik alan, bu dipolleri hizalayarak toplam kutuplaşmayı artırmaktadır.
- Polar moleküllerin ya da kalıcı dipollerin elektrik alan yönünde hizalanmasıdır.
- Sıcaklığa duyarlıdır ve oda sıcaklığında birçok polimerde önemli bir etkiye sahiptir.
- Polimerlerde su molekülleri gibi polar katkı maddeleri olduğunda daha belirgindir (Callister 2017).



Şekil 2.6 Yönelimsel kutuplaşma şematik gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir (Callister 2017).

2.3 Piezoelektrik Özellik

Piezoelektrik özellikler, belirli kristal yapıları malzemelerin, mekanik stres uygulandığında elektrik yükü üretme veya elektrik alan uygulandığında mekanik deformasyon oluşturma yeteneği olarak açıklanmaktadır. Bu özellik, yalnızca simetri merkezi olmayan ve belirli kristal yapısına sahip malzemelerde görülmektedir. Piezoelektrik etki, yalnızca 20 kristalografik sınıfta görülmektedir. Bu sınıflar simetri özelliklerine göre iki ana gruba ayrılmaktadır.

Tek Kutuplu Sınıflar, bu kristal sınıflarında belirgin bir kutup eksenini bulundurmaktadır ve polarizasyon bu eksen boyunca oluşmaktadır (1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm).

Çok Kutuplu Sınıflar, birden fazla kutup eksenini bulundurur (222, $\bar{4}$, 422, $\bar{4}2m$, 32, $\bar{6}$,

622, $\bar{6}m2$, $\bar{4}3m$, 23) (Nye 1957).

Bu simetri özellikleri, malzemenin piezoelektrik, elastik ve dielektrik özelliklerini belirleyen temel kuralları oluşturmaktadır.

Piezoelektrik malzemelerin davranışlarını açıklayan temel denklemler, elektrik, mekanik ve termal değişkenleri içermektedir. Bu değişkenler arasındaki ilişkiler aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k + \alpha_{ij}^E \Delta H \quad (2.2)$$

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \epsilon_{ik}^T E_k + p_i^T \Delta H \quad (2.3)$$

$$\Delta \sigma = \alpha_{kl}^E T_{kl} + p_k^T E_k + \frac{C}{H} \Delta H \quad (2.4)$$

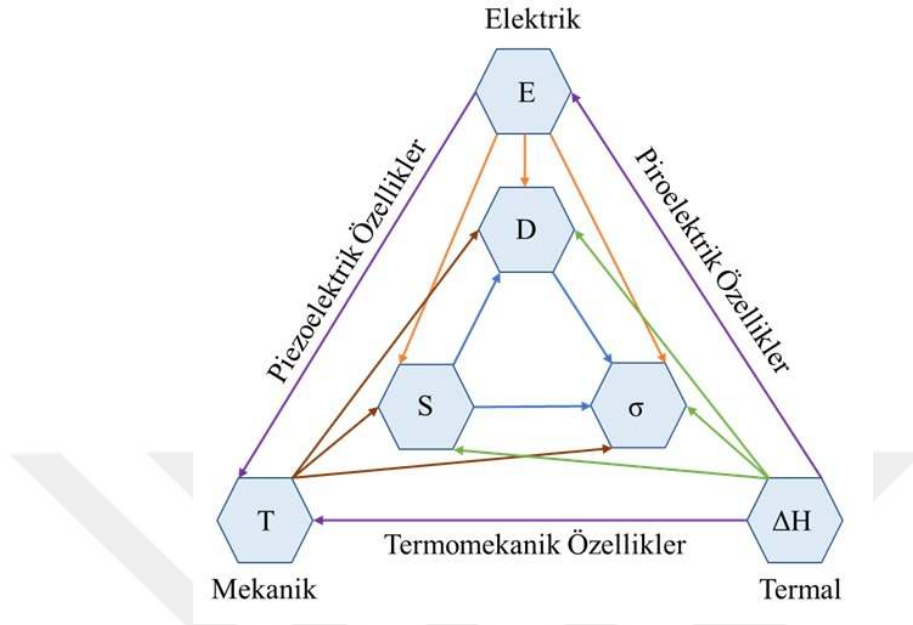
Mekanik Deformasyon (S_{ij}), mekanik gerilme, elektrik alan ve sıcaklık farkına bağlı olarak şekil değişimini, Elektrik Akısı (D_i), mekanik gerilme, elektrik alan ve sıcaklık farkına bağlı olarak yük yoğunluğunu, termal değişim ($\Delta \sigma$), sıcaklık farkının mekanik ve elektriksel değişkenlere etkisini tanımlamaktadır.

Malzemenin bu özelliklerini tanımlarken elastik uyumluluk s_{ijkl}^E , piezoelektrik yük katsayısı d_{kij} , termal genleşme α_{ij}^E , dielektrik geçirgenlik ϵ_{ik}^T , piroelektrik katsayısı p_i^T ve özgül ısı C değişkenleri kullanılmaktadır.

Hem doğrudan hem de ters etkileri içeren tüm elektromekanik olaylar Heckmann diyagramında şematik olarak özetlenmiştir (Şekil 2.7). Oklar her zaman bağımsız bir değişkenden (nedenlerden) ilgili bağımlı niceliğe (sonuçlara) işaret etmektedir.

Heckmann diyagramı, elektromekanik fenomenlerin (örneğin piezoelektrik, piroelektrik ve elektrostriksiyon gibi) açıklanmasında kullanılan bir grafiksel araçtır. Bu diyagram, bir malzemedeki neden-sonuç ilişkilerini sistematik bir şekilde görselleştirmektedir. Elektromekanik malzeme özelliklerinin anlaşılmasını kolaylaştırmak için, malzeme

üzerindeki farklı fiziksel değişkenlerin birbirleriyle nasıl etkileştiğini göstermektedir.



Şekil 2.7 Elektromekanik olayların Heckmann diyagramı ile gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir (Bergmann vd. 2017).

Heckmann diyagramı, üç ana değişken kategorisini içerir, mekanik değişkenler, elektriksel değişkenler ve termal değişkenler. Malzemeye uygulanan kuvvetin malzemenin yüzey alanına oranı olan mekanik gerilme (**T**) ve malzemenin boyutsal deformasyon miktarı olan şekil değişimi (**S**) mekanik değişkenler olarak ifade edilmektedir. Birim yük başına düşen kuvvet yani elektrik alan (**E**) ve elektriksel kutuplanmayı tanımlayan yoğunluk vektörü olan elektrik akısı (**D**) elektriksel değişkenlerin bileşenleridir. Termal değişkenler ise malzemenin sıcaklığındaki değişim yani sıcaklık farkı (**ΔH**) ve malzeme üzerinden geçen ısı enerjisi miktarı olarak ifade edilen ısı akısı (**σ**) dır.

Neden-Sonuç okları ile görselleştirilen bu diyagramda **nedenler (bağımsız değişkenler)** okların başlangıç noktasında, **sonuçlar (bağımlı değişkenler)** ise okların uç noktalarında yer alır. Örneğin, elektrik alanın bir sonucu olarak mekanik deformasyon ortaya çıkabilir (ters piezoelektrik etki).

Diyagram, doğrudan ve ters etkilerle ilişkili elektromekanik olayları içermektedir.

Mekanik gerilmenin neden olduğu elektrik akısı doğrudan etkilerin grubunda yer alan piezoelektrik etki olup denklem (2.5) de matematiksel olarak ifade edilmiştir.

$$D = dT \quad (2.5)$$

Yine bir doğrudan etki olan piroelektrik etki, sıcaklık farkı ile oluşan elektrik akısı olarak ifade edilir ve denklem (2.6) de verilmiştir.

$$D = p (\Delta H) \quad (2.6)$$

Elektrik alan, mekanik bir deformasyona neden olur ve bu ters piezoelektrik etki olarak adlandırılır. Denklem (2.7) de ters piezoelektrik etki matematiksel olarak ifade edilmiştir.

$$S = dE \quad (2.7)$$

Malzeme bilimi ve mühendisliği uygulamalarında tasarım kararlarını kolaylaştıran Heckmann diyagramı malzemeler üzerindeki farklı fiziksel değişkenlerin birbiriyle nasıl etkileştiğini net bir şekilde açıklayarak karmaşık fiziksel süreçlerin görselleştirilmesini sağlamaktadır (Newnham 2005).

2.4 Piezoelektrik Malzemeler

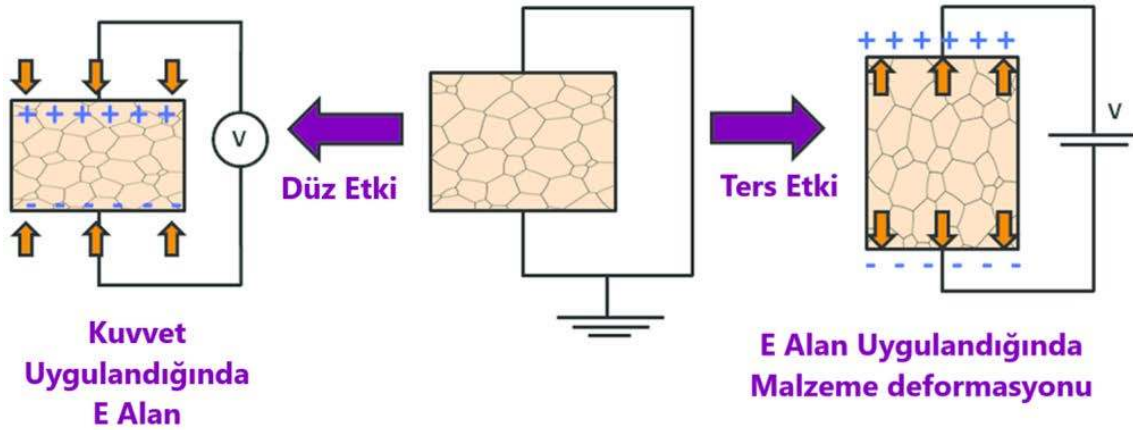
Piezoelektrik özellik, ilk kez 1880'de Pierre ve Jacques Curie kardeşler tarafından keşfedilmiştir. İlk piezoelektrik kristal olan kuvars, günümüzde de önemini korumaktadır ve yapay olarak üretilen kuvars, doğal kaynakların azalmasıyla geniş çapta kullanılmaktadır. II. Dünya Savaşı sırasında kuvars levhaları yaygın olarak üretilmiş, sonrasında sentetik kristaller geliştirilmiştir. 1920'lerde J. Valasek, rochelle tuzunun ferroelektrik etkisini keşfetmiş ancak bu tuzun suda çözünmesi kullanımını sınırlamıştır.

1935'te yapay piezoelektrik kristal üretimi başlamış, lityum sülfat monohidrat (LH) ve amonyum-potasyum tuzları (KDP) gibi malzemeler geliştirilmiştir. Zamanla, baryum titanat (BT) ve kurşun zirkonat titanat (PZT) gibi güçlü piezoelektrik seramikler,

piezoelektrik teknolojilerde önemli bir rol oynamıştır. Günümüzde piezoelektrikler, kristaller, seramikler, polimerler ve kompozitler gibi çeşitli malzeme türlerinde ince film ve kompozit formlarda kullanılmaktadır. Malzeme bilimi ilerledikçe, daha hassas, yüksek performanslı ve çok işlevli piezoelektrik malzemeler geliştirilmiştir (Tichý vd. 2010).

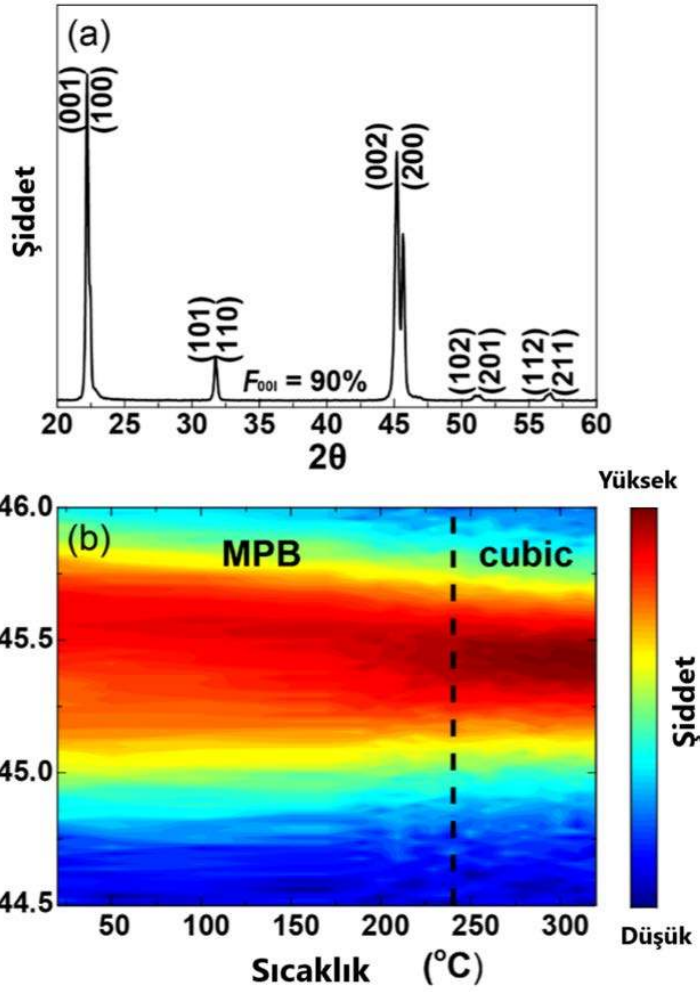
2.4.1 Piezoelektrik Seramikler

Piezoelektrik seramikler, elektrik alan uygulandığında mekanik deformasyon üreten veya mekanik stres altında elektrik yükü üreten malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde sensörler, aktüatörler, enerji hasat cihazları ve ultrasonik dönüştürücüler gibi birçok alanda yaygın kullanıma sahiptirler. İlk piezoelektrik seramik, baryum titanat (BaTiO_3) olarak geliştirilmiştir. Ancak, daha güçlü piezoelektrik özelliklere sahip olan kurşun zirkonat titanat (PZT) gibi malzemeler daha yaygın olarak kullanılmıştır (Berlincourt 1980). Çevre dostu alternatifler arasında kurşunsuz piezoelektrik malzemeler, örneğin Bismut Sodyum Titanat (BNT), Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) ve baryum titanat (BT) bazlı seramikler bulunur (Takenaka ve Nagata 2005).



Şekil 2.8 Düz ve ters piezoelektrik etkinin şematik gösterimi (Manjón-Sanz ve Dolgos 2018).

Piezoelektrik seramikler sahip oldukları ferroelektrik fazlarla, morfortropik faz sınırında (MPB) yüksek piezoelektrik özellik gösterir (Chang vd. 2020). Yüksek sıcaklık dayanımı gösteren kurşunsuz malzemeler, özellikle çevre dostu uygulamalar için büyük önem arz etmektedir (Quan vd. 2018).



Şekil 2.9 a) Tekstür edilmiş KNLN–BZ–BNT seramiklerinin XRD deseni.(b) Tekstür edilmiş KNLN–BZ–BNT seramiklerinin öğütüldükten sonra sıcaklığa bağlı (002)_c kırınımının kontur grafiği. Siyah kesikli çizgi Curie sıcaklığını göstermektedir (Quan vd. 2018).

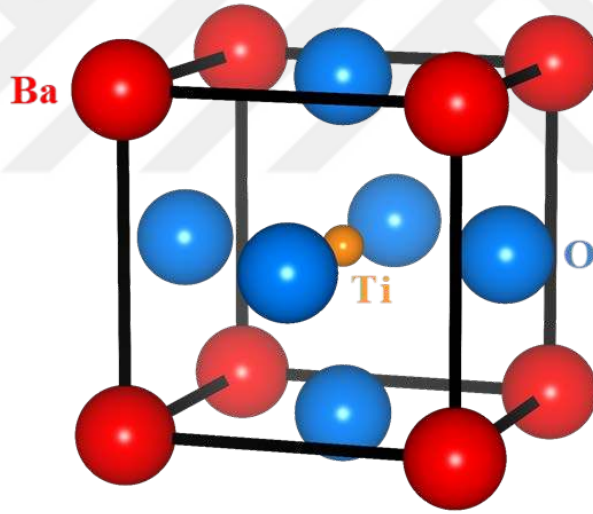
Piezoelektrik seramikler basınç, titreşim ve hareket algılama gibi uygulamalardan ultrasonik temizleyiciler ve medikal görüntüleme cihazlarına kadar yaygın kullanıma sahiptir (Mukherjee vd. 2001).

Malzeme mühendisliği ve katkılama teknikleri ile piezoelektrik sabitinin (d_{33}) önemli ölçüde artışı gözlemlenmiştir. Bu sayede, örneğin $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) tabanlı seramikler, 1124 pC/N'ye kadar piezoelektrik katsayısı ile yüksek performansa sahip olması sağlanmıştır (Yan vd. 2021). Kurşun içerikli seramiklere alternatif olarak geliştirilen kurşunsuz seramikler, yüksek sıcaklık dayanımı ve düşük toksisite sunmasıyla ön plana çıkmaktadır (Takenaka vd. 2008).

Piezoelektrik seramikler, modern elektronik ve enerji hasatı uygulamalarında vazgeçilmez bir malzeme sınıfıdır. Hem geleneksel PZT tabanlı seramikler hem de kurşunsuz çevre dostu alternatifler, sensörler, aktüatörler ve enerji dönüştürme cihazları gibi geniş bir uygulama yelpazesi sunar.

2.4.1.1 Perovskit Kristal Yapısı ve Tolerans Faktörü (t)

Şekil 2.10'da BaTiO_3 üzerinde gösterilen tipik bir perovskit kristal yapı çizimi yer almaktadır. Bu kristal yapıda, kafesin köşe noktalarını temsil eden A yerleşiminde düşük değerliğe ve büyük iyonik çapa sahip Ba^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Na^{+1} gibi katyonlar yer alır. Kafesin hacim merkezini temsil eden B yerleşiminde ise yüksek değerliğe ve küçük iyonik çapa sahip Ti^{+4} , Zr^{+4} , Nb^{+5} , Mn^{+3} gibi katyonlar konumlanırken, oksijen atomları ise kristalin yüzey merkezindedir (Jaffe vd. 1971, Gül 2019).

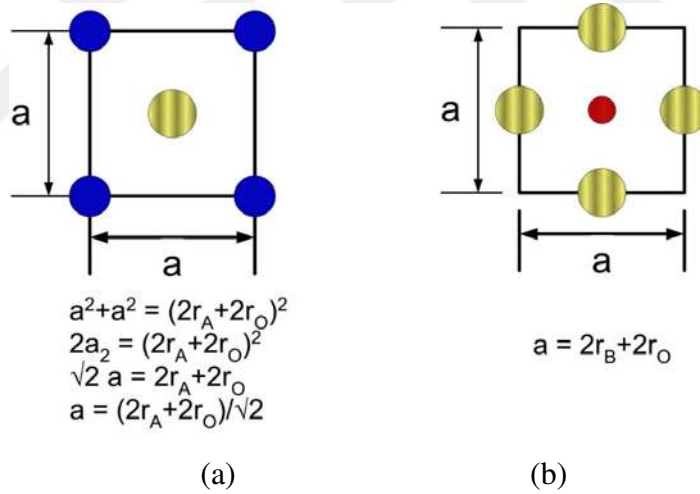


Şekil 2.10 BaTiO_3 üzerinde gösterilen perovskit kristal yapı çizimi.

Perovskit kristal yapının bilinen bir karakteristik özelliği, farklı iyonik yarıçap ve değerlikli element atomlarıyla katkılanmaya elverişli oluşudur. Perovskit yapılar için tanımlanmış olan “tolerans faktörü (t)”, seçilen bir kompozisyon ve yapılacak katkılar ile perovskit kristal yapının oluşup oluşmayacağı ve kararlılığı hakkında yol gösterici bir parametredir. Şekil 2.11’de, perovskit yapının yüzey merkezinin ve hacim merkezinin ayrı ayrı görünümü verilmiştir. Bu görünümeler üzerinden geometrik olarak türetilen t formülü denklem (2.8)’de yer almaktadır. Oluşturulacak perovskit yapının kararlı olması

için t 'nin 0,88 ile 1,09 arasında olması beklenir ve hesaplamada A ve B yerleşimlerindeki kation yarı çapları (r_A ve r_B) ile oksijen yarıçapı (r_O) koordinasyon numarasına göre düzeltilmiş hali ile angstrom (Å) cinsinden kullanılır. SrTiO_3 bileşiği için $t=1$ 'dir ve ideal perovskit yapı için bu değer referans alınır. A ve B yerleşimlerinde birden fazla atom bulunan kompozisyonlarda, her bir atomun yarıçapı mol sayısı ile çarpılarak hesaplama yapılır. FE özelliğın varlığı sadece t esas alınarak öngörülemez ancak genellikle $t < 1$ durumunda FE rombohedral veya monoklinik fazlar elde edilirken, $t > 1$ iken çoğunlukla FE tetragonal simetri rapor edilmektedir. Daha küçük t değerine sahip FE malzemelerde geçiş sıcaklıklarının genellikle daha yüksek olduğu da literatürde yer almaktadır (Eitel 2003). Denklem (2.8)'e göre hesaplamalar yapıldığında, katkısız ve bor katkılı BNT-6BT seramiklerin t değerleri sırasıyla 0,9702 ve 0,9626 olarak bulunmuştur.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.8)$$



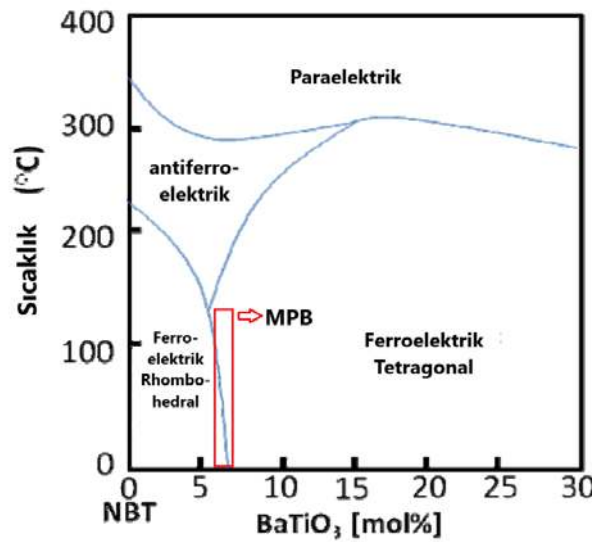
Şekil 2.11 Perovskit kristal yapıda oksijen anyonları ile a) A yerleşimi kationlarının ve b) B yerleşimi kationunun konumlarına göre a kafes parametresinin hesaplanması (Eitel 2003).

2.4.1.2 0,94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0,06BaTiO₃ (BNT-BT) Kurşunsuz Piezoelektrik Seramik Malzemeler

BNT-BT (0,94Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-0,06BaTiO₃), kurşunsuz piezoelektrik seramik malzemeler arasında çevresel açıdan sürdürülebilir bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu malzeme, yüksek piezoelektrik ve dielektrik özellikleri ile sensörler, aktüatörler ve enerji hasatı cihazları gibi uygulamalarda kullanılır. Maksimum piezoelektrik katsayısı (d_{33}) 182 pC/N

seviyelerine ulaşabilir (Zhu vd. 2018). BNT-BT, ferromanyetik-ferroelektrik faz geçiş bölgeleri sayesinde yüksek piezoelektrik performans göstermektedir (Silva vd. 2016).

Rhombohedral ve tetragonal fazların birlikte var olduğu MPB bölgesinde en iyi elektriksel özellikler sağlanır (Takenaka vd. 1991). Faz geçişleri 100°C ve 430°C gibi sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve dielektrik özellikler optimize edilmektedir (Silva vd. 2016). Bu seramikler %95'in üzerinde yoğunlukla üretilir ve yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptir (Cheng vd. 2015). Yüksek sıcaklık stabilitesi ve düşük koersif alanı sayesinde aktüatör ve ultrasonik transdüserlerde kullanılabilir (Zhang vd. 2022). PZT gibi kurşun bazlı seramiklere kıyasla çevre dostu bir alternatiftir (Wu vd. 2019).



Şekil 2.12 BNT-BT'nin faz diyagramı, ferroelektrik rombohedral faz ile ferroelektrik tetragonal faz arasındaki morfolojik faz sınırını (MPB) göstermektedir (Takenaka vd. 1991).

BNT-BT, çevre dostu, yüksek performanslı ve uygulama alanları geniş bir piezoelektrik seramik olarak dikkat çekmektedir. Yüksek piezoelektrik katsayıları, geniş faz geçiş aralığı ve termal stabilitesi sayesinde birçok teknolojik uygulamada PZT'ye alternatif olarak kullanılabilir.

2.4.2 Piezoelektrik Polimerler

Piezoelektrik polimerlerin mekanik, elektriksel ve piezoelektrik özellikleri, bu malzemeleri esnek, hafif ve çok yönlü kullanım alanlarına uygun olduğunu göstermektedir. Piezoelektrik polimerler, genellikle seramik malzemelere kıyasla daha

düşük piezoelektrik katsayısına sahiptir. Ancak, özel üretim teknikleri ve kompozit tasarımları ile bu katsayıların artırılabilceği üzerine çalışmalar devam etmektedir. PVDF ve türevi olan polimerlerde, polar β -fazının optimize edilmesiyle piezoelektrik katsayı 30–40 pC/N seviyelerine ulaşabilir (Muruyama N ve Obara H. 1983). Elektro-eğirme gibi tekniklerle üretilen nanoyapılı PVDF malzemeler, piezoelektrik performansı %400'e kadar artırabilir (Liu vd. 2017).

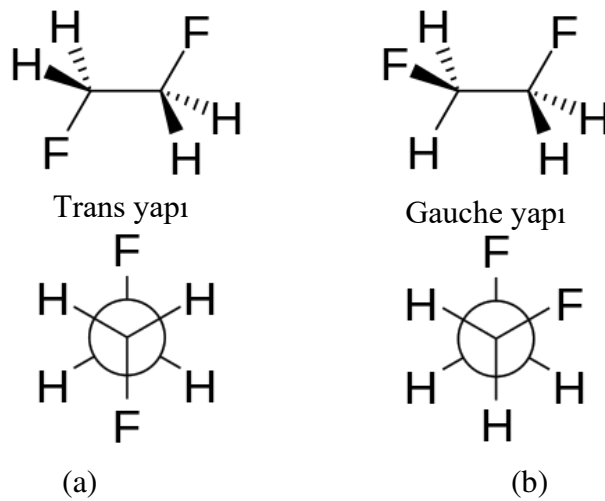
Polimerlerin esnek yapısı, sensörlerin ve aktüatörlerin karmaşık yüzeylere veya dinamik koşullara uyum sağlamasını kolaylaştırmaktadır. Piezoelektrik polimerler, genellikle 0.1–0.5 GPa arasında düşük elastik modüllere sahiptir. Bu, onları esnek elektronik cihazlar ve giyilebilir sensörler için uygun hale getirmektedir (Peng vd. 2021). Polimerlerin dielektrik sabiti (ϵ_r), piezoelektrik özelliklerini etkileyen kritik bir parametredir. PVDF'in dielektrik sabiti 12–13 arasında değişir ve bu, düşük enerji kaybı ile yüksek piezoelektrik performans sağlamaktadır (Cauda vd. 2015). Seramik nanopartiküller (örn. BaTiO₃ veya ZnO) ile katkılanmış piezoelektrik polimerlerde, dielektrik sabiti artarak enerji depolama ve dönüşüm verimliliği özellikleri iyileşmiş nanokompozitler elde edilebilir. Polimerler, seramiklere kıyasla daha az toksik ve biyoyoumlu olmaları nedeniyle biyomedikal uygulamalarda avantaj sağlar. PVDF ve kopolimerleri, düşük toksisite ve biyoyoum özellikleri sayesinde yapay organlar ve doku mühendisliği için kullanım alanı oluşturmaktadır (Mokhtari vd. 2021). Piezoelektrik polimerler, kurşunsuz alternatifler olarak çevresel olarak sürdürülebilir olmalarından dolayı, kurşun bazlı piezoelektrik malzemelere alternatif olarak düşünülmektedir (Richardson 1). Piezoelektrik polimerler, sıcaklık ve mekanik stres gibi çevresel koşullara karşı genellikle daha kararlıdır. PVDF gibi polimerler, 100°C'ye kadar piezoelektrik stabilite göstermektedir. Çoğu piezoelektrik polimer, korozyona dayanıklıdır ve zorlu çevre koşullarında çalışabilmektedir (Jain vd. 2016).

Şekil 2.13'de bazı biyomedikal örnekler verilmiştir; a) İnsan sesi kaydı için piezoelektrik aktif sensörün 3D eksplozyon görünümü. b) Arteriyel nabız izlemek için kullanılan sensör dizisinin şematik diyagramı ve konumları. c) Kas hareketlerini izlemek için üç boyutlu hiyerarşik olarak kenetlenmiş PVDF/ZnO lifleri tabanlı piezoelektrik mikro enerji cihazı (PME). d) Piezoelektrik basınç sensörünün bir ayakkabı tabanlığına entegre edilmesi. e)

dayanıklılığı sayesinde agresif ortamlarda dahi güvenle kullanılabilir (Andrew ve Clarke 2008).

PVDF, yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r) ile yalıtkan malzemeler arasında önemli bir yer tutar. Dielektrik sabiti 7-12 arasında değişirken, elektriksel dayanımı 100-250 kV/mm seviyelerine ulaşmaktadır (Baji vd. 2011). Bu özellikleri nedeniyle, piezoelektrik uygulamalar başta olmak üzere yalıtkan malzemeler olarak yaygın kullanıma sahiptir. PVDF'nin en önemli özelliklerinden biri piezoelektrik etkisidir. Bu özellik, PVDF'nin belirli kristalin fazlarda mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilmesini sağlar. Özellikle β -fazı, en yüksek piezoelektrik katsayısına sahiptir ve bu fazın oluşumu, elektro eğirme ve elektriksel kutuplama gibi tekniklerle artırılabilir (Guo vd. 2023). β -faz oranı yükseldikçe, PVDF'nin piezoelektrik katsayısı d_{33} 25–35 pC/N seviyelerine ulaşarak yüksek performanslı piezoelektrik cihazlar için uygun hale gelir (Jiyong vd. 2017).

Kristalin yapı açısından bakıldığında, PVDF farklı fazlara sahip olabilir. En yaygın olan α -fazı düşük polariteye sahip olup piezoelektrik özellik göstermemektedir. β -fazı ise yüksek dipol momenti ile piezoelektrikliği en aktif fazdır ve genellikle sensörler ve enerji hasat sistemleri için tercih edilir (Damaraju vd. 2013). γ -fazı orta düzeyde piezoelektriklik sunarken, δ -fazı yüksek sıcaklıklarda oluşan düşük piezoelektrik özelliğe sahip bir fazdır. β -faz içeriği, mekanik gerilim, elektrik alan etkisi ve elektro eğirme gibi yöntemlerle artırılabilir. Elektro eğirme yöntemi, yüksek β -faz içeriği ve ince lif yapıları ile piezoelektrik uygulamalar için en uygun üretim tekniklerinden biridir (Shao vd. 2015).



Şekil 2.14 β -fazı gösteren a) Trans yapı ve b) α -fazı gösteren Gauche yapı için örnek gösterimi belirtilen kaynaktan esinlenerek tekrar çizilmiştir (O'hagan 2008).

PVDF'nin üretim yöntemleri arasında film dökme, elektro-eğirme, sıcak presleme ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi teknikler bulunmaktadır (Szewczyk vd. 2019). Elektro-eğirme yöntemi, piezoelektrik özellikleri artırmak için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Elektro-eğirme sırasında uygulanan yüksek voltaj ve mekanik gerilim, PVDF'nin β -faz içeriğini artırarak piezoelektrik performansını maksimize eder (Pan vd. 2017). Çalışmalar, elektro-eğrilmiş PVDF liflerinin piezoelektrik katsayısının önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Ayrıca, elektro-eğirme sırasında oluşturulan ince lif yapısı, bu malzemenin biyomedikal uygulamalarda kullanılmasını da mümkün kılar. PVDF bazlı lifler, doku mühendisliği ve biyosensörler için iskele malzemesi olarak büyük bir potansiyele sahiptir (Jiyong vd. 2017).

PVDF'nin geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Enerji hasadı uygulamalarında mekanik titreşimleri elektrik enerjisine dönüştürebilen PVDF, giyilebilir enerji sistemleri için ideal bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Feng vd. 2023). Sensör teknolojilerinde ise, basınç, sıcaklık ve mekanik gerilim algılama yeteneği ile endüstriyel ve biyomedikal sensörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle kas hareketlerini algılayabilen biyosensörlerde kullanımı yaygınlaşmaktadır (Guo vd. 2023). Ayrıca, PVDF yapay kaslar ve doku mühendisliği uygulamalarında da büyük potansiyele sahiptir (Szewczyk vd. 2019). Osteoblast hücreleri ile yapılan çalışmalarda, PVDF'nin kemik rejenerasyonu için uygun bir biyomalzeme olduğu gösterilmiştir. PVDF; mekanik dayanımı, kimyasal stabilitesi, yüksek piezoelektrik katsayıları ve geniş uygulama alanı ile modern mühendislik ve bilim dünyasında önemli bir malzeme olarak öne çıkmaktadır.

2.4.3 Piezoelektrik Kompozitler

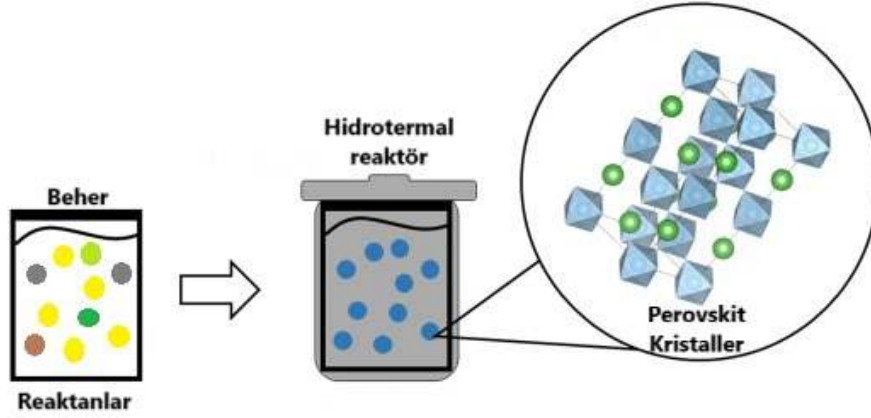
Piezoelektrik kompozitler, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine veya tam tersine dönüştürebilen çok bileşenli malzemelerdir. Bu kompozitler genellikle piezoelektrik seramikler veya polimerler gibi aktif bir fazın, pasif veya destekleyici bir matris içerisinde dağıtılmasıyla oluşturulmaktadır (Kabakov vd. 2025). Bu yapılar sayesinde, piezoelektrik kompozitler seramiklerin yüksek piezoelektrik katsayısı ile polimerlerin esnekliği ve düşük yoğunluğunu bir araya getirerek çok yönlü mekanik, elektriksel ve termal özellikler sunmaktadır.

Piezoelektrik kompozitler, temel olarak seramik-polimer ve çok fazlı yapılar olmak üzere çeşitli türlere ayrılmaktadır. Seramik-polimer kompozitler, piezoelektrik seramiklerin (örneğin kurşun zirkonat titanat, PZT veya baryum titanat, BaTiO₃) polimer bir matris içinde dağıtılmasıyla oluşturulur. Bu tür kompozitler, geleneksel piezoelektrik seramiklere kıyasla daha hafif, esnek ve işlenebilir olup biyomedikal sensörler ve akustik cihazlar gibi uygulamalar için uygundur (Ende 2012). Çok fazlı piezoelektrik kompozitler ise genellikle birden fazla aktif bileşeni bir araya getirerek piezoelektrik, manyetostriktif veya ferromanyetik özellikleri aynı anda taşıyabilir. Örneğin, manyetostriktif malzemelerle birleştirilen piezoelektrik kompozitler, sensör ve aktüatörlerde daha yüksek hassasiyet ve tepki süresi sağlayabilir (Ramadurai ve Kannan 2015).

Piezoelektrik kompozitlerin en büyük avantajlarından biri, yüksek mekanik dayanıklılık ile esnekliğin bir araya getirilmesidir. Geleneksel piezoelektrik seramikler oldukça kırılgandır ve yüksek mekanik gerilim altında çatlama eğilimindedir. Ancak, polimer matris içinde dağıtılmış seramik partikülleri bu sorunu ortadan kaldırarak malzemenin dayanımını artırır (Khanbareh vd. 2019).

2.5 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, kontrollü sıcaklık ve basınç altında kimyasal çözeltiler ile reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayarak yüksek saflıkta ve iyi kristallenmiş tozların üretildiği bir tekniktir. Bu yöntem, özellikle seramik, piezoelektrik ve manyetik malzemelerin sentezi için kullanılır. Geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda çalışmasına rağmen yüksek kristal saflığı ve istenilen morfolojiye sahip nanopartiküller üretilmektedir. Hidrotermal sentez, çözücü içinde iyonların homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak istenilen fazların kontrollü bir şekilde oluşmasını mümkün kılar. Aynı zamanda, farklı çözücüler, pH değerleri ve sıcaklık koşulları kullanılarak partikül boyutu ve morfolojisi ayarlanabilir. Bu sayede, piezoelektrik ve dielektrik özelliklere sahip seramik nanopartiküllerin kontrollü sentezi gerçekleştirilebilir (Trelcat vd. 2011).



Şekil 2.15 Hidrotermal yöntemin şematik gösterimi.

Hidrotermal sentez süreci çözelti hazırlanması ile başlar. Metal oksitler, metal tuzları veya organik metal bileşikleri uygun bir çözücü içinde çözülerek homojen bir çözelti elde edilir. Bu aşamada pH, iyonik çözünürlük ve reaktiflerin reaksiyon hızını belirleyen kritik bir parametredir. Piezoelektrik seramiklerin hidrotermal sentezinde yaygın olarak bismut nitrat, sodyum hidroksit, tetrabutyl titanat ve baryum nitrat gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Çözelti içindeki iyonların homojen dağılımı sağlandıktan sonra, bu çözelti paslanmaz çelikten yapılmış, içi teflon kaplı bir otoklav reaktörüne aktarılır. Otoklav, belirli sıcaklık ve basınç koşullarını koruyarak çözelti içindeki iyonların kontrollü bir şekilde çökmesini ve kristalleşmesini sağlar. Genellikle hidrotermal reaksiyonlar 100 ile 250°C sıcaklık aralığında ve 10 ile 30 MPa basınç altında gerçekleştirilir. Reaksiyon süresi malzemenin bileşimine bağlı olarak 6 ila 24 saat arasında değişebilir. Bu süre morfoloji değişiminin gözlemlenmesi için 72 saat ve üzerine çıkabilmektedir.

Hidrotermal reaksiyon sırasında kristalleşme süreci kontrollü bir şekilde gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda partiküller daha büyük olurken, düşük sıcaklıklarda küçük boyutlu nanopartiküller elde edilir. Kristalleşme süreci sırasında çözeltide bulunan iyonlar malzemenin yüzeyine adsorbe olarak belirli bir kristal yapı oluşturur. Kristal büyümesi, sıcaklık, pH ve çözeltideki iyonların konsantrasyonuna bağlı olarak farklı morfolojilerde gerçekleşebilir. Kristal büyümesi sırasında, çözelti içinde bulunan iyonlar malzemenin yüzeyine adsorbe olarak düzenli bir şekilde katmanlaşır ve belirli bir büyüme yönü oluşur. Bu süreç, nano boyuttaki malzemelerin sentezinde büyük önem taşır çünkü

partikül büyüklüğünü ve morfolojisini kontrol edebilme imkanı sunar. Çözelti içindeki NaOH veya KOH gibi mineralize edici ajanlar, kristalleşme sürecini yönlendirerek partiküllerin homojenliğini artırabilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çökelti filtrelenerek ayrılır ve distile su ile birkaç kez yıkanarak kalan iyonik safsızlıklar giderilir. Saflaştırma işlemi, malzemenin dielektrik ve piezoelektrik performansını artırmak için kritik bir adımdır (Ma vd. 2006).

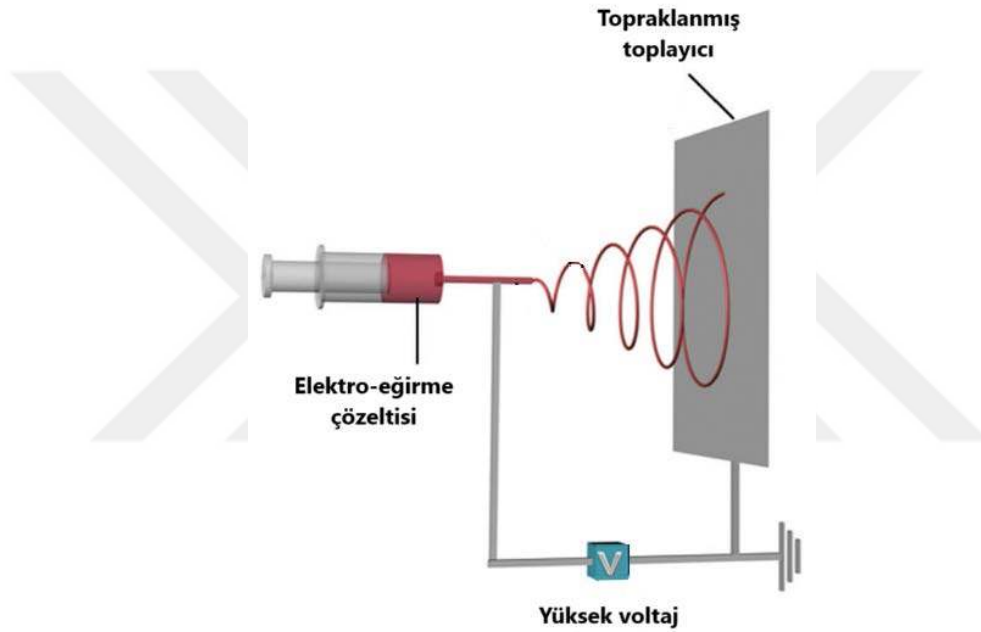
Elde edilen tozların morfolojik özellikleri sentez parametrelerine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen piezoelektrik nanopartiküller genellikle kübik, küresel veya iğnemsî morfolojilere sahip olabilir. Partikül boyutları genellikle 15 ile 200 nm arasında değişmekte olup, reaksiyon süresi uzatıldığında daha büyük kristaller oluşmaktadır. Hidrotermal sentezle üretilen malzemeler, geleneksel seramik üretim yöntemlerine kıyasla daha iyi faz saflığına sahiptir. Ayrıca, bu yöntemle üretilen malzemelerin daha düşük sinterleme sıcaklıklarında yoğunlaştırılabilmesi mümkün olduğu için üretim süreçleri daha enerji verimli hale gelir (Liu vd. 2009).

Hidrotermal yöntemin birçok avantajı bulunmaktadır. Öncelikle, yüksek saflıkta ve kristal yapısı iyi tanımlanmış nanopartiküllerin üretimini mümkün kılar. Geleneksel sinterleme ve çökeltme yöntemlerine kıyasla, düşük sıcaklıkta gerçekleşerek çevresel etkileri en aza indirir. Ayrıca, partikül boyutu ve morfolojisi kolaylıkla kontrol edilebilir, bu da özellikle ileri teknoloji uygulamalarında büyük bir avantaj sağlar. Bununla birlikte, hidrotermal sentezin bazı dezavantajları da vardır. Uzun reaksiyon süreleri üretim hızını sınırlar ve yüksek basınçlı otoklav sistemlerinin kullanımı maliyeti arttırır. Ayrıca, reaksiyon sonrası yıkama ve saflaştırma süreçleri uzun zaman alarak, üretim verimliliğini düşürmektedir (Trelcat vd. 2011).

Hidrotermal yöntem, nanomalzemelerin üretiminde büyük avantajlar sunan bir teknik olup, özellikle piezoelektrik, manyetik ve optoelektronik malzemelerin sentezinde tercih edilmektedir. Kontrollü sıcaklık, basınç ve pH değerleri sayesinde istenilen kristal fazlarının oluşmasını sağlar ve yüksek saflıkta nanopartiküllerin üretimini mümkün kılmaktadır. Bu yöntemin sağladığı üstün özellikler, onu modern malzeme bilimi ve nanoteknoloji uygulamalarında vazgeçilmez bir üretim yöntemi haline getirmektedir (Nesterović vd. 2021).

2.6 Elektro-eğirme Yöntemi

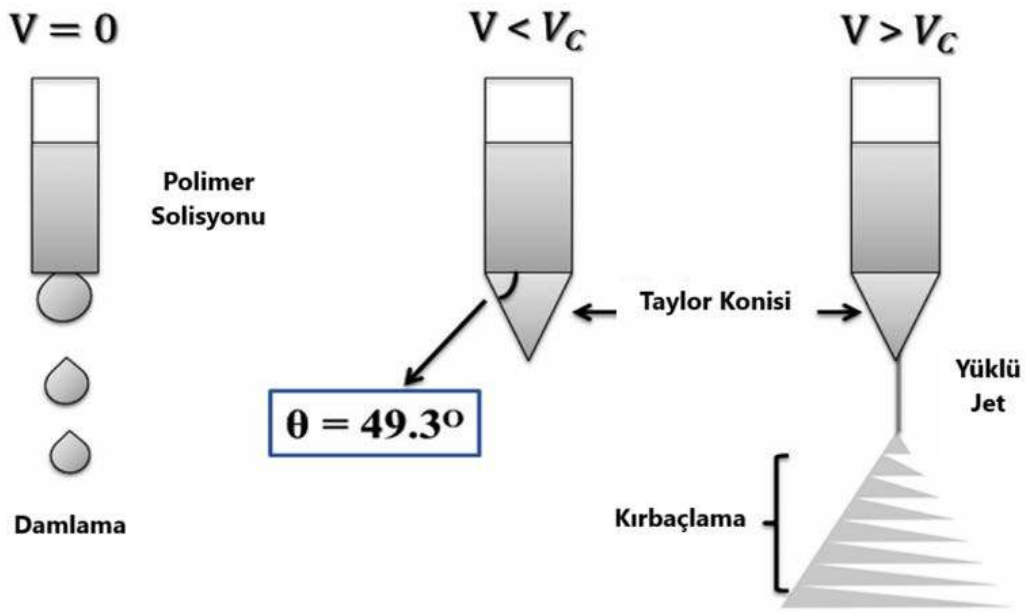
Elektro-eğirme, yüksek voltaj kullanılarak polimer çözeltilerinin veya eriyiklerinin ince liflere dönüştürülmesini sağlayan bir üretim yöntemidir. Bu teknik, nano ölçekte lif üretimi yapabilmesi, basit uygulanabilirliği ve geniş malzeme uyumluluğu sayesinde büyük ilgi görmektedir. Elektro-eğirme süreci, polimer çözeltisinin elektrik alan etkisiyle incelerek uzaması ve çözücü buharlaşması sonucu katı liflerin oluşması prensibine dayanır (Zhang ve Yu 2016).



Şekil 2.16 Elektro-eğirme düzeneği şematik gösterimi.

Elektro-eğirme süreci genellikle dört temel aşamadan oluşur: polimer çözeltisinin hazırlanması, elektro-eğirme sisteminin kurulumu, lif oluşumu ve liflerin toplanması. İlk olarak, polimer uygun bir çözücü içinde çözülerek viskozitesi, yüzey gerilimi ve elektriksel iletkenliği kontrollü bir çözeltisi hazırlanır. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, viskoziteyi doğrudan etkileyerek lif morfolojisini belirler. Örneğin, düşük viskoziteli çözeltiler düzensiz lifler oluştururken, aşırı yüksek viskoziteli çözeltiler ise liflerin incelmesini zorlaştırır (Yan ve Gevelber 2010).

Hazırlanan çözelti, elektro-eğirme cihazındaki metal bir iğneye veya enjektöre yerleştirilir. Yüksek voltaj uygulandığında, polimer çözeltisi elektrik alan etkisiyle yüzey gerilimini aşarak "Taylor konisi" adı verilen bir yapı oluşturur. Elektrik alan yeterince güçlü olduğunda, koninin ucundan bir jet fırlayarak lif oluşumu başlar. Elektrik alanın şiddeti, çözelti akış hızı ve toplayıcı yüzey tipi gibi parametreler, üretilen liflerin çapını ve morfolojisini doğrudan etkiler (Forward vd. 2013).



Şekil 2.17 Taylor konisi oluşumu (V_c : Kritik voltaj değeri) (Al-Hazeem 2018).

Lif oluşumu sırasında, elektriksel kuvvetler polimer jetini çekerek inceltirken, çözücünün buharlaşmasıyla katı lifler oluşur. Liflerin çapı genellikle 50 nm ile birkaç mikrometre arasında değişebilir ve bu, polimer konsantrasyonu, voltaj seviyesi ve iğne-toplayıcı mesafesi gibi faktörlere bağlıdır. Daha yüksek voltajlar ve düşük polimer konsantrasyonları, daha ince lifler oluştururken, düşük voltaj ve yüksek viskozite daha kalın liflerin oluşmasına yol açabilir (Ahmed ve Xu 2020).

Elektro-eğirme işlemi tamamlandığında, üretilen lifler bir toplayıcı yüzeyde birikir. Toplayıcı, düz bir plaka, döner bir tambur veya özel olarak tasarlanmış bir ızgara olabilir. Döner toplayıcılar, liflerin yönelimini kontrol ederek hizalanmış lifler üretilmesine olanak tanırken, düz toplayıcılar genellikle rastgele yönelimli lif matları oluşturur.

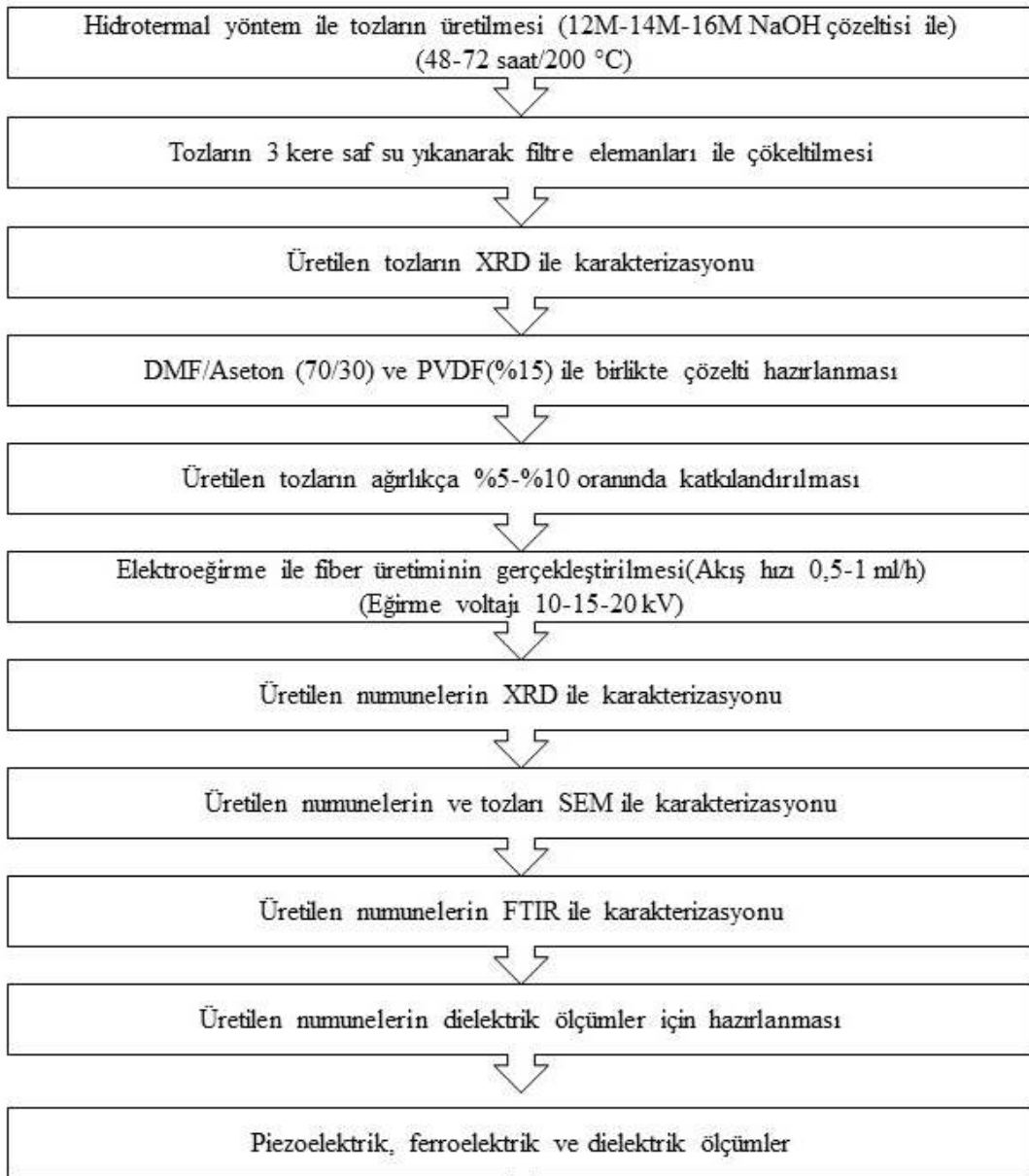
Ayrıca, çift eksenli veya koaksiyel iğneler kullanılarak çekirdek-kabuk yapılı lifler üretilir. Bu teknik, ilaç salınımı, biyomedikal kaplamalar ve çok fonksiyonlu nanokompozitler gibi özel uygulamalar için önemlidir (Yan vd. 2015).

Elektro-eğirme süreci, esnekliği sayesinde çok çeşitli malzemelerle uygulanabilmektedir. Doğal ve sentetik polimerler, seramikler ve metal nanopartiküller içeren çözeltiler elektro-eğirme ile işlenebilir. Bu yöntem, biyomedikal doku iskeleleri, sensörler, filtreler, iletken lifler ve enerji depolama sistemlerinde kullanılan nanoliflerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, elektro-eğrilmiş liflerin yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği, bu malzemelerin kataliz, ilaç salınımı ve çevresel uygulamalarda kullanımını teşvik etmektedir (Doshi ve Reneker 1993).

Elektro-eğirme, kontrollü parametreler ile nano ve mikro ölçekte liflerin üretimini sağlayan güçlü bir tekniktir. Elektrik alan, çözelti özellikleri ve işleme koşulları gibi faktörlerin dikkatli optimizasyonu ile farklı malzeme sistemlerinde çeşitli uygulamalara yönelik özel lifler üretmek mümkündür. Gelişen teknoloji ile birlikte elektro-eğirme süreci daha ölçeklenebilir hale gelmekte ve sanayi uygulamalarında giderek daha fazla yer bulmaktadır (Ahmadi ve Rodrigue 2024).

3. MATERYAL ve METOT

Bu çalışmada kullanılacak kurşunsuz piezoelektrik parçacıkların üretiminde hidrotermal yöntem ile piezoseramik toz üretimi gerçekleştirildi. Piezoelektrik parçacık olarak katkısız $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,06\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) ve %1 mol B^{+3} katkılı (BNT-BT+%1mol B) kristalleri ağırlıkça %5 ve %10 oranlarda PVDF polimerine katkı olarak kullanıldı. Şekil 3.1’ de deneysel çalışmalar için hazırlanmış akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.1 Deneysel akış şeması

3.1 Piezoseramik Tozların Üretimi

BNT ile ilgili yapılan çalışmalarda, mineralleştirici konsantrasyonunun BNT nanopartiküllerinin yapısı ve morfolojisi üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğu görülmüştür (Ghasemian vd. 2017a). Bunun yanı sıra, saf perovskit fazlı BNT nanoliflerinin sentezi için 48 saatlik hidrotermal süre ve 200°C sıcaklık koşullarının en uygun parametreler olduğu belirlenmiştir (Lu vd. 2013). Bu çalışmada da benzer şekilde, hidrotermal reaksiyon sıcaklığı 200°C olarak seçilmiş ve reaksiyon süresi morfolojide olabilecek değişiklikleri gözlemleyebilmek için 48 ve 72 saat olarak belirlenmiştir. Üretim süreci kapsamında, 0,94(Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃)-0,06BaTiO₃ (BNT-BT) tozları iki farklı formda, katkısız BNT-BT ve %1 mol Bor (B⁺³) içeren BNT-BT+ %1 mol B⁺³ şeklinde hazırlanmıştır. Üretimde sodyum kaynağı olarak 12,14,16 molar NaOH kullanılırken, diğer bileşenler için tuzlar, hidroksitler ve oksitler tercih edilmiştir.



Resim 3.1 Etüv içinde dönerek hidrotermal reaktör ile kullanılabilen sistem

Hidrotermal yöntemin uygulanmasında, başlangıç hammaddeleri olarak BiCl₃ (%98, Abcr), NaOH (%97, AFG Bioscience), Ba(OH)₂ (%95, Abcr), TiO₂ (%99,7, TCI) ve B₂O₃

(%99,98, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Katkı oranının belirlenmesi aşamasında, önceki çalışmalarda ticari B_2O_3 kullanılarak yapılan deneyler dikkate alınmış ve en yüksek piezoelektrik özelliklerin %1 mol B^{+3} katkısıyla elde edildiği gözlemlenmiştir (Ozgul ve Kucuk 2016). Üretim sürecinde, yüksek saflıktaki başlangıç bileşenleri stokiometrik oranlarda tartılmış ve önceden hazırlanmış 12, 14, 16 M NaOH çözeltisine ilave edilmiştir. Çözeltinin hazırlanma aşamasında, 0,1 M B_2O_3 , 0,1 M $BiCl_3$, 0,1 M $Ba(OH)_2$ ve 0,2 M TiO_2 stokiometrik olarak 80 mL hacmindeki NaOH çözeltisine eklenmiştir. Hidrotermal reaktörün kapasitesi 100 mL olup, piezoseramik toz üretimi için uygulanan reçeteler Çizelge 3.1-3.6’da verilmiştir. Hazırlanan NaOH çözeltileri ile birlikte başlangıç malzemeleri 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra teflon hazneye alınıp hidrotermal reaktöre yerleştirildi. Hidrotermal reaktör döner mekanizmaya sahip etüve bağlandıktan sonra 200°C’de 48 ve 72 saat süreyle reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandı. Bu işlem ayrı ayrı her reçeteye uygulanarak 12 farklı toz üretimi gerçekleştirildi.

Çizelge 3.1 Hidrotermal yöntem ve 12 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT toz reçetesi

Hammadde	Kompozisyon	Mol/Molarite	Mol Ağ. (g/mol)	100 mL	80 mL Nihai Ağ. (g)
$BiCl_3$	0,94	0,1	315,34	2,9642	2,37136
NaOH		12	39,997	47,9964	38,3971
TiO_2	1	0,2	79,866	1,5973	1,27784
$Ba(OH)_2$	0,06	0,1	171,344	0,1028	0,08224

Çizelge 3.2 Hidrotermal yöntem ve 14 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT toz reçetesi

Hammadde	Kompozisyon	Mol/Molarite	Mol Ağ. (g/mol)	100 mL	80 mL Nihai Ağ. (g)
$BiCl_3$	0,94	0,1	315,34	2,9642	2,37136
NaOH		14	39,997	55,9958	44,7966
TiO_2	1	0,2	79,866	1,5973	1,27784
$Ba(OH)_2$	0,06	0,1	171,344	0,1028	0,08224

Çizelge 3.3 Hidrotermal yöntem ve 16 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT toz reçetesi

Hammadde	Kompozisyon	Mol/Molarite	Mol Ağ. (g/mol)	100 mL	65 mL Nihai Ağ. (g)
BiCl ₃	0,94	0,1	315,34	2,9642	1,9267
NaOH		16	39,997	63,9952	41,5969
TiO ₂	1	0,2	79,866	1,5973	1,0383
Ba(OH) ₂	0,06	0,1	171,344	0,1028	0,0668

Çizelge 3.4 Hidrotermal yöntem ve 12 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT+ %1 mol B⁺³ toz reçetesi

Hammadde	Kompozisyon	Mol/Molarite	Mol Ağ. (g/mol)	100 mL	80 mL Nihai Ağ. (g)
BiCl ₃	0,94	0,1	315,34	2,9642	2,37136
NaOH		12	39,997	47,9964	38,3971
TiO ₂	1	0,2	79,866	1,5973	1,27784
Ba(OH) ₂	0,06	0,1	171,344	0,1028	0,08224
B ₂ O ₃	0,005	0,1	69,62	0,0035	0,0028

Çizelge 3.5 Hidrotermal yöntem ve 14 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT+ %1 mol B⁺³ toz reçetesi

Hammadde	Kompozisyon	Mol/Molarite	Mol Ağ. (g/mol)	100 mL	80 mL Nihai Ağ. (g)
BiCl ₃	0,94	0,1	315,34	2,9642	2,37136
NaOH		14	39,997	47,9964	44,7966
TiO ₂	1	0,2	79,866	1,5973	1,27784
Ba(OH) ₂	0,06	0,1	171,344	0,1028	0,08224
B ₂ O ₃	0,005	0,1	69,62	0,0035	0,0028

Çizelge 3.6 Hidrotermal yöntem ve 16 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT+ %1 mol B⁺³ toz reçetesi

Hammadde	Kompozisyon	Mol/Molarite	Mol Ağ. (g/mol)	100 mL	65 mL Nihai Ağ. (g)
BiCl ₃	0,94	0,1	315,34	2,9642	1,9267
NaOH		16	39,997	47,9964	41,5969
TiO ₂	1	0,2	79,866	1,5973	1,0383
Ba(OH) ₂	0,06	0,1	171,344	0,1028	0,0668
B ₂ O ₃	0,005	0,1	69,62	0,0035	0,0023

3.2 Piezosermaik Tozların Yıkınması ve Filtre Elemanları ile Çökeltilmesi

Hidrotermal reaksiyon süresi sona erdiğinde ve etüv oda sıcaklığına düştüğünde, çözelti reaktörden çıkartıldı ve filter-lab marka, 1244 model, 125 mm düz disk şekilli, 2-4 μm aralığında gözeneklere sahip kantitatif filtre kağıtlarıyla (mavi band-çok yavaş) filtrasyon işlemi gerçekleştirildi. NaOH çözeltisinin tamamen uzaklaşmasını sağlamak ve tozları çökelti oluşturacak şekilde çözeltiden ayırmak amacıyla filtreleme işlemi yapıldı ve sonrasında tozlar manyetik karıştırıcıda saf su ile üç sefer yıkanıp, her yıkamanın ardından tekrar filtre edildi.

3.3 X-ışınları Kırınımı (XRD) Analizi

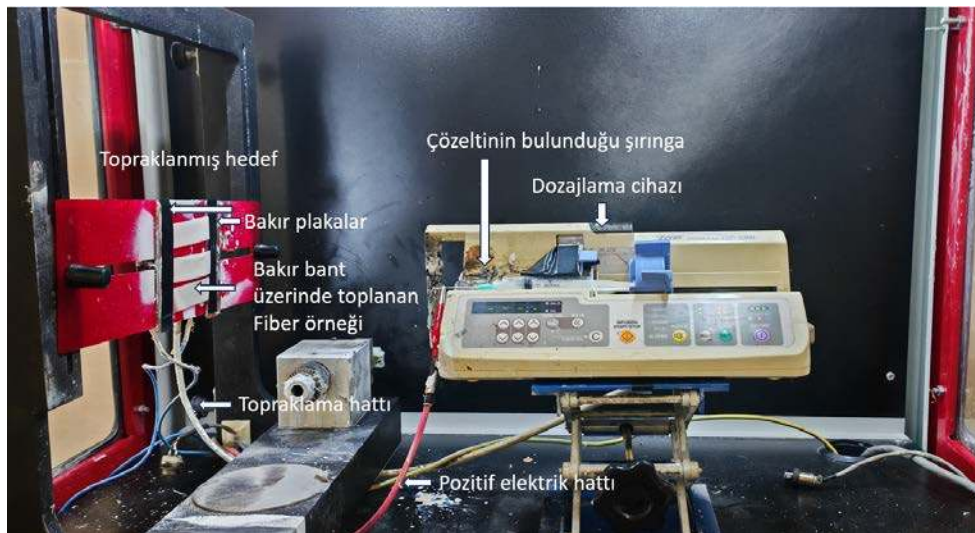
Üretilen piezoseramik tozlara ve elektro-eğirme sonucu elde edilen numunelere XRD analizi yapılarak faz oluşumları ve yapılan katkıların fiber yapısına etkileri incelenmiştir. Analizler, Cu-K α radyasyonu kullanılan BRUKER-D8 ADVANCE XRD cihazında, 40 kV voltaj, 30 mA akım şartlarında ve $2\theta=20-70^\circ$ aralığında, $2^\circ/\text{dk.}$ tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.2 Bruker-D8 Advance XRD cihazı.

3.4 Elektro-eğirme ile Fiber (Lif) Üretimi

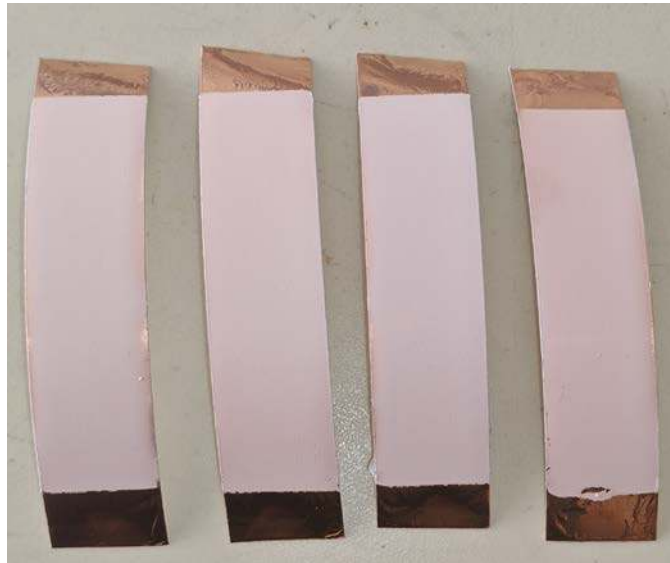
Sadece PVDF ile yapılan çalışmalarda, yalnızca PVDF kullanılarak gerçekleştirilen elektro-eğirme süreçlerinde polimer konsantrasyonunun %15'in altına düşmesi durumunda boncuklu liflerin oluştuğu rapor edilmiştir. Bunun temel sebebi, düşük polimer konsantrasyonunun elektro-eğirme sırasında yeterli viskozite sağlayamaması ve çözeltinin yüzey geriliminin artarak düzensiz jet oluşumuna yol açmasıdır. Ayrıca, çözücü bileşimi de lif morfolojisini doğrudan etkileyen kritik bir parametredir. Özellikle DMF/aseton oranındaki artış, çözücülerin buharlaşma hızlarındaki farklılık nedeniyle nano liflerin çaplarında değişikliklere ve boncuklu yapıların oluşumuna neden olmaktadır. Bu etki, asetonun DMF'den çok daha yüksek bir buharlaşma basıncına sahip olmasıyla açıklanabilir. 1 atm ve 20°C'de, asetonun buhar basıncı $2,4 \times 10^4$ Pa iken, DMF'nin buhar basıncı yalnızca $0,03 \times 10^4$ Pa'dır. Bu nedenle, çözelti içindeki DMF/aseton oranının artırılması yani aseton miktarının azaltılması, çözelti buhar basıncının düşmesine neden olur. Bunun sonucunda, polimer ve çözücü arasındaki etkileşimler artarak çözücünün buharlaşmasını sınırlandırır ve polimerin elektro-eğirme sırasında yeterince gerilmesini engeller. Bu durum, morfolojik kusurlara ve eksik çözücü buharlaşmasına sahip nanoliflerin oluşmasına yol açmaktadır. Bunun yanı sıra, asetonun PVDF için çözücü olmaması nedeniyle, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi azaltarak hidrodinamik yarıçapı küçülmekte, bu da polimer çözeltisinin viskozitesini düşürerek boncuk oluşumunu artırmaktadır.



Resim 3.3 Elektro-eğirme düzeneği

Elektro-eğirme sürecinde, fiber morfolojisinin çözelti akış hızı ile de değişebileceği gözlemlenmiştir. Akış hızı, polimer jetinin gerilmesi ve çözücünün buharlaşma süreci üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Düşük akış hızlarında, çözücü daha kontrollü bir şekilde buharlaşarak daha düzgün lifler oluşurken, yüksek akış hızlarında çözeltinin fazla beslenmesi nedeniyle eksik çözücü buharlaşması ve düzensiz lif yapıları gözlemlenmektedir. Ayrıca, elektro-eğirme sürecinde kullanılan voltaj da liflerin morfolojisini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Literatürde yalnızca PVDF kullanılarak yapılan çalışmalarda, 15 kV voltaj altında boncuklu nanoliflerin oluştuğu rapor edilmiştir. Ancak voltajın 20 kV seviyesine çıkarılmasıyla boncuklu yapının azaldığı ve daha düzgün liflerin üretildiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, düşük voltaj seviyelerinin, polimer jetine yeterli gerdirme kuvvetini sağlayamadığını göstermektedir. Yetersiz gerdirme kuvvetleri nedeniyle, polimer jetleri düzgün bir şekilde inceltilemeyerek istenmeyen morfolojik kusurların oluşmasına neden olmaktadır (Cozza vd. 2013).

Bu bulgular ışığında, elektro-eğirme sürecinde 10, 15 ve 20 kV olmak üzere farklı voltaj seviyeleri belirlendi ve çözelti akış hızları 0,5 ve 1 mL/h olarak ayarlandı. Elektro-eğirme işlemi öncesinde hazırlanan çözeltilerde, polimer konsantrasyonu sabit tutuldu, solvent olarak DMF/aseton oranı 70/30 olarak belirlendi. Ayrıca, başlangıç polimeri PVDF'nin konsantrasyonu ağırlıkça %15 olarak sabitlendi ve bu şekilde elektro-eğirme sürecinde homojen ve kusursuz liflerin elde edilmesi sağlandı.



Resim 3.4 Temsili numune görseli.

3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Üretilen piezoseramik tozların ve katkılı, katkısız fiberlerin mikroyapı özelliklerini belirlemek için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi yapıldı. Morfoloji analizi, LEO marka ve 1430VP model bir SEM cihazında gerçekleştirildi. Analizden önce, numunelerin incelenecek yüzeyleri altın (Au) ile kaplandı.



Resim 3.5 LEO 1430VP taramalı elektron mikroskobu

3.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Üretilen katkılı ve katkısız fiberlerin, PVDF polimerinde piezoelektrik özellik gösteren β fazının yüzde miktarının hesaplanabilmesi için Perkin Elmer marka L1600401 model cihazı ile Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi yapıldı.



Resim 3.6 Perkin Elmer L1600401 FTIR cihazı.

3.7 Elektriksel Ölçümler

Bu çalışmada, elektroegirme yöntemiyle BNT-BT piezoseramik parçacık katkılı ve/veya katkısız olarak üretilen PVDF (poliviniliden florür) fiber kompozit örneklerin elektriksel özellikleri, kapasitans ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) ölçümleri ile karakterize edildi. Ölçümler, Novotherm marka HT-1200 model cihaz kullanılarak, 1 Hz ile 1 MHz ($1-10^6$ Hz) frekans aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi.



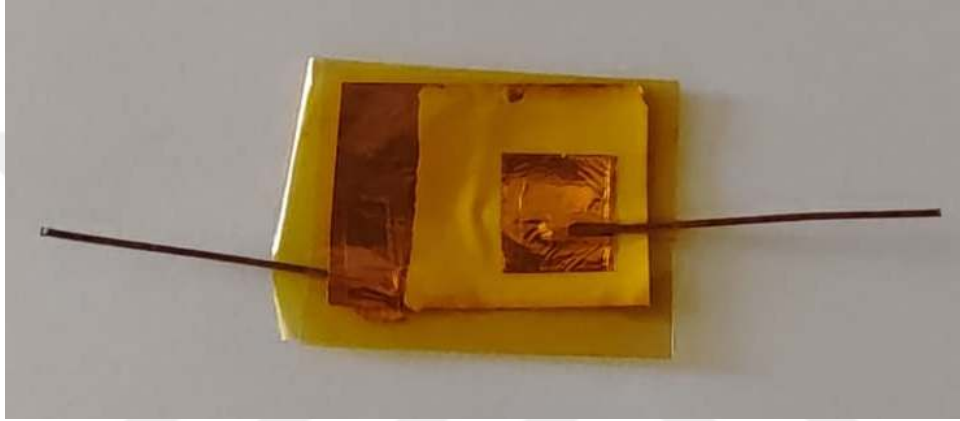
Resim 3.7 Novotherm HT-1200 dielektrik spektrometre cihazı.

Öncelikle, bakır bant üzerinde üretilen fiber kompozit örneklerin karşı yüzeylerine de yine Resim 3.8’de gösterildiği gibi bakır bant ile 1 cm^2 alan olacak şekilde elektrotlama işlemi yapıldı. Sonrasında üretilen örneklerin elektrostatik olarak dış ortamdan etkilenmesini önlemek amacıyla kapton bant ile izole edilmeleri sağlandı. Hazırlanan örneklerde öncelikle kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerleri ölçüldü. Ölçülen kapasitans değerleri ve numunelerin geometrik parametreleri kullanılarak dielektrik sabiti (ϵ_r) denklem (3.1) ile hesaplandı.

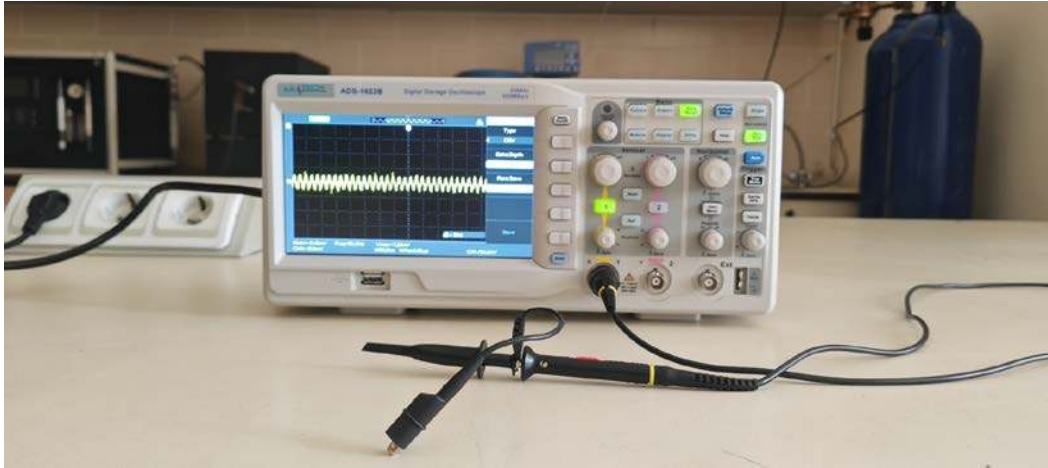
$$\epsilon_r = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times A} \quad (3.1)$$

Hesaplamalarda kullanılan formülde, kapasitans değeri (C), elektrotlar arasındaki fiber tabakasının kalınlığı (d), ve elektrot yüzey alanı (A) dikkate alınmıştır. Ayrıca, hesaplamalarda fiziksel bir sabit olan boşluk dielektrik sabiti ($\epsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$) de

kullanılmıştır. Üretilen fiber yapıları numunelerde kalınlık (d) ölçümünde HT 300-Pro kaplama kalınlığı ölçme cihazı, her ölçümde kalibre edilerek kullanılmıştır. Yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r), uygulanan elektrik alan altında malzemenin elektrik yüklerini ne ölçüde depolayabildiğini ifade eden kapasite ölçütü bir parametre olması bakımından oldukça önemlidir. Dielektrik kayıp ($\tan \delta$) değerlerinin düşük olması ise özellikle yüksek frekans uygulamalarında dielektrik malzemelerin kullanılabilirliği bakımından kritik bir öneme sahiptir.



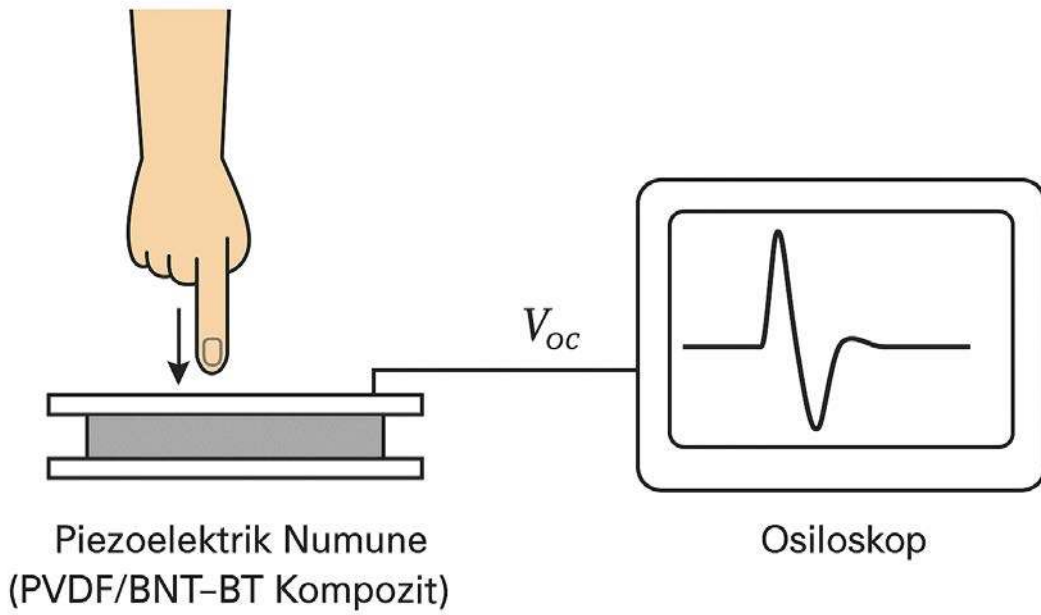
Resim 3.8 Temsili numune görseli



Resim 3.8 AA-Tech ADS 1022B osiloskop

Başlıca dielektrik özellik ölçümlerine ek olarak, fiber kompozit örneklerin piezoelektrik davranışını gözlemlemek amacıyla, mekanik uyarım altında elde edilen çıkış sinyalleri (AA-Tech marka ADS 1022B model) bir osiloskop yardımıyla kaydedildi. Bu

ölçümlerde, açık devre gerilimi (V_{oc}) çıkışları incelendi ve zaman-frekans analizleri ile tepe-tepe (peak-to-peak) gerilim değerleri belirlendi. Ölçülen sinyalin genliği, PVDF fiberlerin uygulanan mekanik strese karşı verdiği elektriksel yanıt hakkında bilgi sunmakta ve piezoelektrik etkinliğin bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Literatürde yine polimer matrisli esnek piezokompozit malzemeler üzerine yapılan farklı bazı çalışmalarda benzer ölçümlere dayalı sonuçlar rapor edilmiştir (Zeyrek Ongun vd. 2020).



Şekil 3.2 Anlık bası ile elektriksel ölçüm

Yapılan bu çok yönlü elektriksel karakterizasyon sayesinde, bor içeren ve içermeyen BNT-BT tabanlı perovskit kristal yapılı piezoseramik katkı ve/veya katkısız PVDF polimer fiber kompozit örneklerin frekansa bağlı dielektrik davranışları ve piezoelektrik tepkileri analiz edilmiş ve malzemenin sensör, enerji depolama ve dielektrik bileşenlerdeki potansiyel uygulama alanları hakkında değerlendirmeler yapılmıştır.

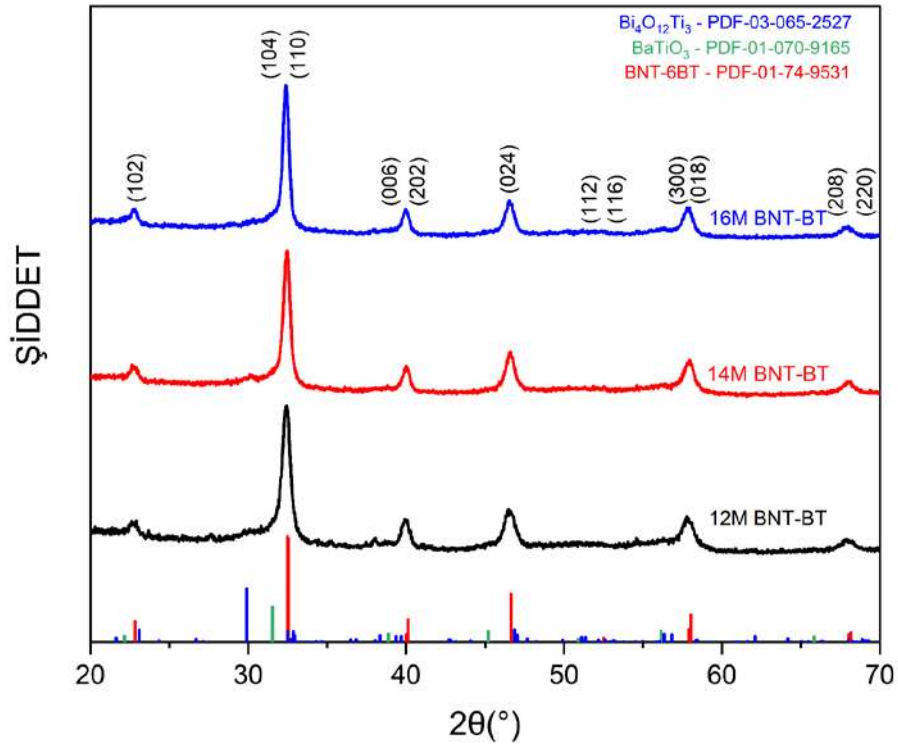
4. BULGULAR

4.1 Piezoseramik Toz Numunelerinin XRD Analiz Sonuçları

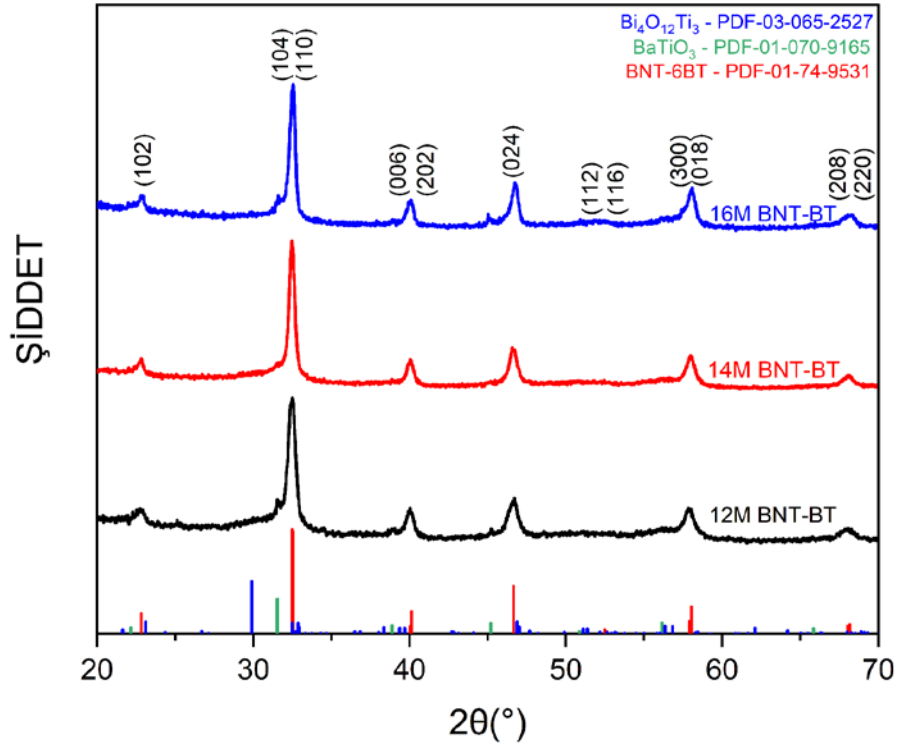
Bu çalışmada, hidrotermal yöntem kullanılarak farklı NaOH konsantrasyonlarında (12 M, 14 M ve 16 M) ve 48-72 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen BNT-BT ve BNT-BT + %1 mol B⁺³ katkılı tozların kristal yapıları X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi ile incelendi. XRD analizleri, sentezlenen numunelerin faz yapıları, kristal büyüklükleri ve olası ikinci faz oluşumlarını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirildi.

Elde edilen XRD desenleri, hidrotermal reaksiyon süresinin ve NaOH molaritesinin kristal yapıya etkisini belirlemek için karşılaştırıldı. Sonuçlar, farklı baz konsantrasyonlarının kristal yapı üzerindeki etkisini ortaya koymakta ve optimum sentez koşullarının belirlenmesine katkı sağlamaktadır. Ayrıca belirli sürelerde oluşan kristal yapıların saflığı ve faz geçişleri hakkında önemli bilgiler sunmaktadır ve %1 mol B⁺³ katkısının BNT-BT seramiklerine etkisi incelenmiş ve bu katkının kristal yapı üzerindeki rolü değerlendirilmiştir. XRD analizlerinden elde edilen bulgular, hidrotermal sentez sürecinin optimizasyonu ve malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi açısından önemli veriler sağlamaktadır.

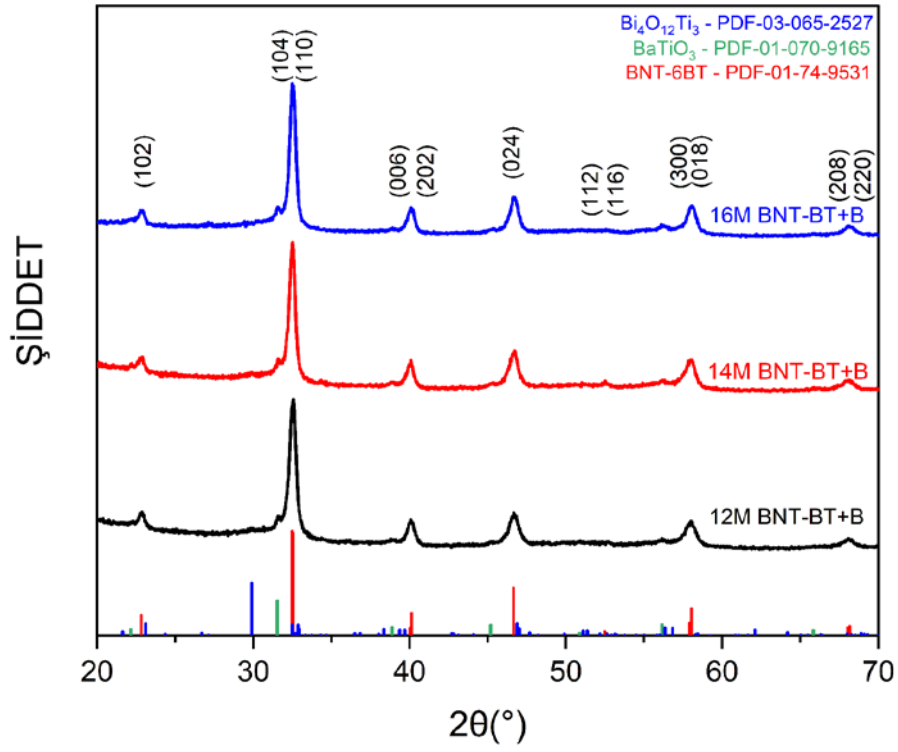
Üretilen 12 farklı toz numunesinin XRD analizleri Şekil 4.1,2,3,4’de verilmiştir. Şekil 4.1’de 12,14 ve 16 Molar NaOH çözeltisiyle 48 saat reaksiyon süresinde sentezlenen BNT-BT tozların analiz sonuçları bulunurken, Şekil 4.2’de reaksiyon süresi 72 saate çıkarılarak elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır. Şekil 4.3’ de ise yine 12,14,16 M NaOH çözeltisiyle üretilen BNT-BT + %1 mol B⁺³ tozunun 48 saat reaksiyon süresi sonundaki sonuçları bulunmaktadır. Benzer şekilde reaksiyon süresi 72 saate çıkartılarak sonuçları Şekil 4.4’de verilmektedir.



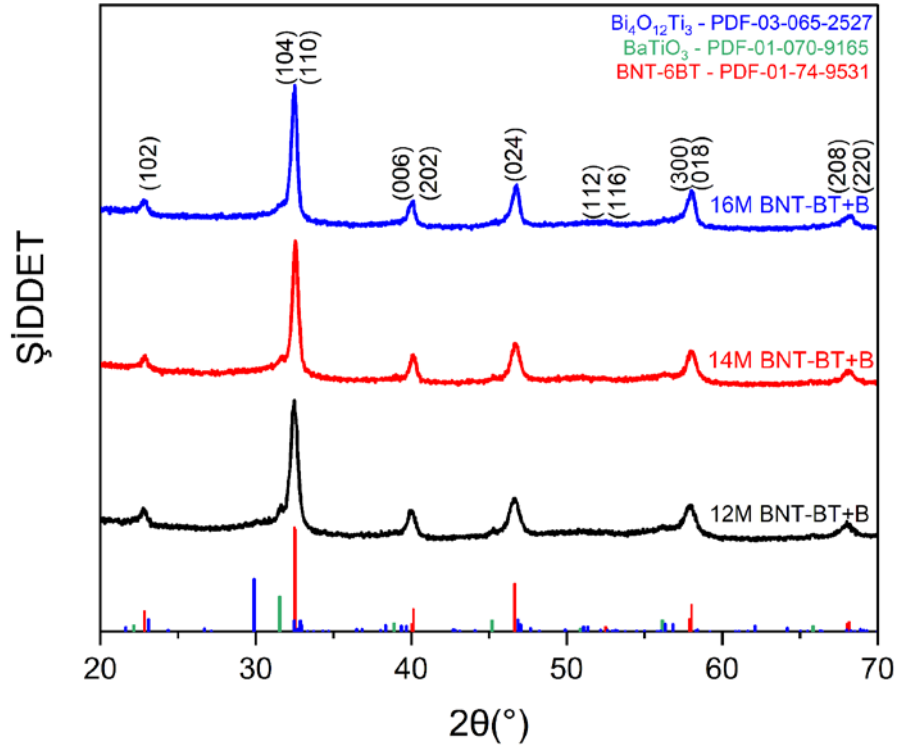
Şekil 4.1 Hidrotermal yöntem ile 12,14,16 M NaOH çözeltisi ile 48 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT tozunun XRD analiz sonucu.



Şekil 4.2 Hidrotermal yöntem ile 12,14,16 M NaOH çözeltisi ile 72 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT tozunun XRD analiz sonucu.



Şekil 4.3 Hidrotermal yöntem ile 12,14,16 M NaOH çözeltisi ile 48 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT+%1 mol B⁺³ tozunun XRD analiz sonucu.



Şekil 4.4 Hidrotermal yöntem ile 12,14,16 M NaOH çözeltisi ile 72 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT+%1 mol B⁺³ tozunun XRD analiz sonucu.

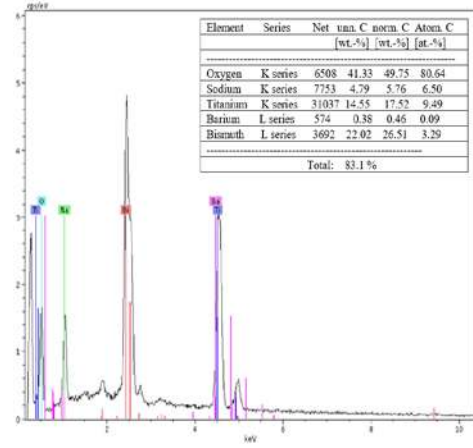
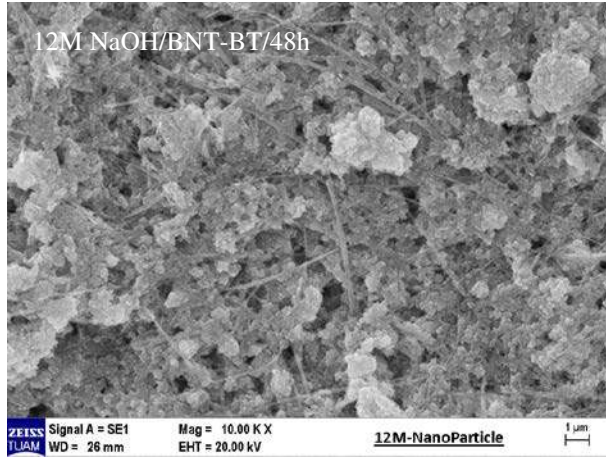
XRD sonuçları incelendiğinde, farklı NaOH çözelti konsantrasyonlarının ve reaksiyon süresinin kristal yapı üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, %1 mol B^{+3} katkısının herhangi bir ikincil faz oluşturmadığı ve kristal yapıya başarılı bir şekilde dahil olduğu gözlemlenmiştir. Başlangıç hammaddeleri, istenilen kristal faz yapısının kusursuz bir şekilde oluşmasını sağlamıştır. Tüm bu bulgular doğrultusunda, istenilen kristal yapının optimizasyonunun başarıyla gerçekleştirildiği ve uygun parametreler sağlandığında, koşullardan bağımsız olarak hedeflenen kristal fazın elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

4.2 Piezoseramik Toz Numunelerin SEM-EDX Analiz Sonuçları

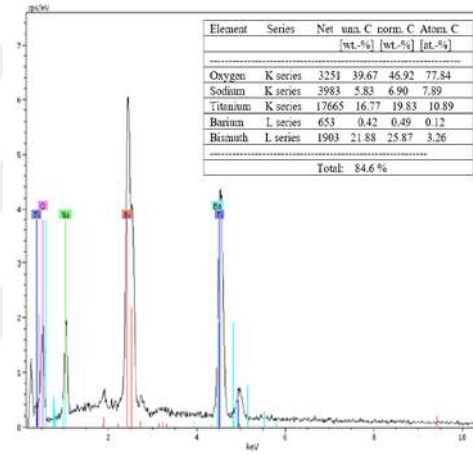
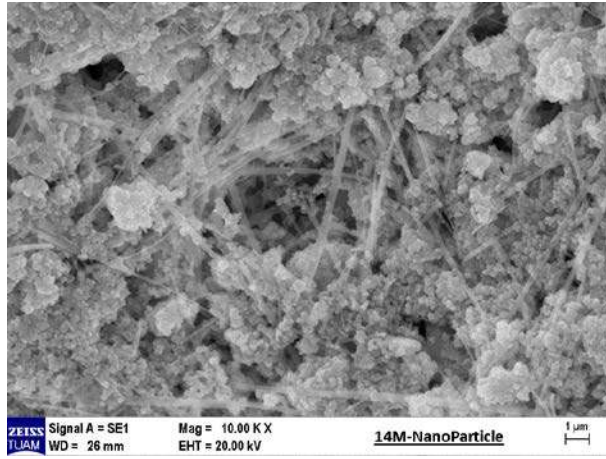
Hidrotermal yöntem kullanılarak farklı NaOH konsantrasyonlarında (12 M, 14 M ve 16 M) ve 48-72 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen BNT-BT ve BNT-BT + %1 mol B^{+3} katkılı tozların yüzey morfolojileri ve elementel bileşimleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizleri ile incelendi.

SEM görüntüleri, sentezlenen tozların parçacık boyutları, morfolojileri ve agregasyon seviyeleri hakkında bilgi vermektedir. Farklı NaOH konsantrasyonlarında üretilen numuneler karşılaştırıldığında, baz molaritesinin parçacık şekli ve boyutu üzerindeki etkisi gözlemlendi. Ayrıca, hidrotermal reaksiyon süresinin kristal büyüklüğü ve yüzey yapısı üzerindeki etkisi değerlendirildi. EDX analizi ise numunelerin kimyasal bileşimini doğrulamak ve elementel dağılımı incelemek amacıyla gerçekleştirildi.

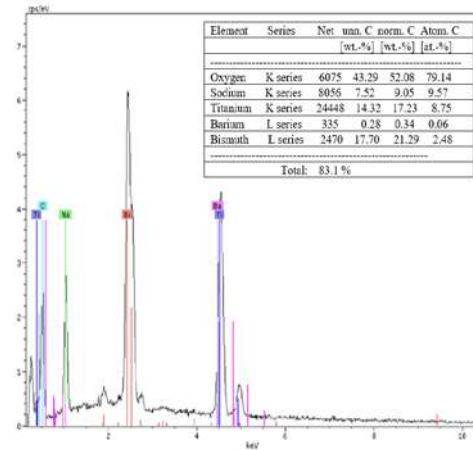
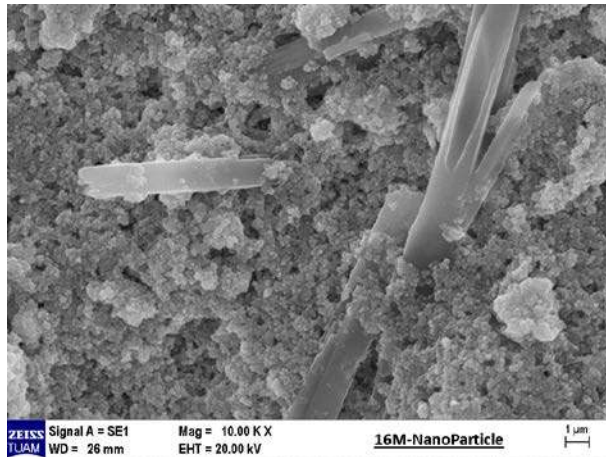
Üretilen 12 farklı piezoseramik toz numunesinin SEM-EDX analizleri Şekil 4.5,6,7,8’de verilmiştir. Şekil 4.5’de 12,14 ve 16 Molar NaOH çözeltisiyle 48 saat reaksiyon süresinde sentezlenen BNT-BT tozların analiz sonuçları bulunurken, Şekil 4.6’de 12,14,16 M NaOH çözeltisiyle üretilen BNT-BT + %1 mol B^{+3} tozunun 48 saat reaksiyon süresi sonundaki sonuçları bulunmaktadır. Şekil 4.7’de reaksiyon süresi 72 saate çıkarılarak farklı NaOH molar oranlarıyla üretilen BNT-BT tozlarından elde edilen sonuçlar paylaşılırken 12,14,16 M NaOH çözeltisiyle üretilen BNT-BT + %1 mol B^{+3} tozunun benzer şekilde sonuçları Şekil 4.8’de verilmektedir.



(a)

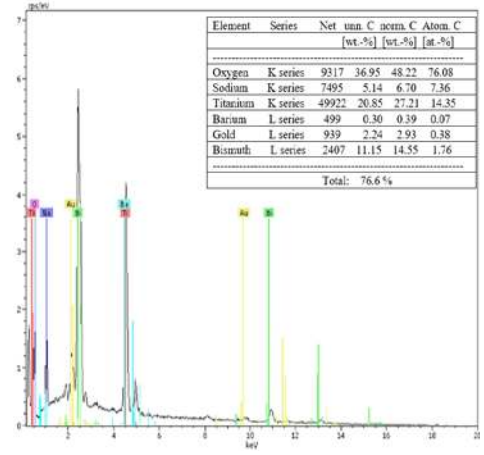
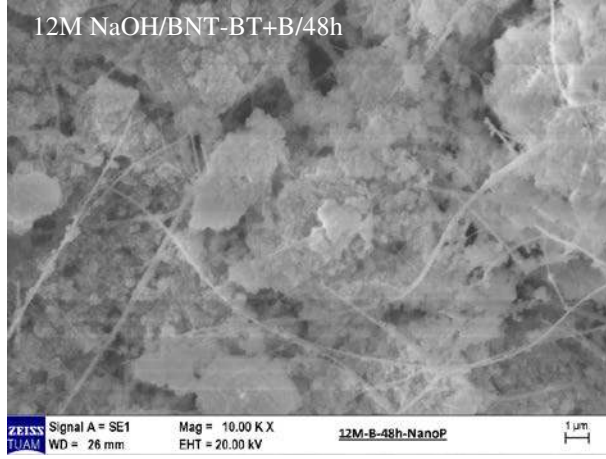


(b)

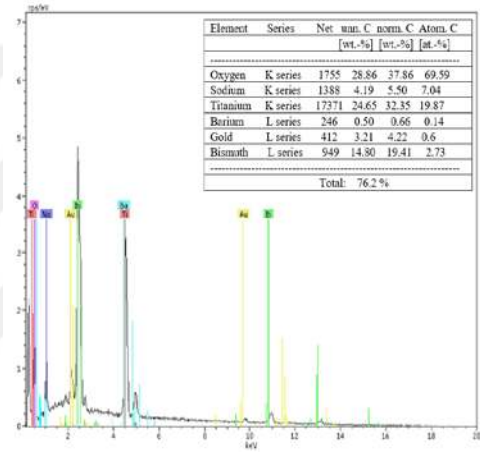
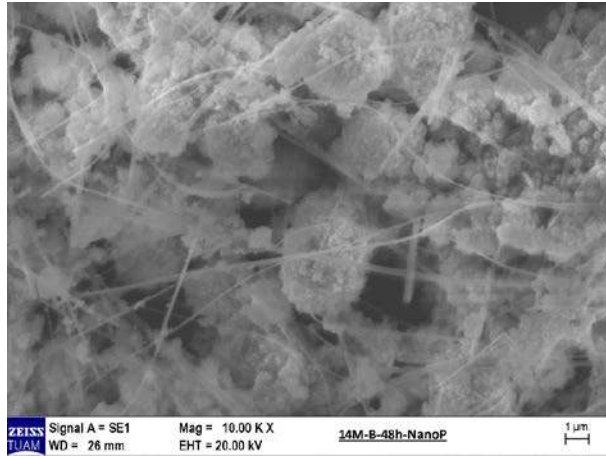


(c)

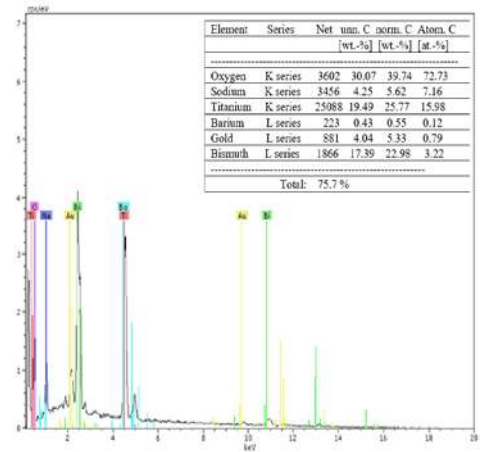
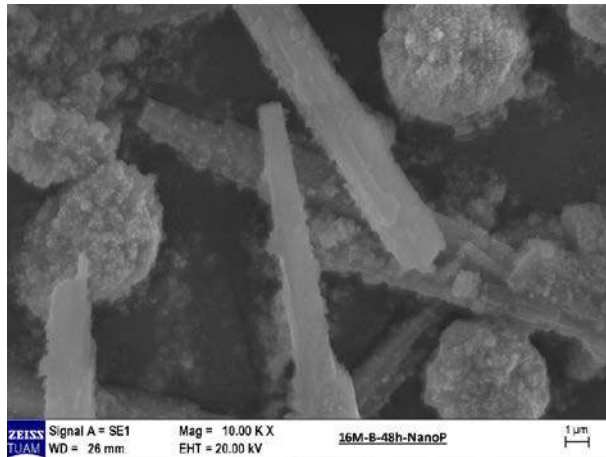
Şekil 4.5 a)12, b)14, c)16M NaOH çözeltisi ile 48 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT tozunun SEM-EDX analiz sonuçları.



(a)

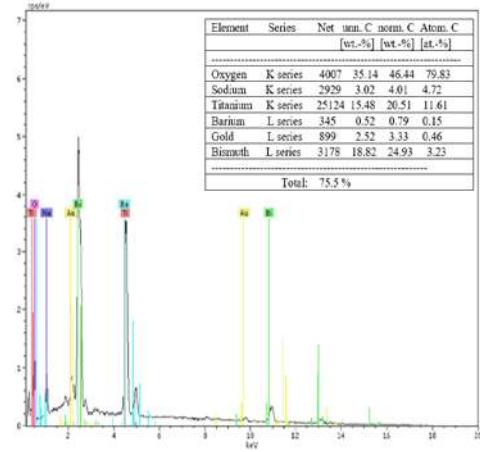
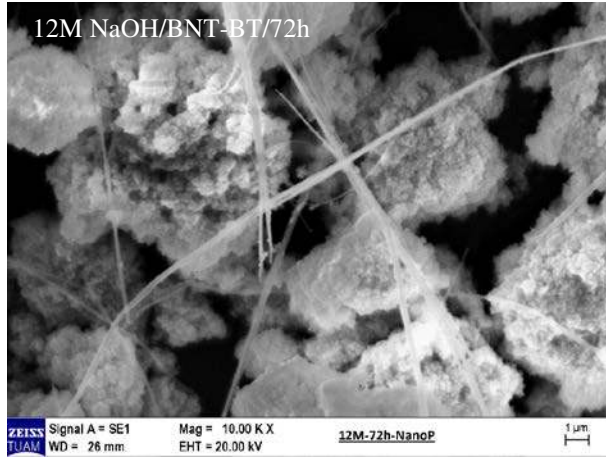


(b)

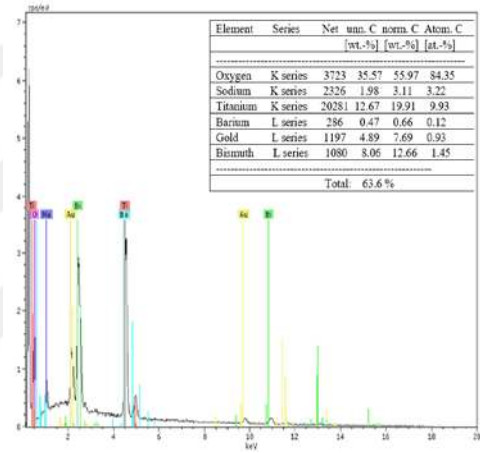
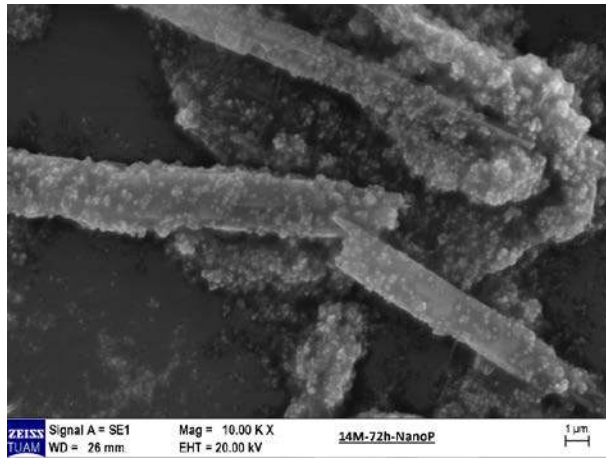


(c)

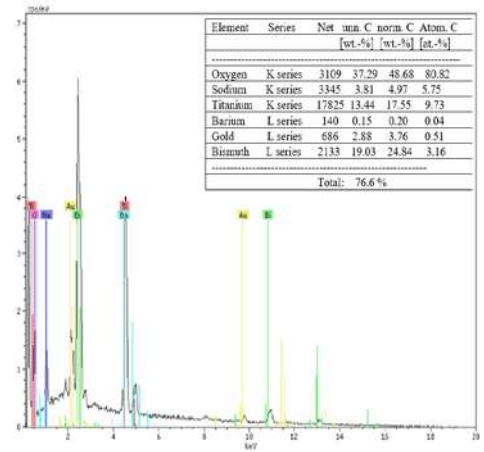
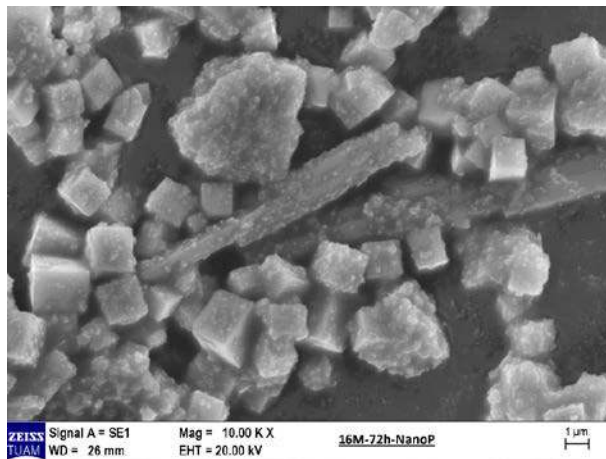
Şekil 4.6 a)12, b)14, c)16M NaOH çözeltisi ile 48 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT+%1mol B³⁺ tozunun SEM-EDX analiz sonuçları.



(a)

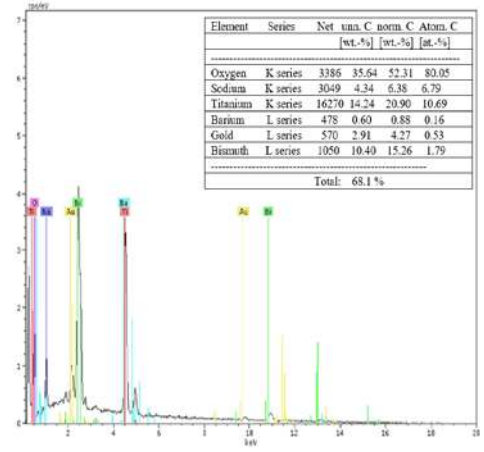
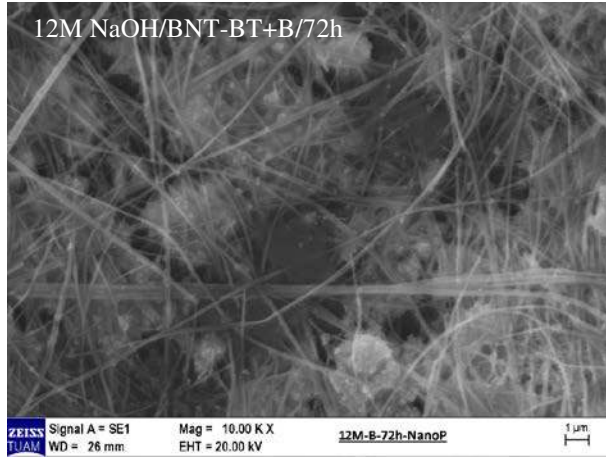


(b)

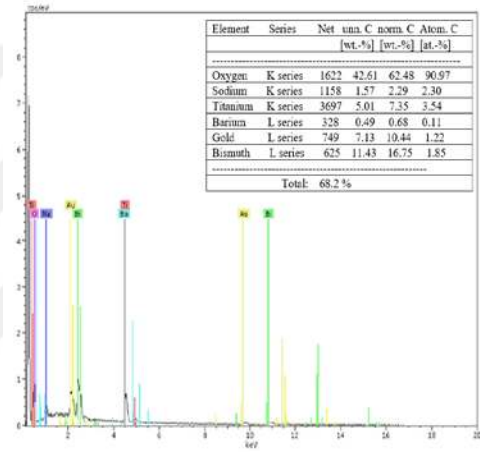
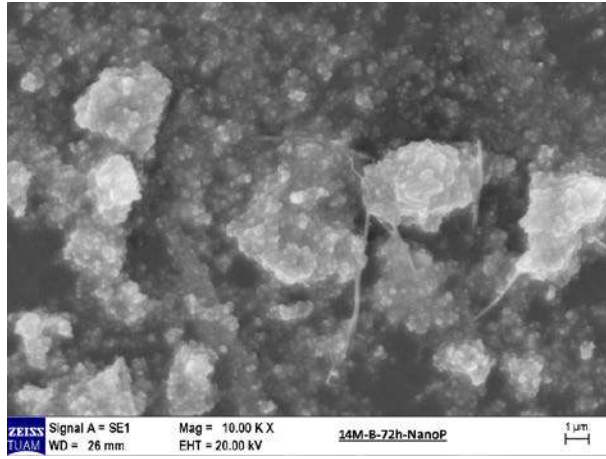


(c)

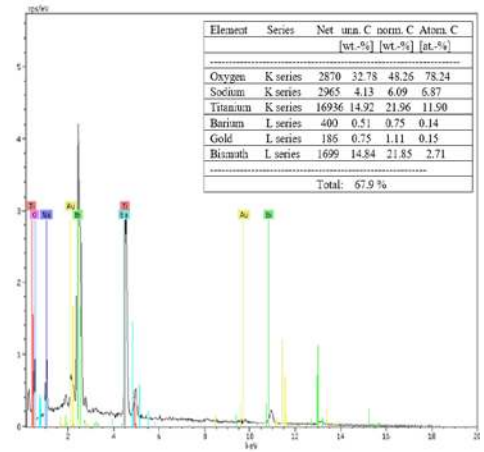
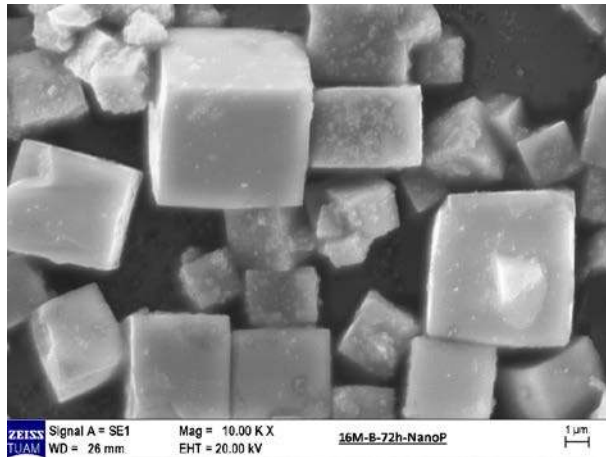
Şekil 4.7 a)12, b)14, c)16M NaOH çözeltisi ile 72 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT tozunun SEM-EDX analiz sonuçları.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.8 a)12, b)14, c)16M NaOH çözeltisi ile 72 saat reaksiyon süresinde üretilen BNT-BT+%1mol B³⁺ tozunun SEM-EDX analiz sonuçları.

SEM analiz sonuçları incelendiğinde, NaOH molaritesinin ve reaksiyon süresinin toz morfolojisi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Kristal yapı üzerinde doğrudan bir etkisi bulunmayan bu parametreler, morfolojik özellikleri büyük ölçüde değiştirmektedir. Yapılan analizlerde, tek bir parametre değişiminin dahi toz morfolojisinde önemli dönüşümlere yol açtığı gözlemlenmiştir.

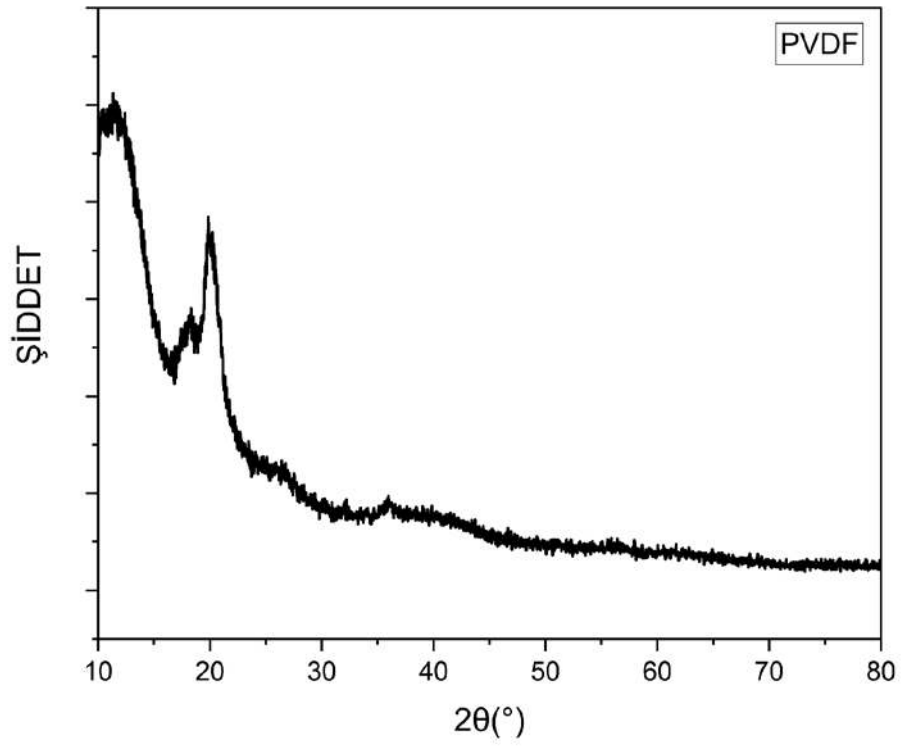
Özellikle 12 M ve 14 M NaOH çözeltileri ile 48 saatlik reaksiyon süresinde sentezlenen tozlarda yoğun aglomerasyon gözlenmiş olup, ince taneli ve hacimsel olarak az miktarda iğnemsî morfoloji ortaya çıkmıştır. NaOH molaritesinin 16 M'ye çıkarılmasıyla birlikte, belirgin bir tane büyümesi meydana gelmiştir. Reaksiyon süresi 72 saate uzatıldığında ise aglomerasyonun nispeten azaldığı ve iğnemsî toz morfolojisinin arttığı tespit edilmiştir. Özellikle 16 M NaOH çözeltisi ile sentezlenen tozlarda, B^{3+} katkısının etkisiyle morfolojinin tamamen kübik bir yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. EDX analiz sonuçlarında elementel olarak istenilen kompozisyonun varlığı görülmektedir.

Tüm bu gözlemler doğrultusunda, elektro-eğirme deneylerinde katkı malzemesi olarak kullanılacak tozun optimum morfolojiye sahip olması için 72 saatlik reaksiyon süresiyle üretilmesine karar verilmiştir.

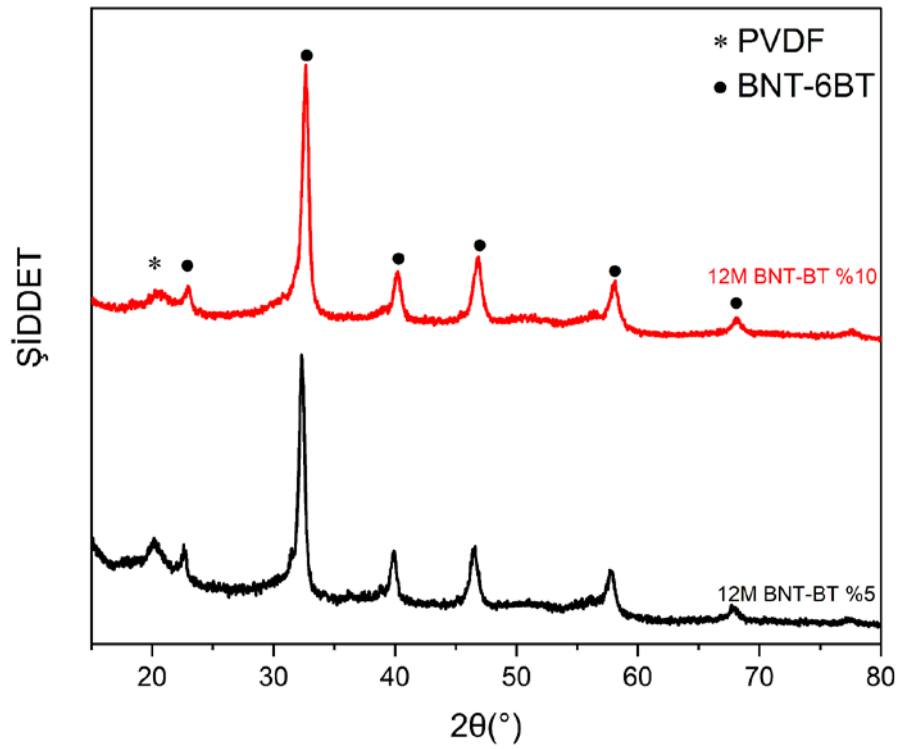
4.3 Elektro-eğirme Sonucu Elde Edilen Lif Numunelerin XRD Analiz Sonuçları

Hidrotermal yöntemle farklı NaOH konsantrasyonlarında (12 M, 14 M ve 16 M) ve 48-72 saatlik reaksiyon sürelerinde sentezlenen BNT-BT ve BNT-BT + %1 mol B^{+3} katkılı tozların, poliviniliden florür (PVDF) polimer matrisine katkılanmasıyla elde edilen lif yapıların kristalografik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile incelendi.

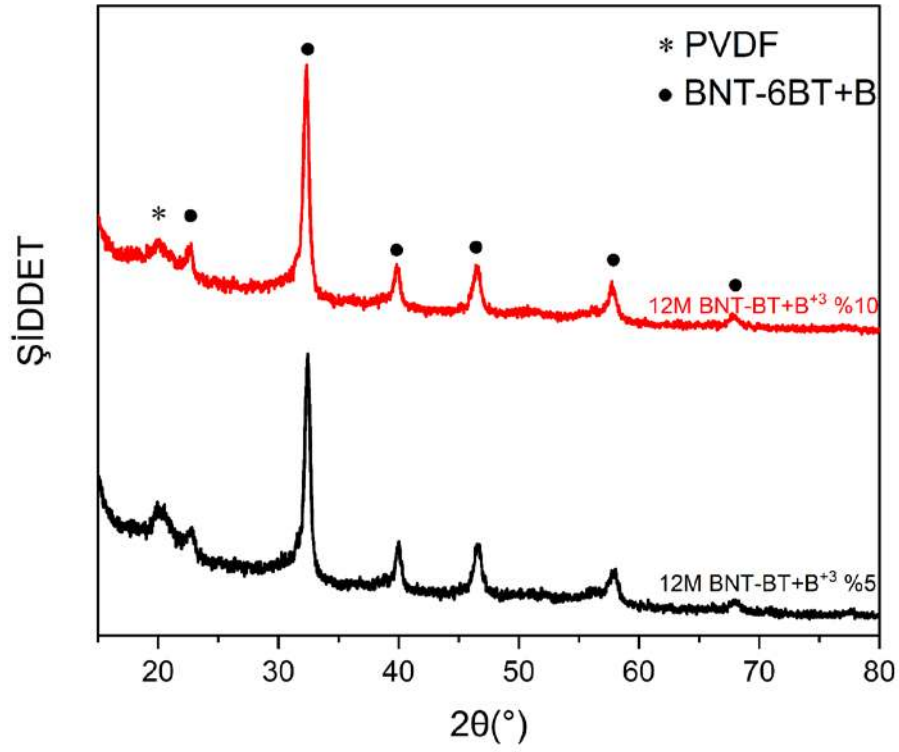
XRD analizleri, PVDF polimer matrisine eklenen piezoseramik tozların kristal fazlarının korunup korunmadığını, polimer matris ile etkileşimlerini ve oluşan lif yapılarında kristal faz dağılımını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirildi. Elde edilen XRD desenleri, katkılanan tozların PVDF matrisine etkisini ve varsa faz dönüşümlerini belirlemek için karşılaştırıldı.



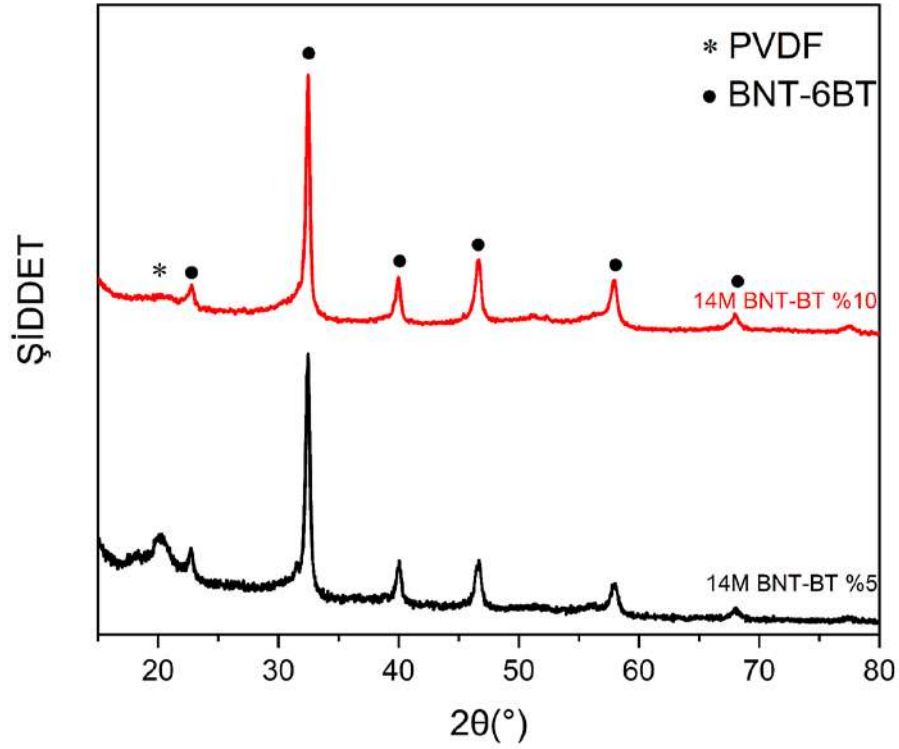
Şekil 4.9 PVDF polimerinin elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.



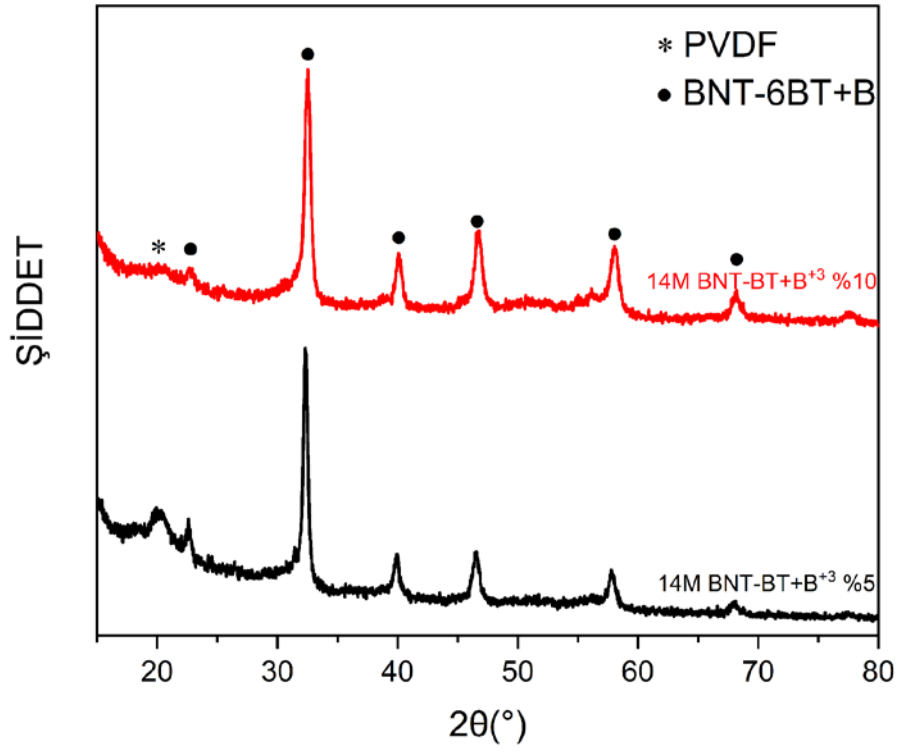
Şekil 4.10 PVDF polimerine %5 ve %10 12M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.



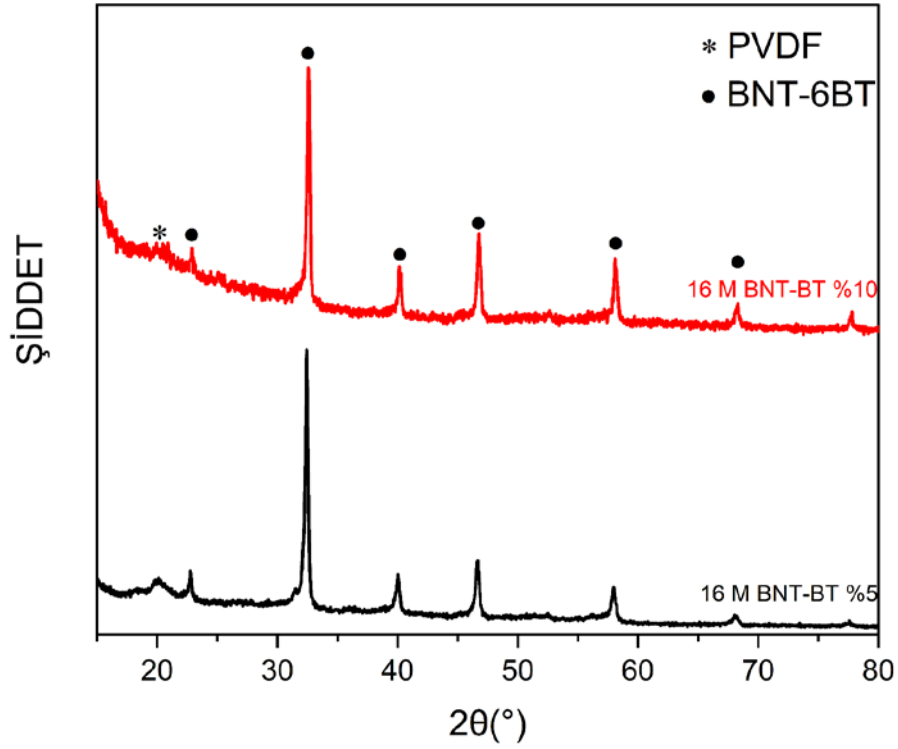
Şekil 4.11 PVDF polimerine %5 ve %10 12M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT+%1 mol B³⁺ tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.



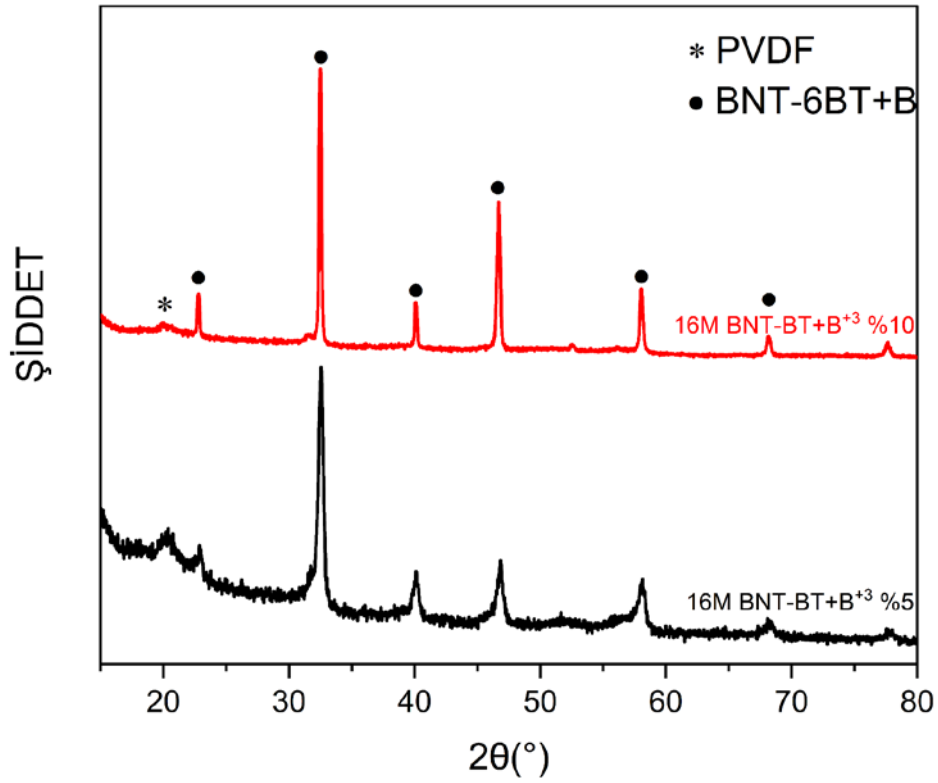
Şekil 4.12 PVDF polimerine %5 ve %10 14M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.



Şekil 4.13 PVDF polimerine %5 ve %10 14M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT+%1 mol B³ tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.



Şekil 4.14 PVDF polimerine %5 ve %10 16M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.



Şekil 4.15 PVDF polimerine %5 ve %10 16M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-BT+%1 mol B^{+3} tozu katkılanarak elektro-eğirme ile üretilmiş lif numunesine ait XRD analiz sonucu.

Şekil 4.9,10,11,12,13,14 ve 15’ de verilen grafiklerin tamamında numune üretim parametreleri sabit tutulmuş ve çözelti akış hızı 1ml/h, eğirme voltajı ise 20 kV olarak belirlenmiştir. Lif üretim parametrelerindeki değişikliğin, elde edilen numunelerin kristal yapısına herhangi bir etkisinin olmadığı görüldüğünden diğer örneklerle XRD analizi yapılmamıştır. Toz üretiminde morfolojinin değişmesine rağmen kristal yapının korunduğu görülmüş olması nedeniyle PVDF polimerine katkı olarak kullanılan BNT-BT ve BNT-BT+%1 mol B^{+3} tozlarının üretimi 72 saat olanların XRD analiz sonuçları verilmiştir.

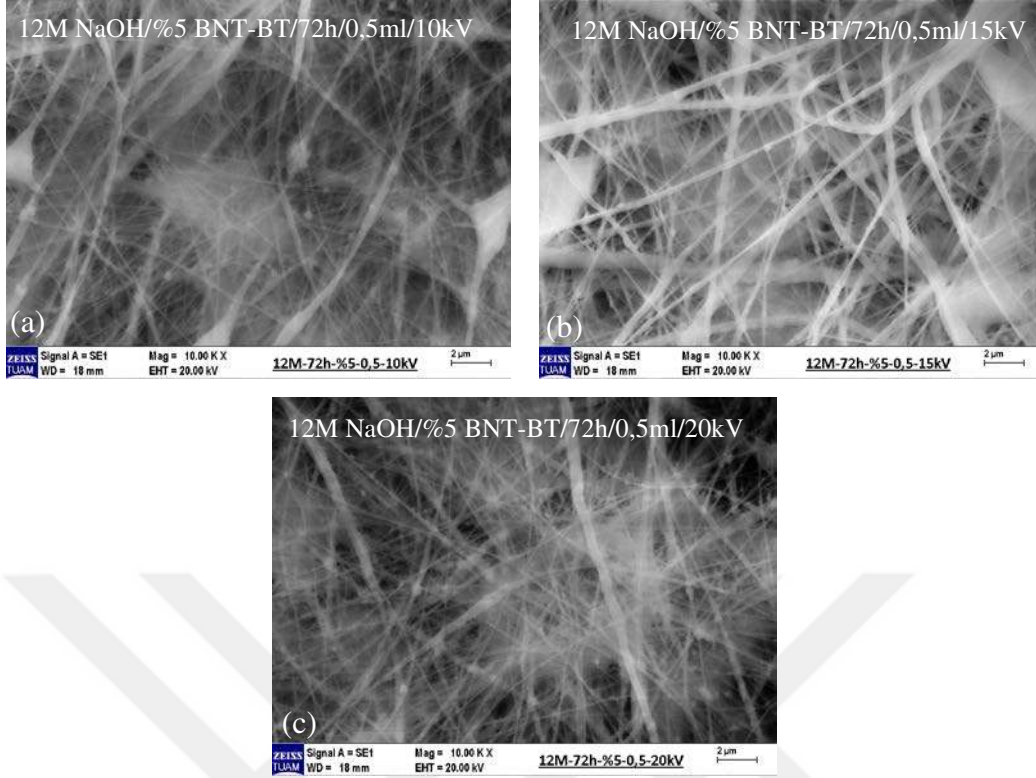
%10 katkılı örneklerde perovskit kristal yapının miktarı arttığı için PVDF fazının şiddeti %5 katkılı örneklerle göre daha düşük gözlemlenmektedir. Bu sonuç, katkılama oranlarının XRD analizine yansımaları olarak yorumlanmaktadır. Fiber oluşumu sırasında çözücülerin bün-yeden tamamen uzaklaştığı bu nedenle ikincil faz oluşumu gözlemlenmediği anlaşılmaktadır. Grafikler işlenmeden önce tüm analizi verileri normalize edilmiştir.

4.4 Elektro-eğirme Sonucu Elde Edilen Lif Numunelerin SEM analizi sonuçları

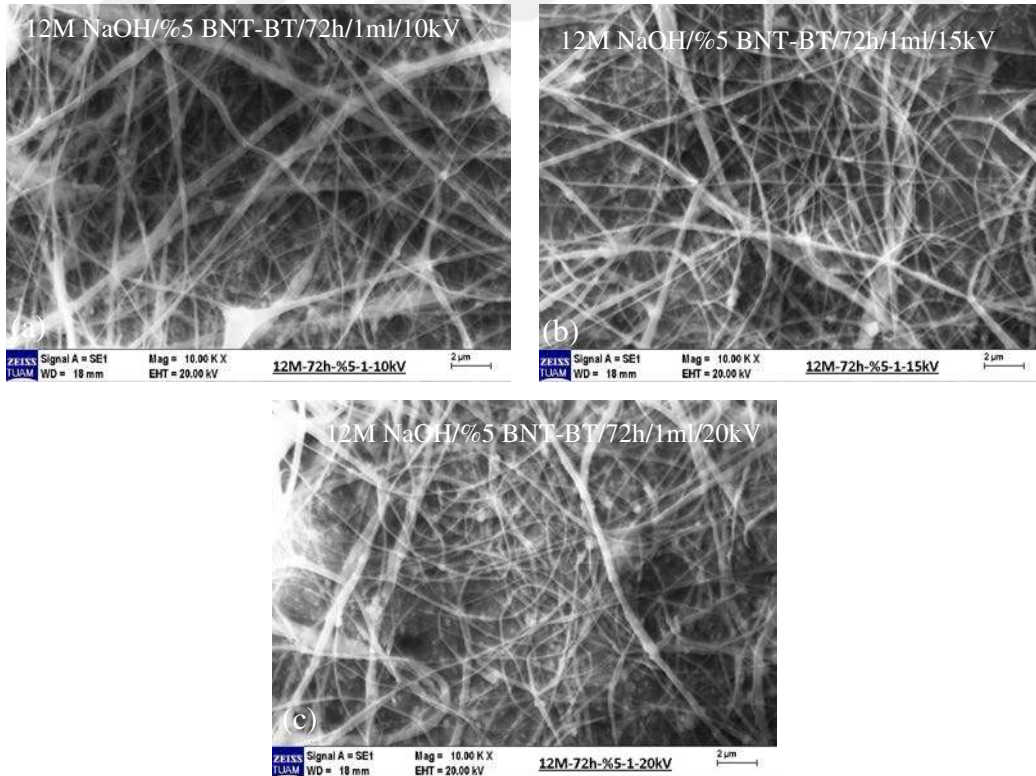
Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen seramik-polimer kompozit liflerin morfolojik özellikleri, uygulanan işlem parametrelerine bağlı olarak büyük ölçüde değişim göstermektedir. Farklı eğirme voltajları (10 kV, 15 kV ve 20 kV), farklı çözelti akış hızları (1 mL/s ve 0,5 mL/s) ve farklı katkı oranları (%5 ve %10) kullanılarak elde edilen PVDF/BNT-BT ve PVDF/BNT-BT + %1 mol B⁺³ kompozit liflerinin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi.

SEM analizi, liflerin çap dağılımını, yüzey pürüzlülüğünü, homojenliğini ve piezoseramik tozların polimer matris içindeki dağılımını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirildi. Farklı sentez koşulları altında üretilen BNT-BT ve BNT-BT + %1 mol B⁺³ katkılarının lif morfolojisine etkisi detaylı olarak incelendi, eğirme voltajı, çözelti akış hızı ve katkı oranlarının lif oluşumu üzerindeki etkileri karşılaştırıldı.

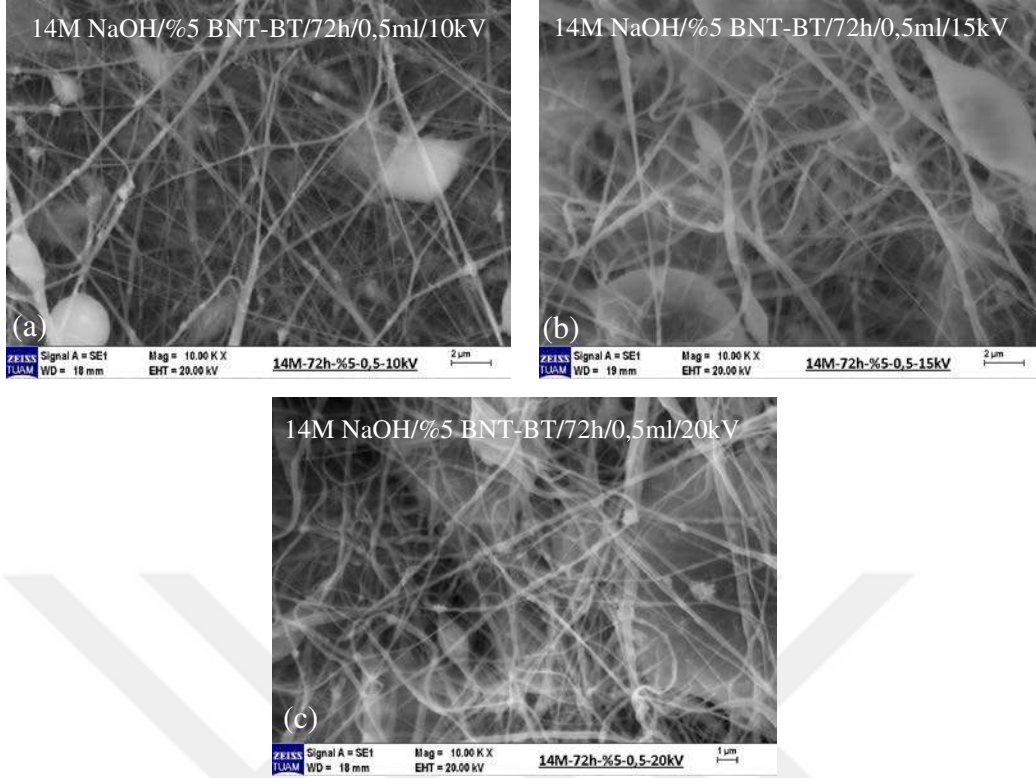
Elde edilen SEM görüntüleri, piezoseramik tozların PVDF lifleri içinde nasıl dağıldığını, olası aglomerasyon durumlarını ve yüzey özelliklerini ortaya koymaktadır. Bu bulgular, seramik-polimer kompozit liflerin mekanik ve elektriksel performanslarının optimize edilmesi açısından önemli veriler sunmaktadır.



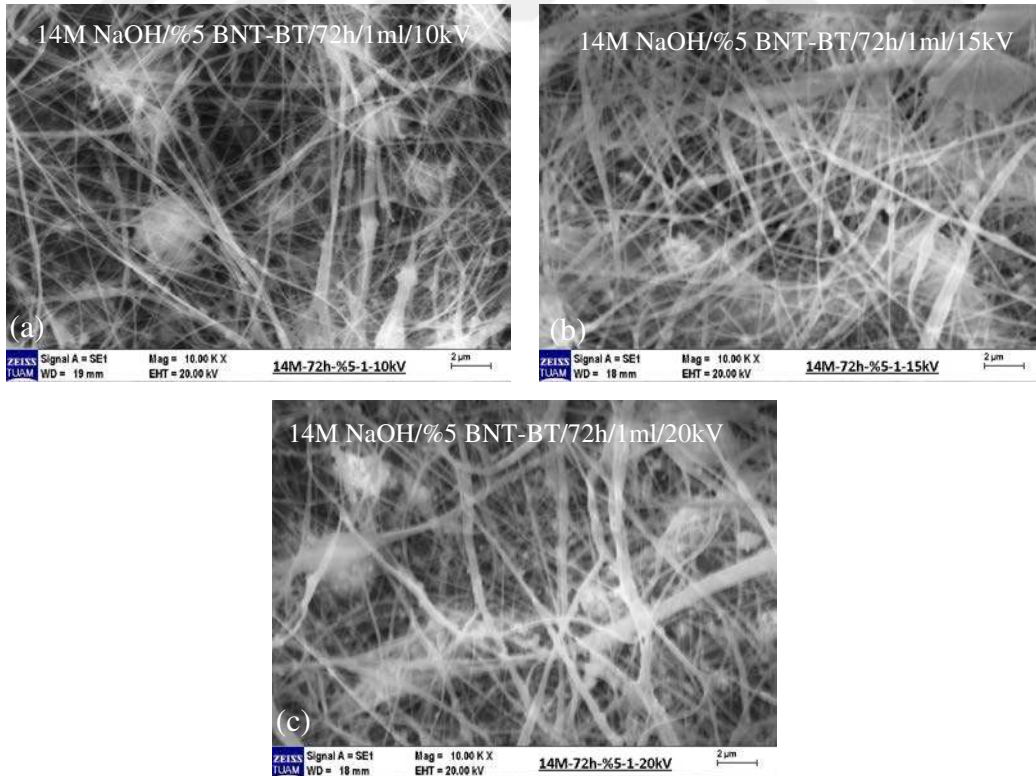
Şekil 4.16 12M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



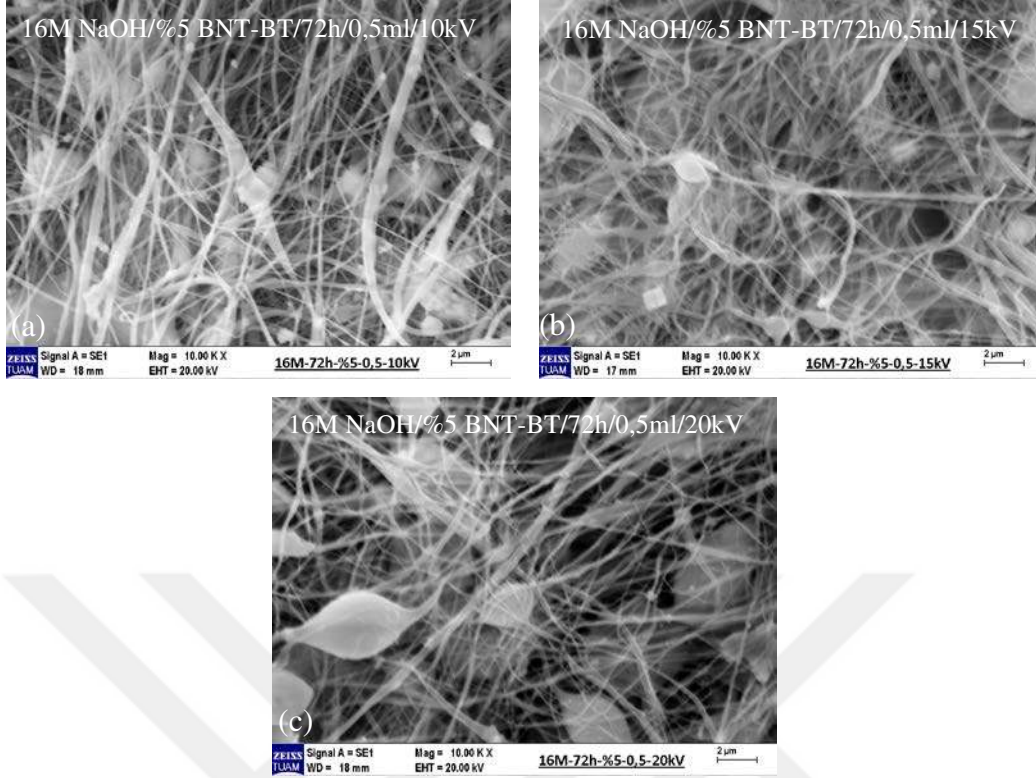
Şekil 4.17 12M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



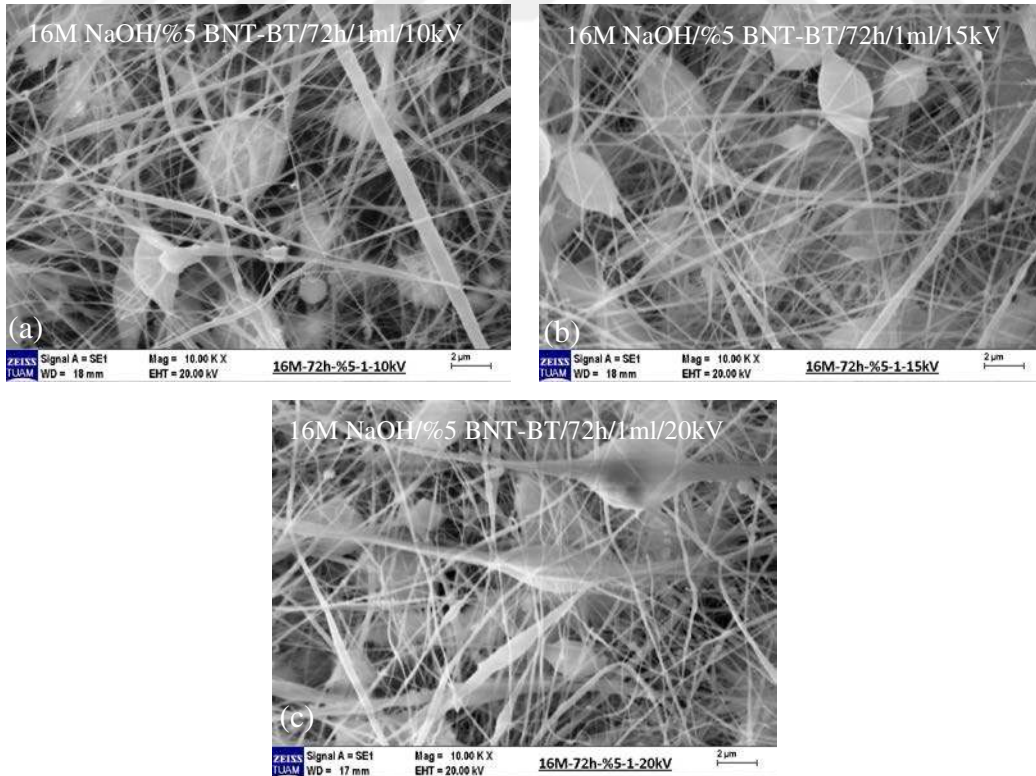
Şekil 4.18 14M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



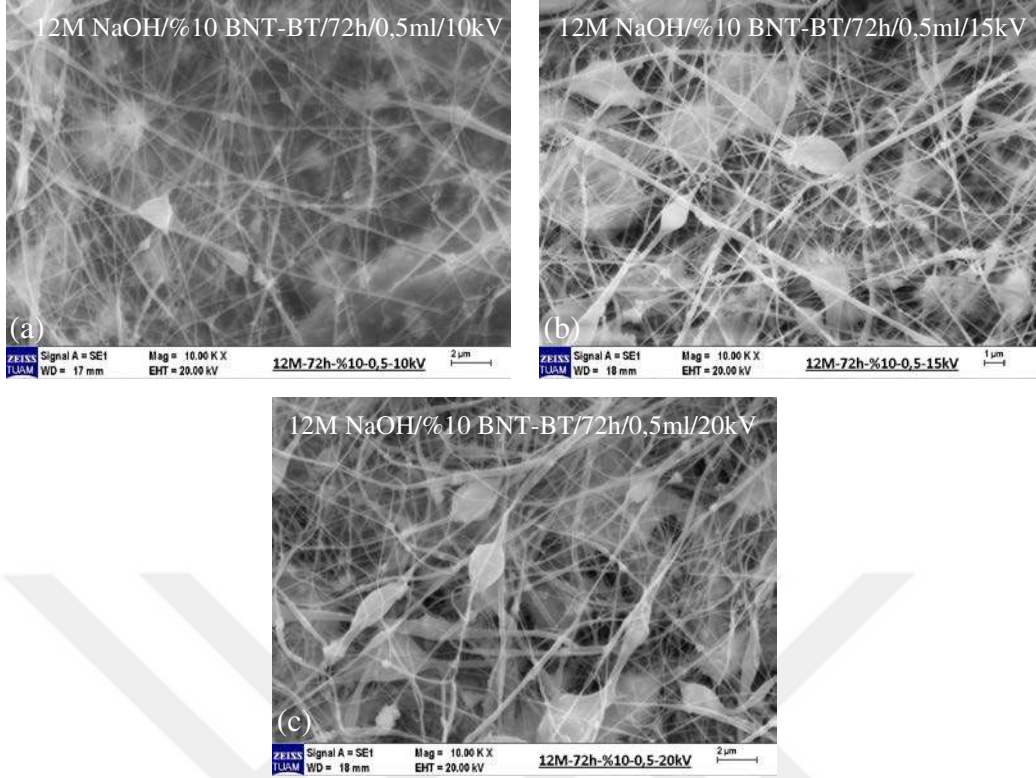
Şekil 4.19 14M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



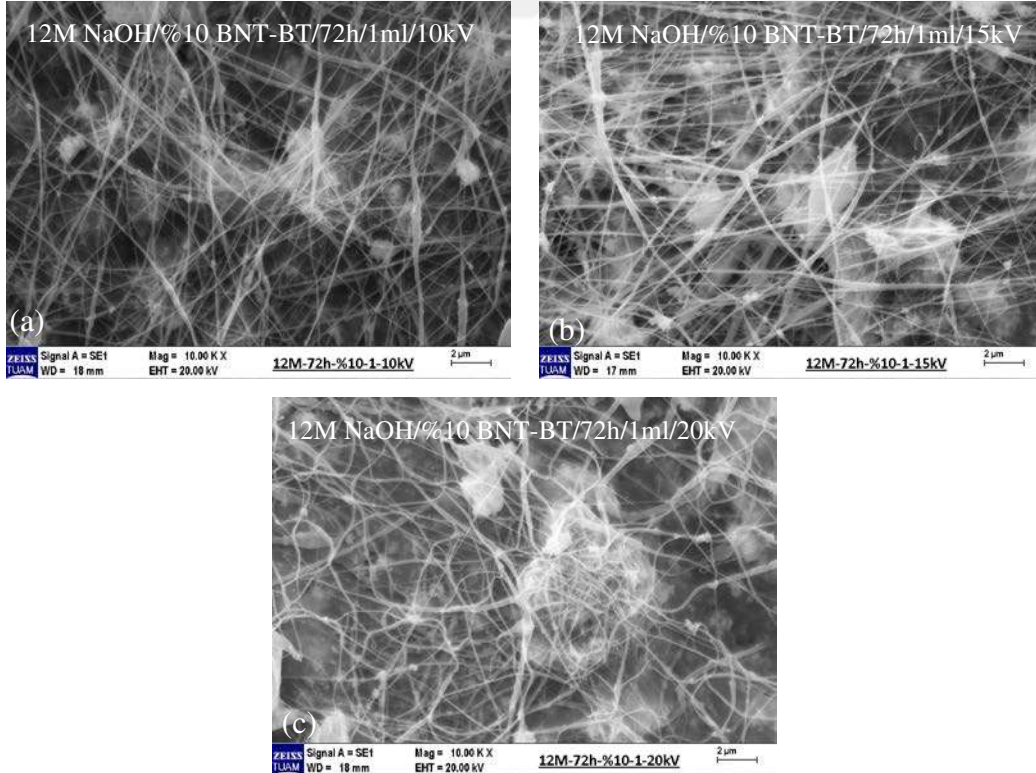
Şekil 4.20 16M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 ml akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



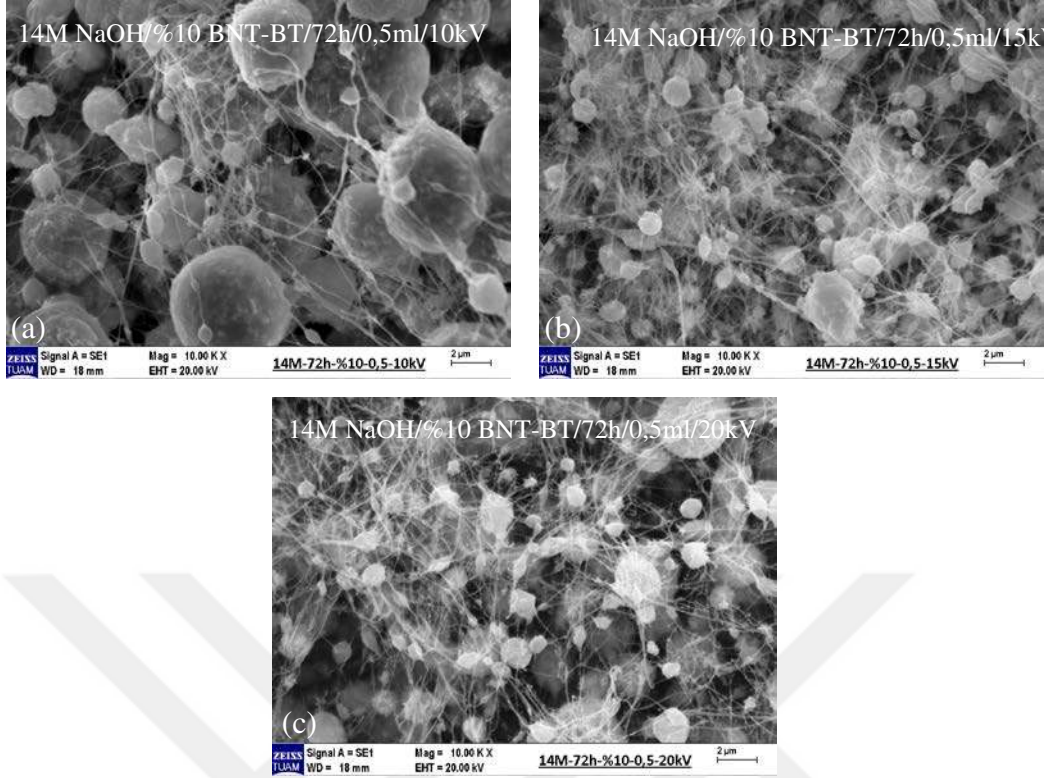
Şekil 4.21 16M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



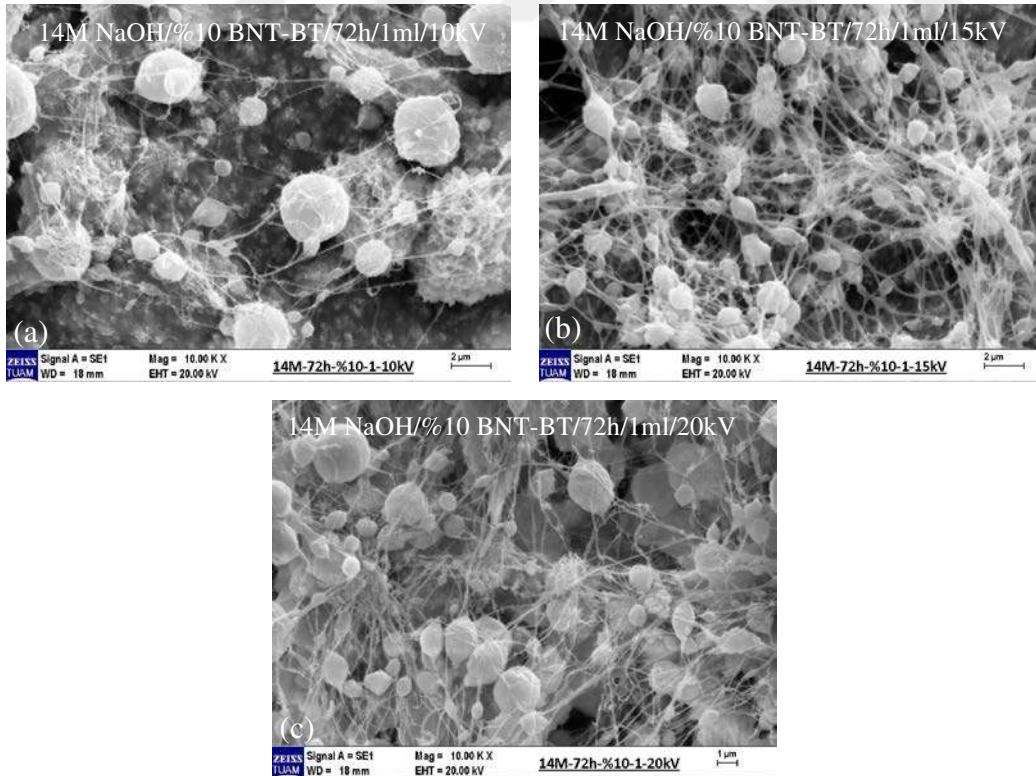
Şekil 4.22 12M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



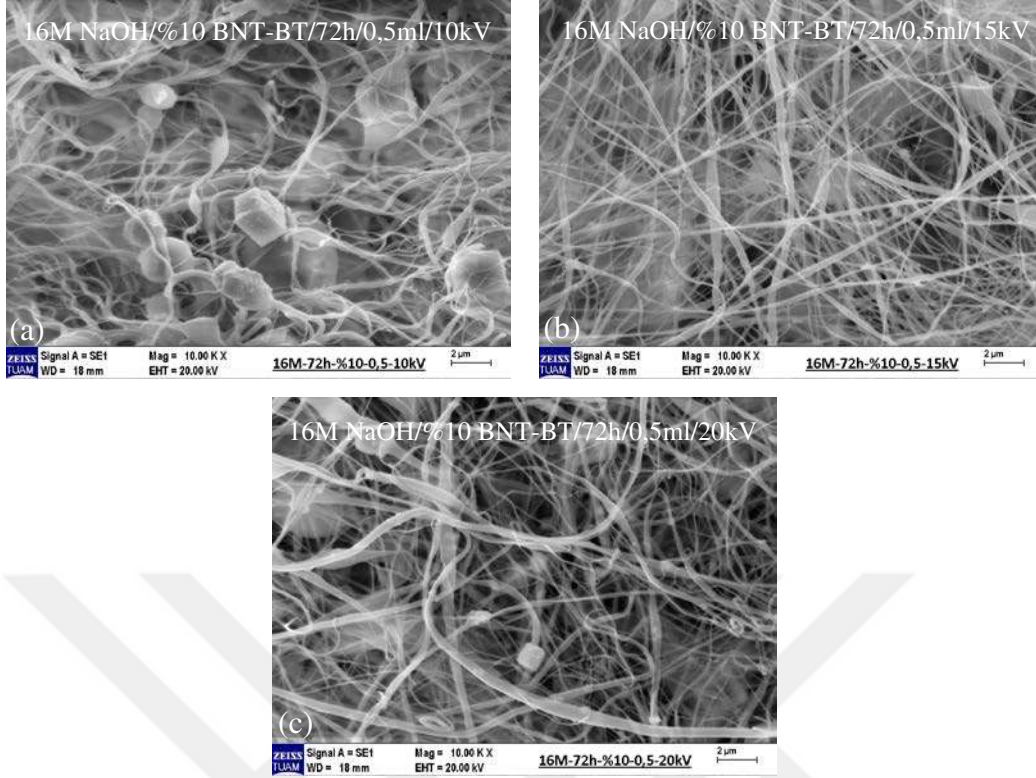
Şekil 4.23 12M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



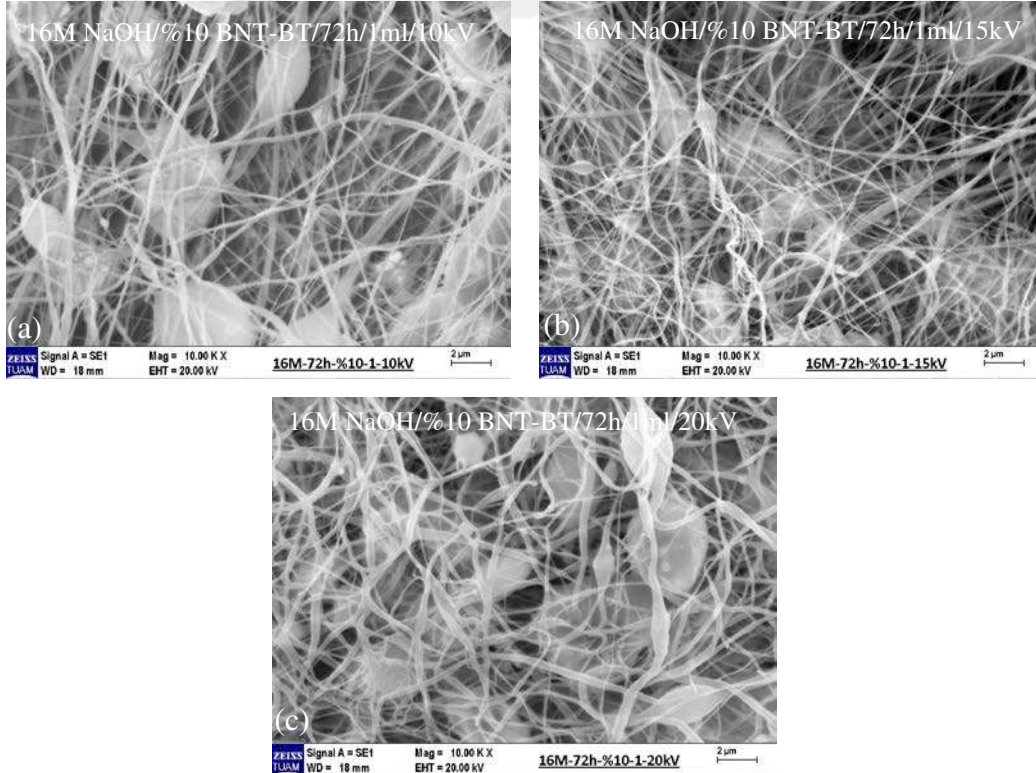
Şekil 4.24 14M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



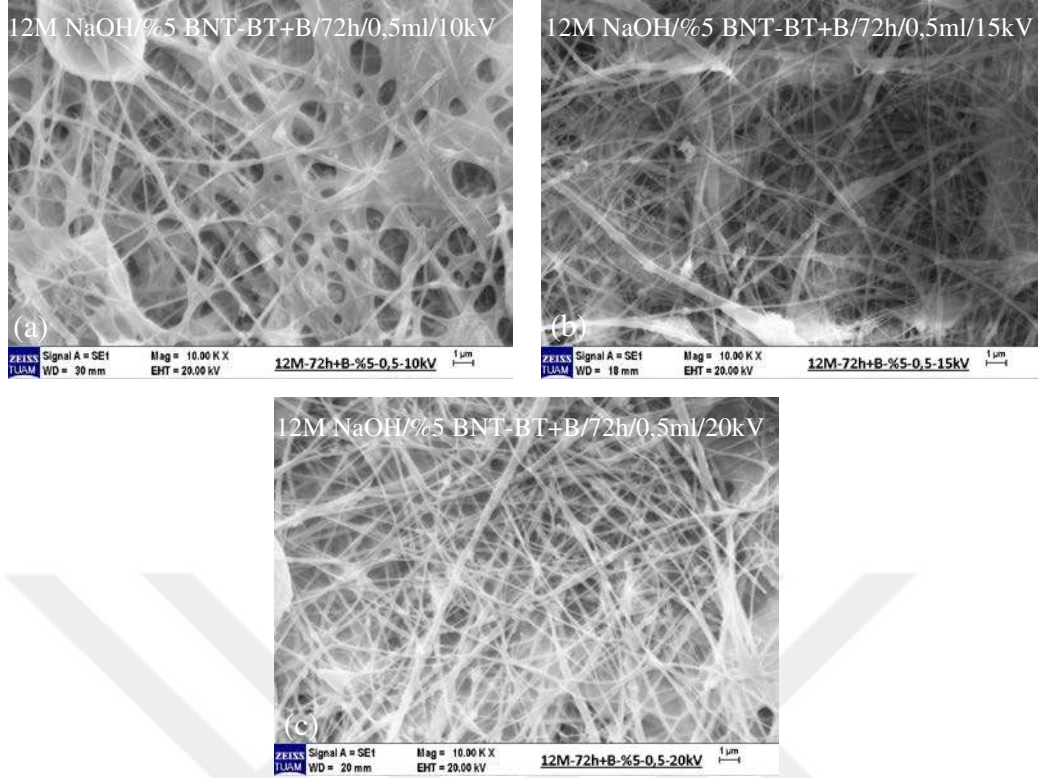
Şekil 4.25 14M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



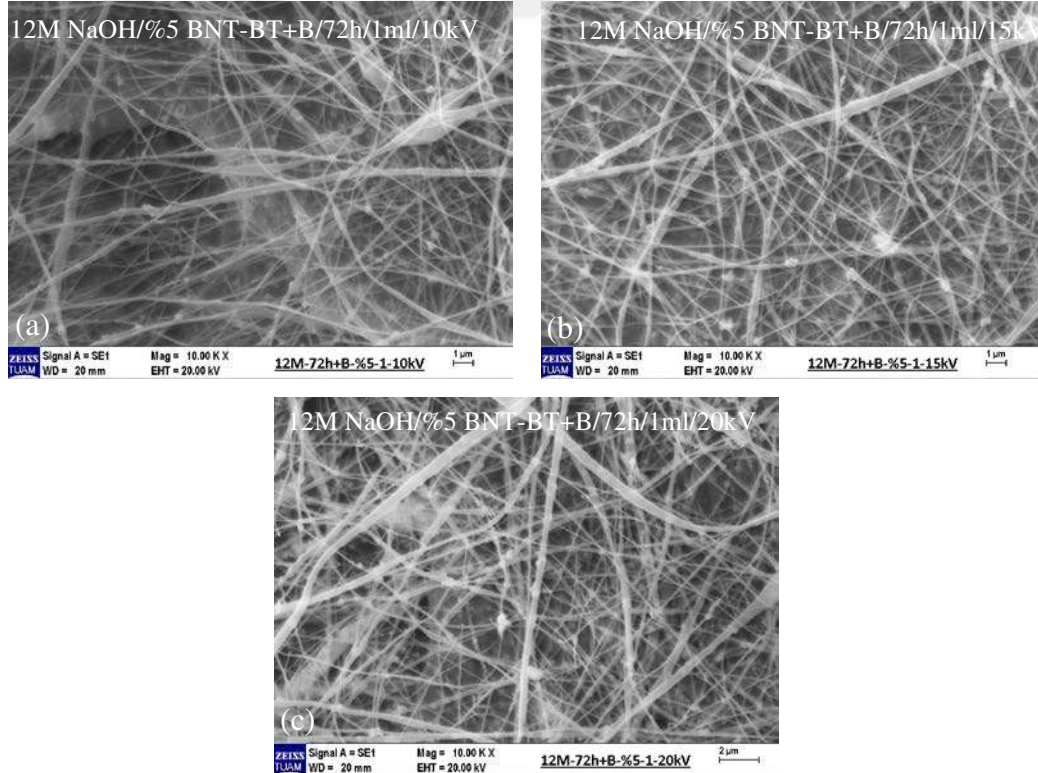
Şekil 4.26 16M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



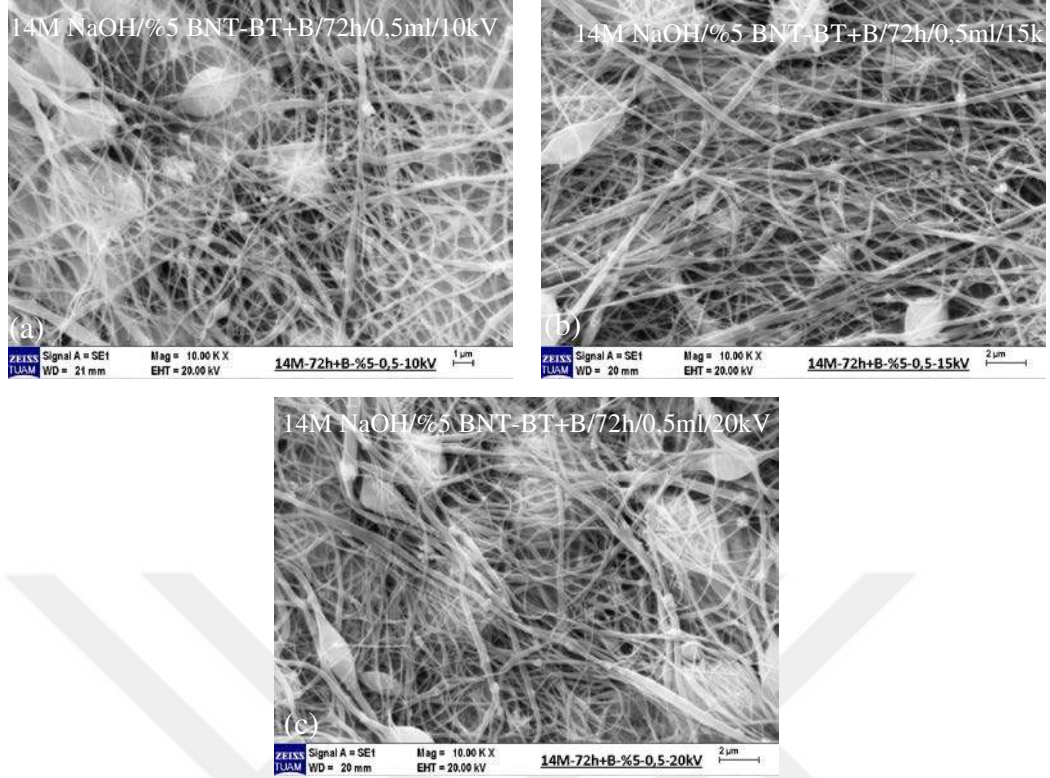
Şekil 4.27 16M NaOH/72 h/BNT-BT tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



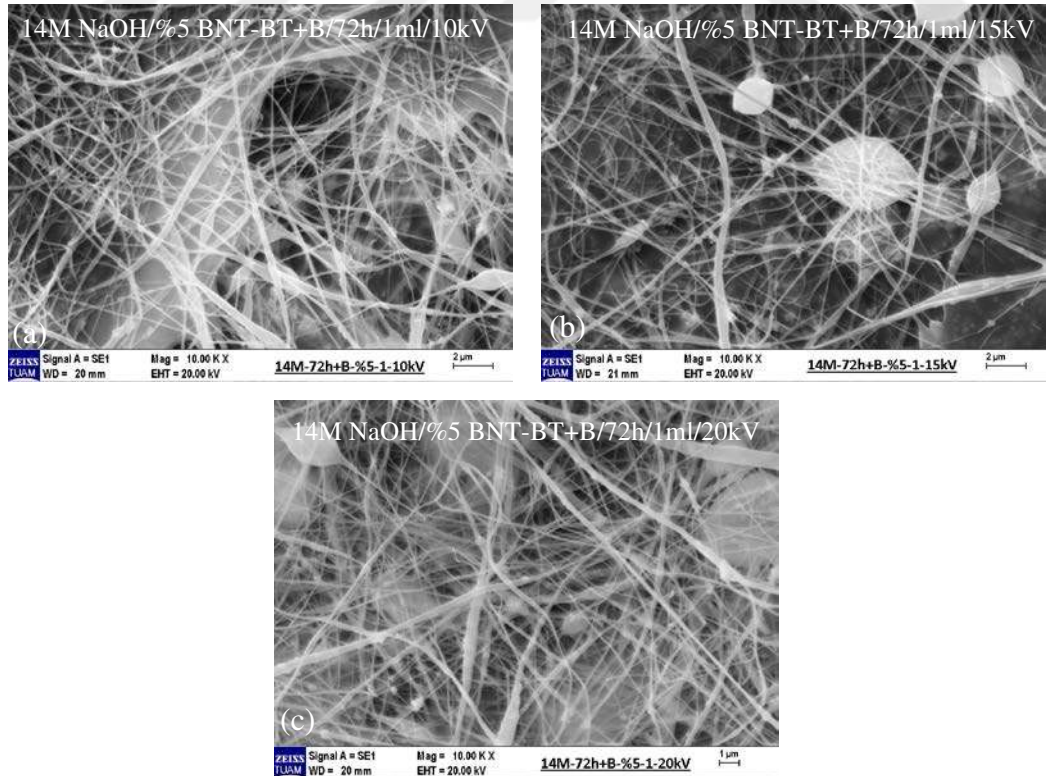
Şekil 4.28 12M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B³⁺ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



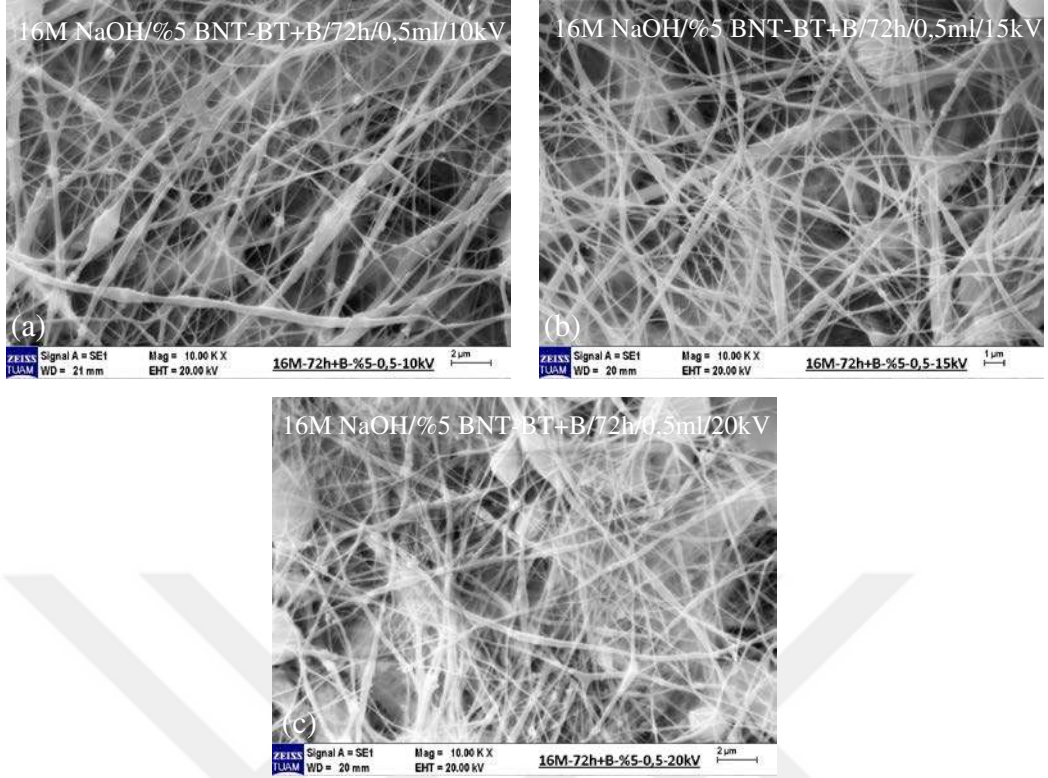
Şekil 4.29 12M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B³⁺ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



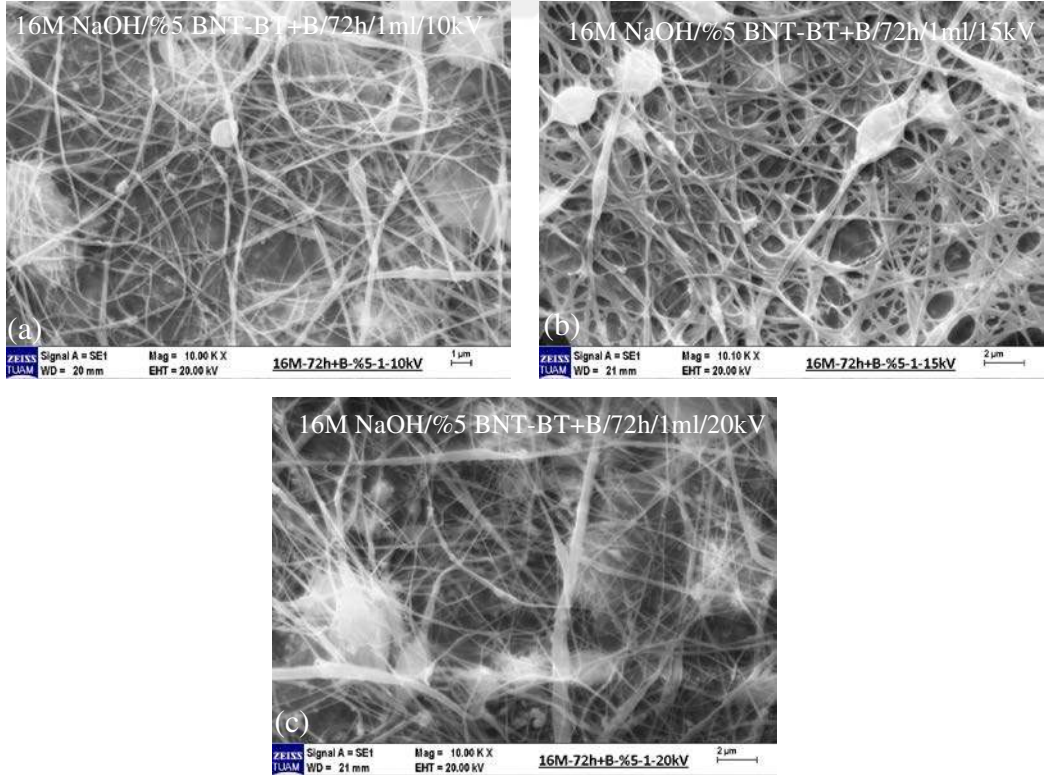
Şekil 4.30 14M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B³⁺ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



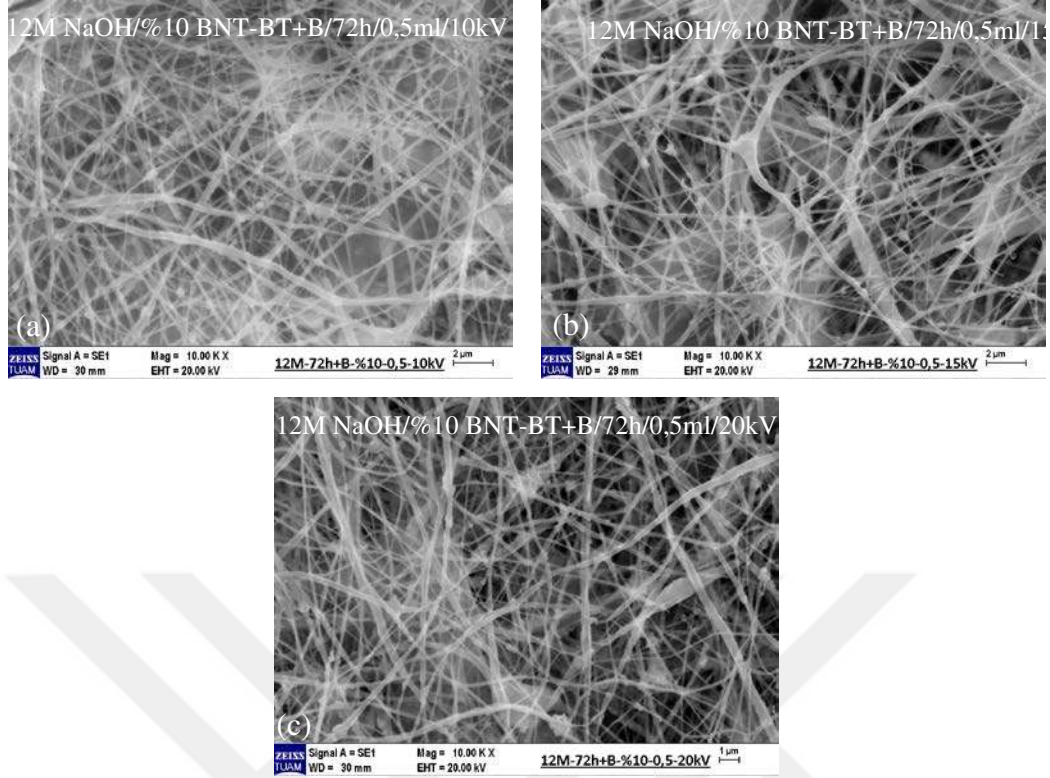
Şekil 4.31 14M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B³⁺ tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



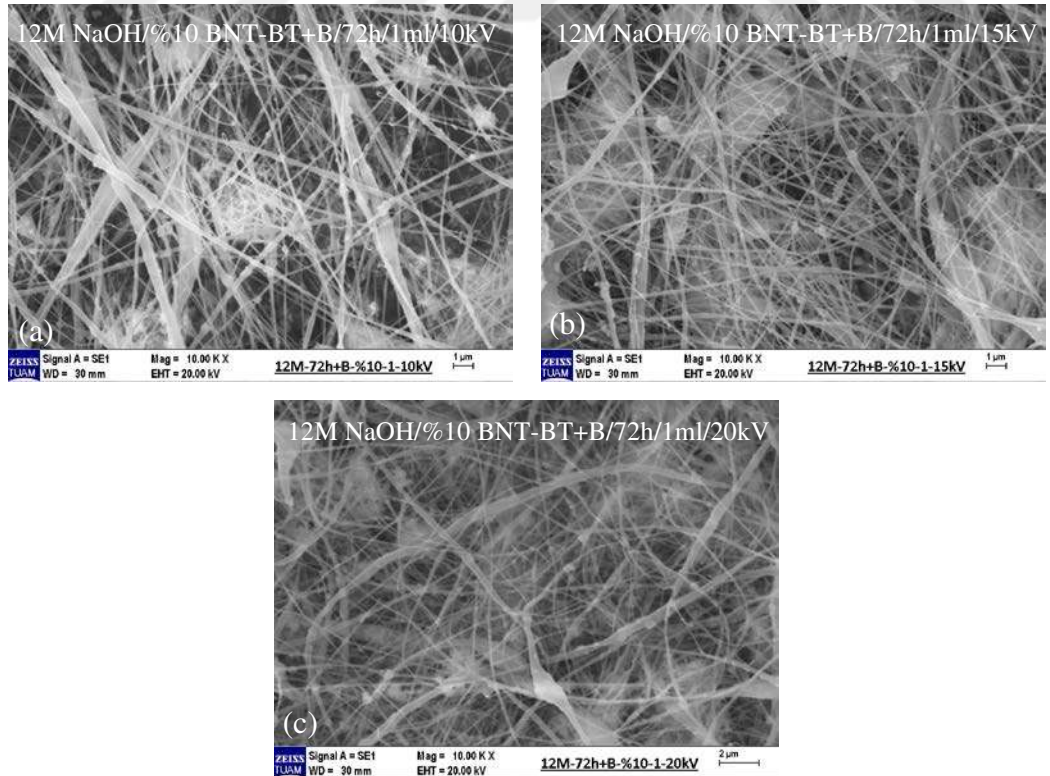
Şekil 4.32 16M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B^{+3} tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 0,5mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



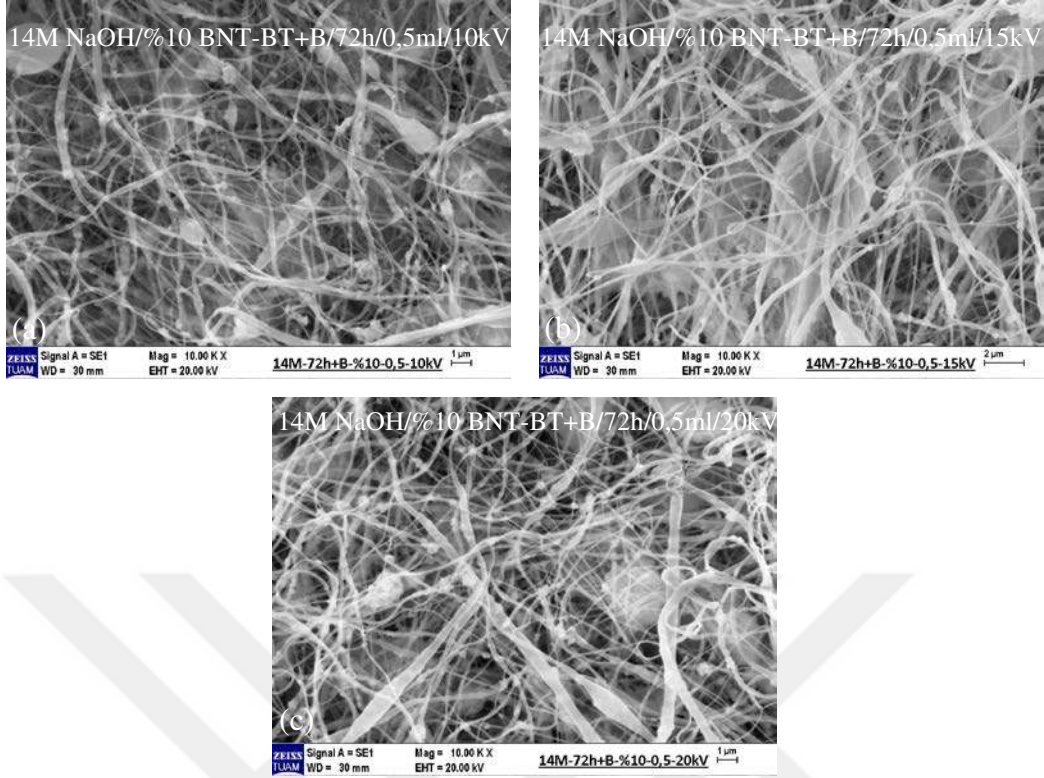
Şekil 4.33 16M NaOH/72 h/BNT-BT+%1 B^{+3} tozunun PVDF' e %5 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



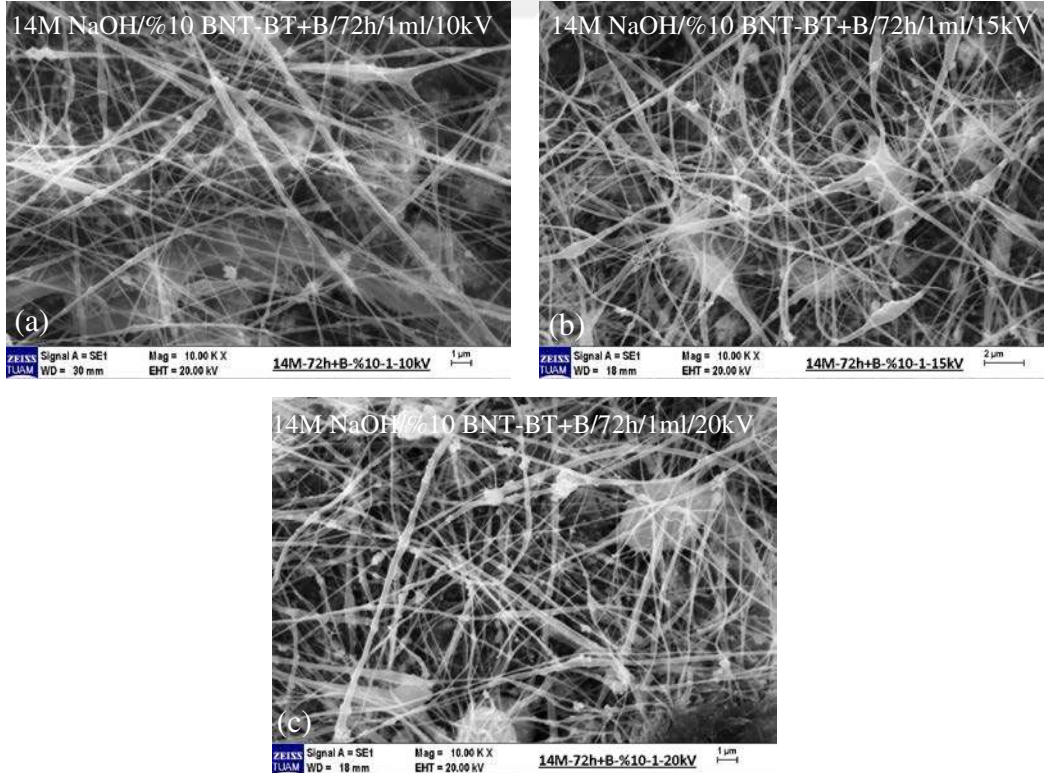
Şekil 4.34 12M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B⁺³ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



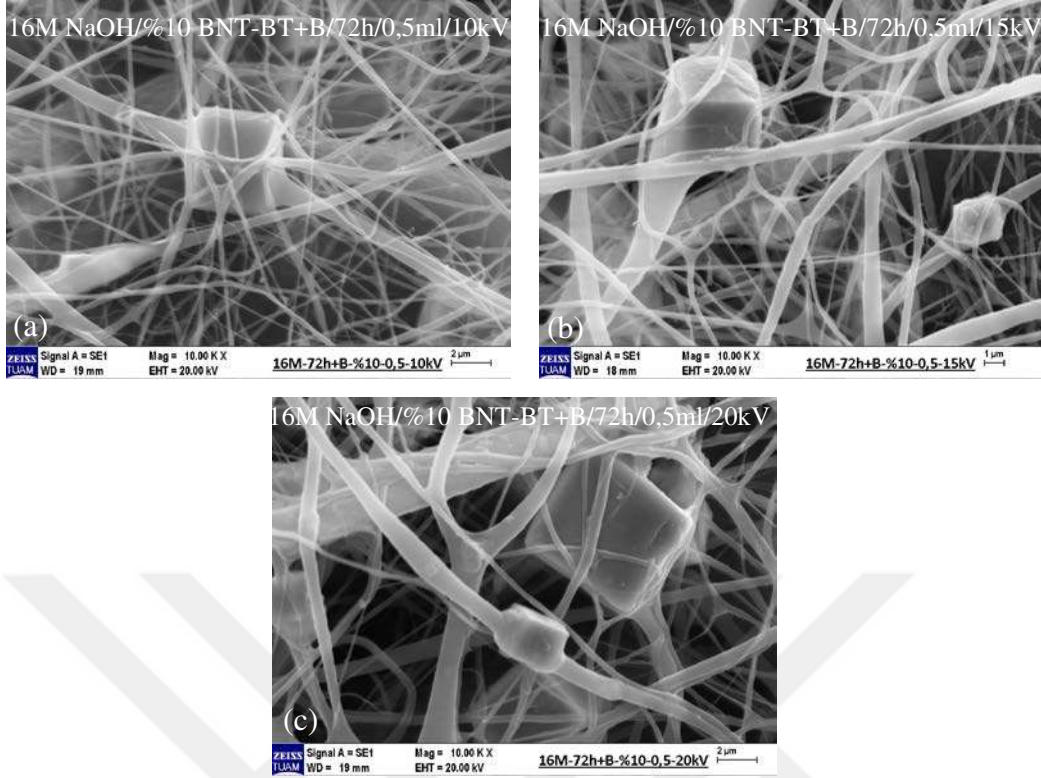
Şekil 4.35 12M NaOH/72h/BNT-BT+%1B⁺³ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



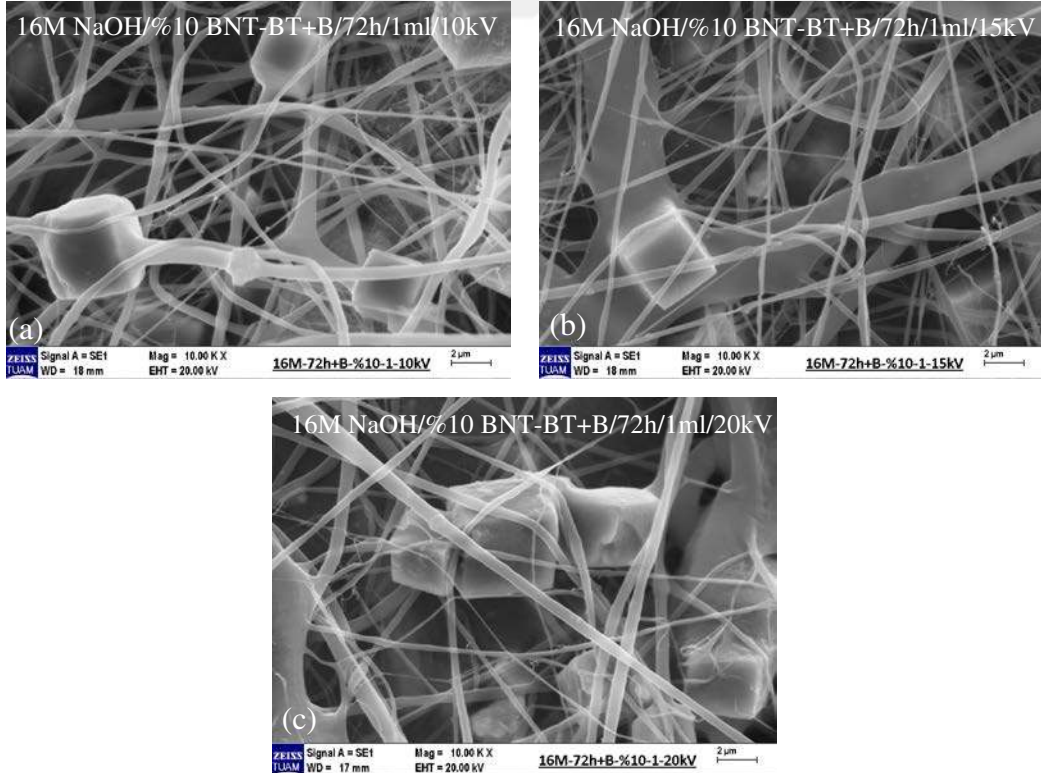
Şekil 4.36 14M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B^{+3} tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



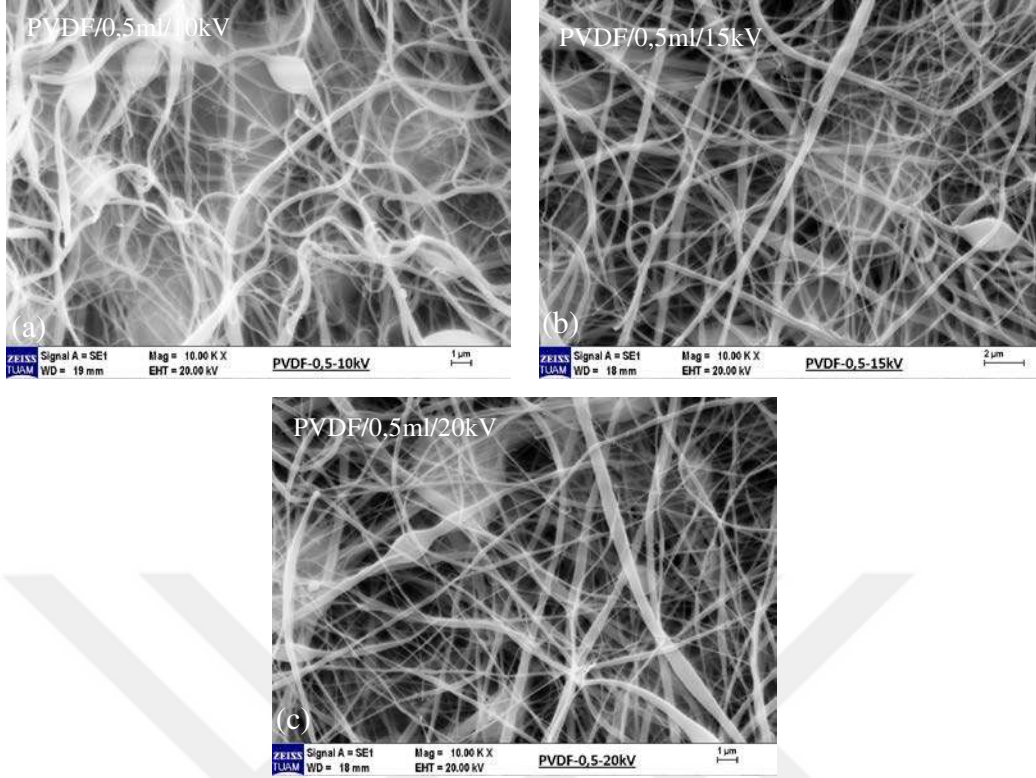
Şekil 4.37 14M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B^{+3} tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



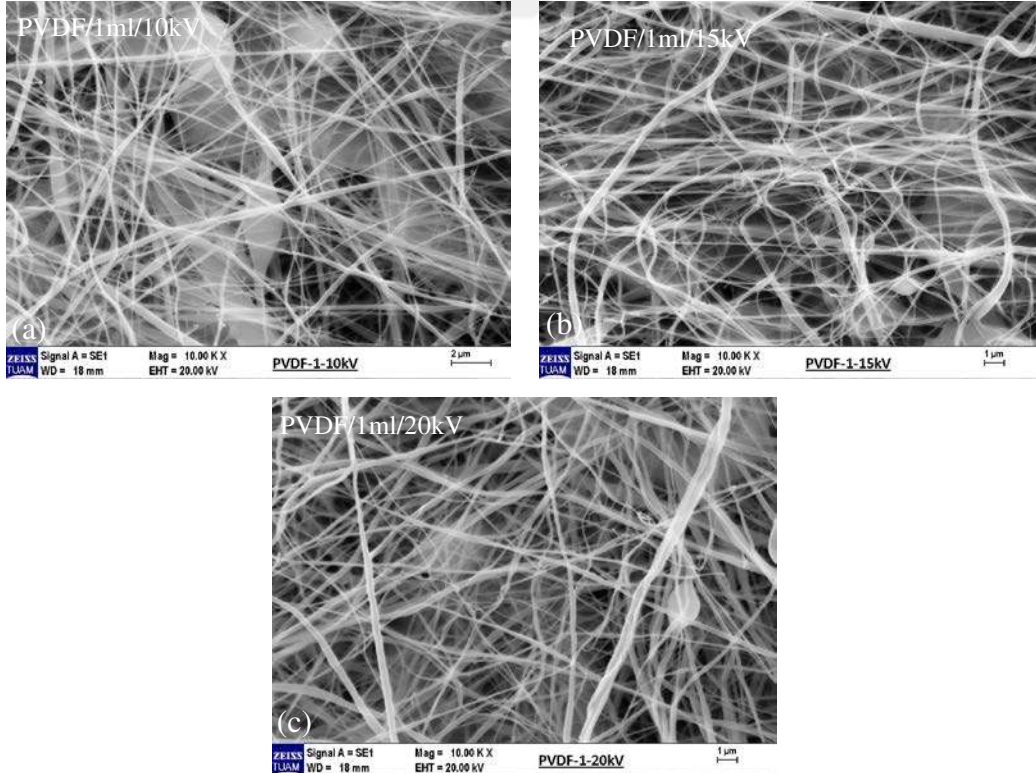
Şekil 4.37 16M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B³⁺ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



Şekil 4.38 16M NaOH/72h/BNT-BT+%1 B³⁺ tozunun PVDF' e %10 katkısıyla ve 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



Şekil 4.39 PVDF çözeltisinin 0,5 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.



Şekil 4.40 PVDF çözeltisinin 1 mL akış hızı, a)10, b)15, c)20 kV eğirme voltajlarıyla üretilen liflerin SEM analiz sonuçları.

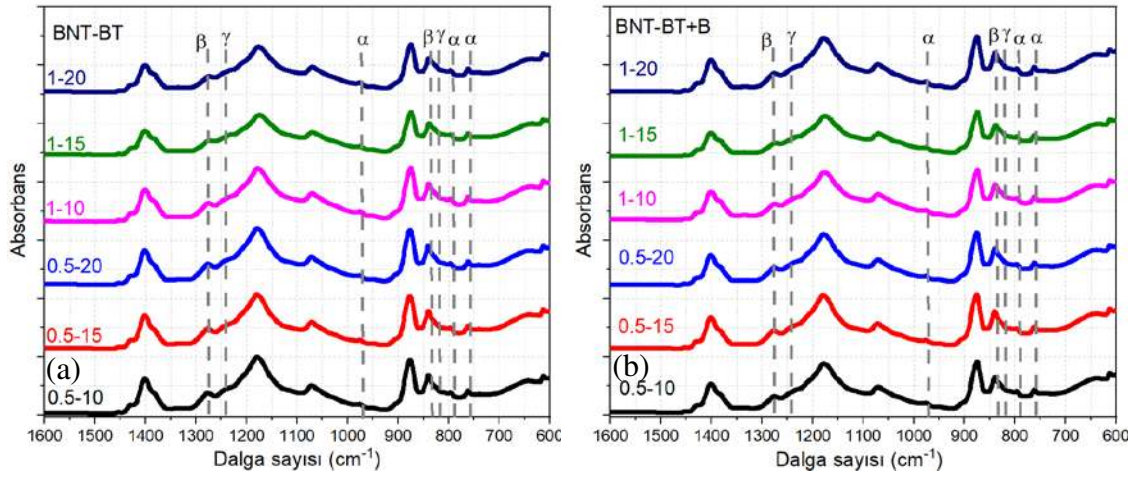
Elektro-eğirme yöntemi kullanılarak ağırlıkça %15 PVDF içeren ve çözücü olarak %70 DMF / %30 Aseton karışımı kullanılan çözeltilerle deneyler gerçekleştirildi. Hazırlanan çözeltiler, homojen bir polimer matris elde etmek amacıyla manyetik karıştırıcıda 72 saat boyunca çözdürülmüş ve elektro-eğirme için uygun akışkan özellikleri sağlanmıştır.

SEM analiz sonuçlarına bakıldığında yapılan katkıların fiber yapısına dahil olduğu görülmektedir. Küresel, iğnemi veya küp morfolojisine sahip piezoseramik tozların lif yapısının içinde bulunduğu, lif yüzeylerinde açıkça belli olmaktadır. Ayrıca yapılan EDX analizi sonuçlarında katkı olarak kullanılan piezoseramik tozların elementel olarak varlığı kanıtlanmıştır. Elektro-eğirme sırasında optimum koşulların belirlenebilmesi için literatürde düşük akış hızı ve yüksek voltaj değerlerinin olması öngörülmektedir. Bu bilgi ışığında aşırı düşük voltaj ve çok yüksek akış hızı değerlerinde çalışılmamıştır. Deneysel çerçeve eldeki altyapının ve sarf malzemenin en verimli şekilde kullanılabilmesi için belirtilen akış hızı ve voltaj değerlerinde tasarlanmıştır. Sadece PVDF ile yapılan ön çalışmalarda 5 kV eğirme voltajı ve 2 mL/h akış hızında istenilen fiber yapısının oluşmadığı görülmüştür.

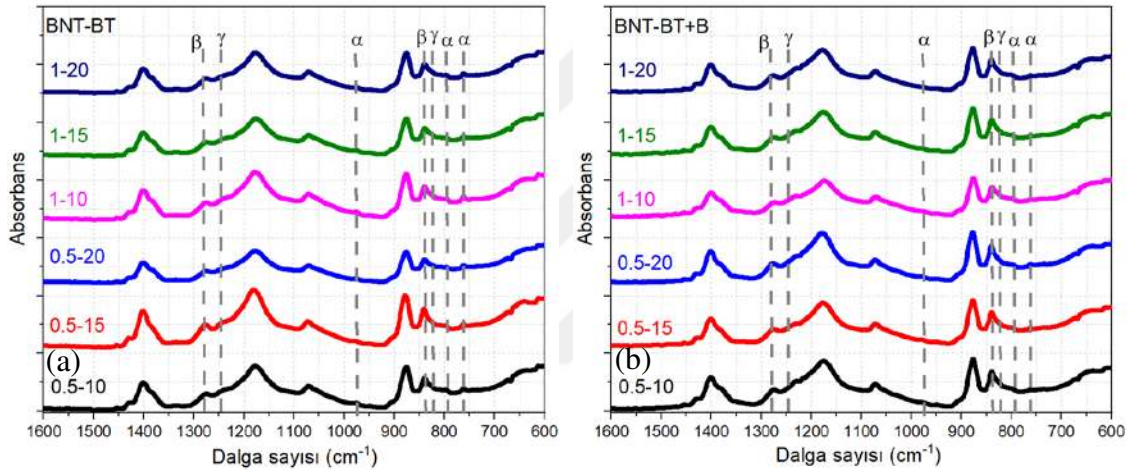
Eğirme voltajı sadece fiber oluşumu için kritik değil maksimum polarizasyon için de gereklidir. Dolayısıyla farklı eğirme voltajı değerleri belirlenmesinin bir nedeni de budur. Voltaj değerlerine bağlı sonuçlar piezoelektrik özellik gösteren PVDF polimerindeki faz oranları ve dielektrik ölçümlerde görülmektedir.

4.5 Elektro-eğirme Sonucu Elde Edilen Lif Numunelerin FTIR Analizi Sonuçları

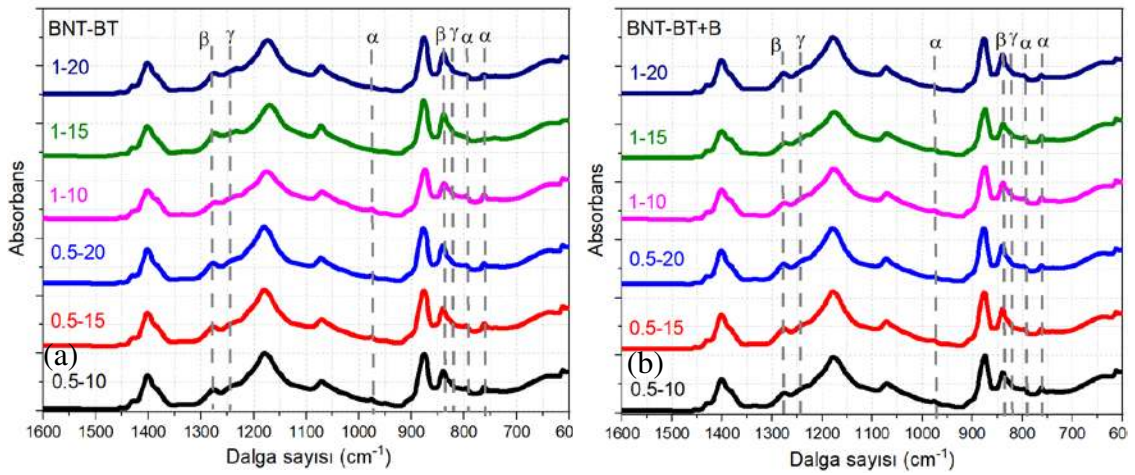
Hidrotermal yöntemle sentezlenen BNT-BT ve BNT-BT + %1 mol B³⁺ katkılı tozların PVDF polimerine katkılanmasıyla elde edilen lif yapılarının kimyasal bileşimini ve fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirildi. FTIR analizi, üretilen tüm numunelerde karakteristik bağları ve seramik-polimer etkileşimlerini değerlendirmek için uygulandı. Spektrum analizleri, PVDF matrisine eklenen seramik katkıların kimyasal yapı üzerindeki etkisini, polimerin faz yapısındaki değişimleri ve olası yeni bağ oluşumlarını incelemek amacıyla detaylı olarak değerlendirildi.



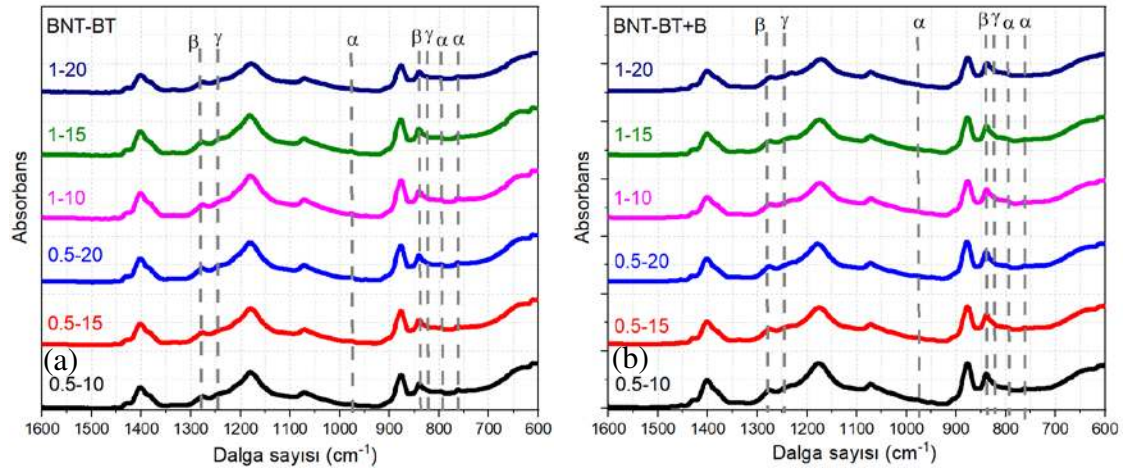
Şekil 4.41 12M NaOH/a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF %5 katkılıyarak, 10, 15, 20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.



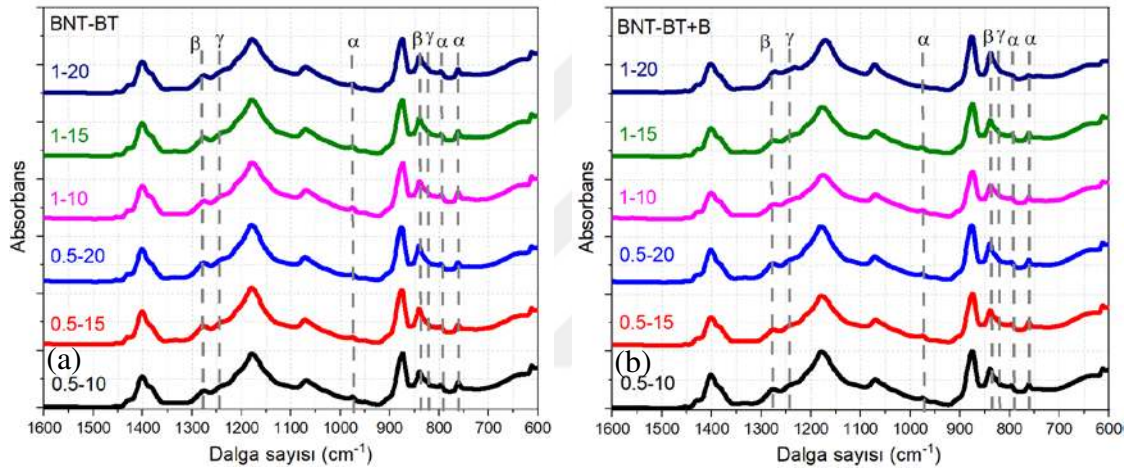
Şekil 4.42 12M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF %10 katkılıyarak, 10, 15, 20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.



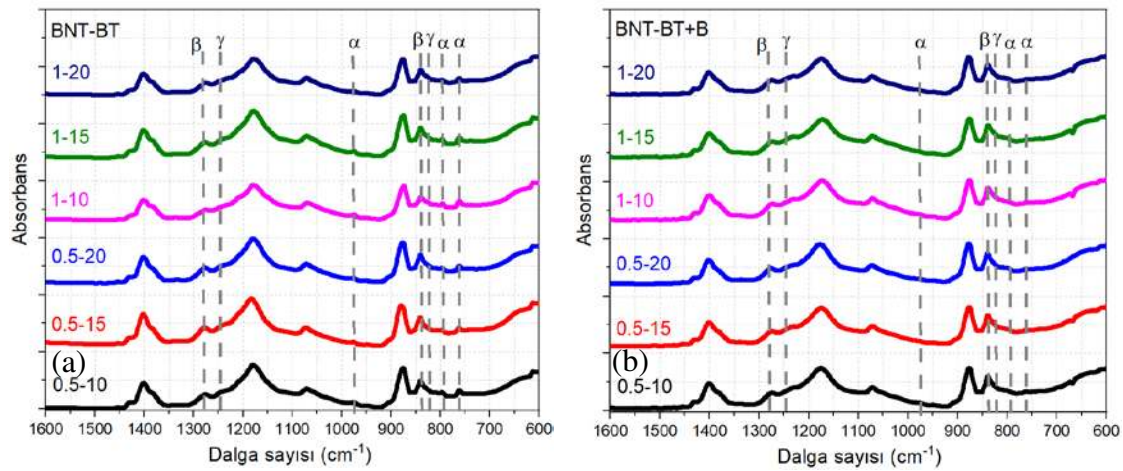
Şekil 4.43 14M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF %5 katkılıyarak, 10, 15, 20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.



Şekil 4.44 14M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF %10 katkılıyarak, 10, 15, 20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.

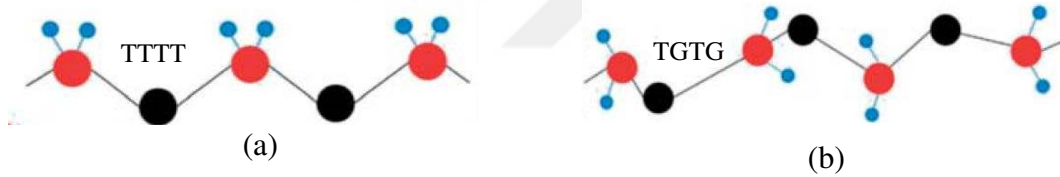


Şekil 4.45 16M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF %5 katkılıyarak, 10, 15, 20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.



Şekil 4.46 16M NaOH/ a) BNT-BT ve b) BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF %10 katkılıyarak, 10, 15, 20 kV eğirme voltajlarında, 0,5-1 mL akış hızında üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.

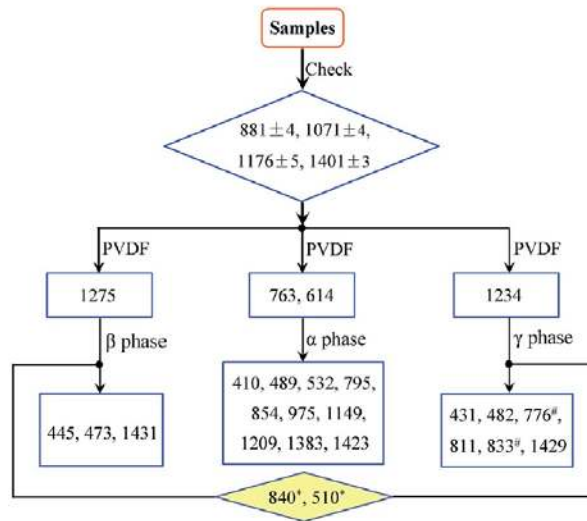
FTIR analizi sonucunda β fazındaki artış gözlemlenmesi, piezoelektrik özelliklerin arttığı yönünde yorumlanmaktadır (Cozza vd. 2013). Piezoelektrik β fazının tayini bu açıdan önemlidir. PVDF polimer malzemelerde piezoelektrik özellik gösteren faz β fazıdır. PVDF; yapısı ile de doğal olarak ilişkili olan piezo, piroelektrik özelliklerinden dolayı yaygın şekilde incelenmiş, yarı kristalin bir polimerdir. İçlerinde α ve β fazlarının en yaygın fazlar olduğu 5 farklı kristal yapı (α , β , γ , δ ve ϵ) rapor edilmiştir. PVDF birincil olarak α fazından oluşmaktadır ve bu faz termal olarak kararlı olup, moleküler dipollerin antiparalel olduğu TGTG' (T-trans, G-gauche+, G'-gauche) dihedral yapı gösterir, bu da non-polar kristal yapı ile sonuçlanır. β fazı, polar C-F ve C-H bağlarının karbon omurgasına dikey bir dipol momentine sahip olduğu TTTT yapısı gösterir. Ek olarak, tüm zincirler dipollerle paralel doğrultuda yönelmektedir, bu nedenle β fazı diğer fazlar arasında en yüksek kendiliğinden polarizasyona sahip olan fazdır. Ortam sıcaklığı ve basıncı altında kinetik olarak kararlı olan β fazı, üstün piezo ve piroelektrik özellikler gösteren ve dolayısıyla piezoelektrik kumaşların tasarımı için en ilgi çekici fazdır (Soin vd. 2014).



Şekil 4.47 a) TTTT yapı ve b) TGTG' dihedral yapının şematik gösterimi (Soin vd. 2014).

PVDF'nin üç ana α , β ve γ polimorfu için FTIR absorpsiyon zirveleri üç ana kategoriye ayrılabilir. Bunlar; her üç fazda da ortaya çıkan ortak pikler, üç aşamadan yalnızca birinde görünen özel zirveler ve iki farklı fazdan gelebilecek çift zirveler. Genel olarak, spektrum 881, 1071, 1176 ve 1401 cm^{-1} civarında yüksek yoğunluk daha önce bazı makalelerde kristal fazları karakterize etmek için kullanılmıştır. Bununla birlikte, 876-885, 1067-1075, 1171-1182 ve 1398-1404 cm^{-1} aralığındaki pikler, α -, β - ve γ -fazlarının örneklerinde veya diğer karışık sistemlerde benzer özelliklere sahiptir. Başka bir deyişle, bunlar her üç fazda da ortaya çıkan ortak zirvelerdir. Özel tepe noktaları, karşılık gelen kristal fazları tanımlamak için kullanılabilirken, ikili tepe noktaları, küçük dalga sayısı kaymaları (tipik olarak 2 cm^{-1} içinde) veya deneysel koşullara bağlı olarak gerçekten farklı fazlar için deneysel belirsizliğin sonuçları olabilir. Spesifik olarak, α fazı için özel

tepe noktaları (α fazının karakteristik bantları) 410, 489, 532, 614, 763, 795, 854, 975, 1149, 1209, 1383 ve 1423 cm^{-1} civarındadır; β fazı için özel tepe noktaları 445, 473 ve 1275 cm^{-1} civarındadır ve γ fazı için özel tepe noktaları 431, 482, 811 ve 1234 cm^{-1} civarındadır. Buna karşılık, zirveler 837-841 ve 508-512 cm^{-1} aralığı, birçok farklı numunede görünebilmesine rağmen, β ve γ fazı için absorpsiyonlar, α fazınınkinden çok daha güçlüdür. Bu nedenle bu iki tepe noktası (840* ve 510* cm^{-1}) elektroaktif β ve/veya γ fazlarını karakterize etmek için kullanılabilir. β ve γ fazları 1428-1432 cm^{-1} aralığında çok yakın pikler gösterse de, çeşitli sonuçlar sırasıyla 1431 ve 1429 cm^{-1} 'deki piklerin β ve γ fazlarının karakteristik bantları olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir. Daha önce bazı yazarlar tarafından β fazına atanan 600 cm^{-1} bandı, PVDF' i karakterize etmek için kullanılmamalıdır, çünkü bu bant, 613 cm^{-1} 'deki diğer yoğun tepe noktası nedeniyle, α fazı olanlar da dahil olmak üzere birçok numunede yaygın olarak görülür. Sadece yüksek sıcaklıkta kristalleşme γ -fazında, 776 ve 833 cm^{-1} bantlarının diğer γ -fazı hakimiyet örneklerinde oldukça nadiren gözlemlendiği belirtilmektedir. Üç fazın miktarları herhangi bir yüzdede olabileceğinden, bu fazları izlemek için evrensel ama basit bir prosedür oluşturmak bu nedenle çok önemlidir. 763 ve/veya 614, 1275 ve 1234 cm^{-1} 'deki bantların sırasıyla α , β ve γ fazlarını ayırt etmek ve tanımlamak için tutarlı bir şekilde kullanılabilirliği bulunmuştur (Cai vd. 2017).



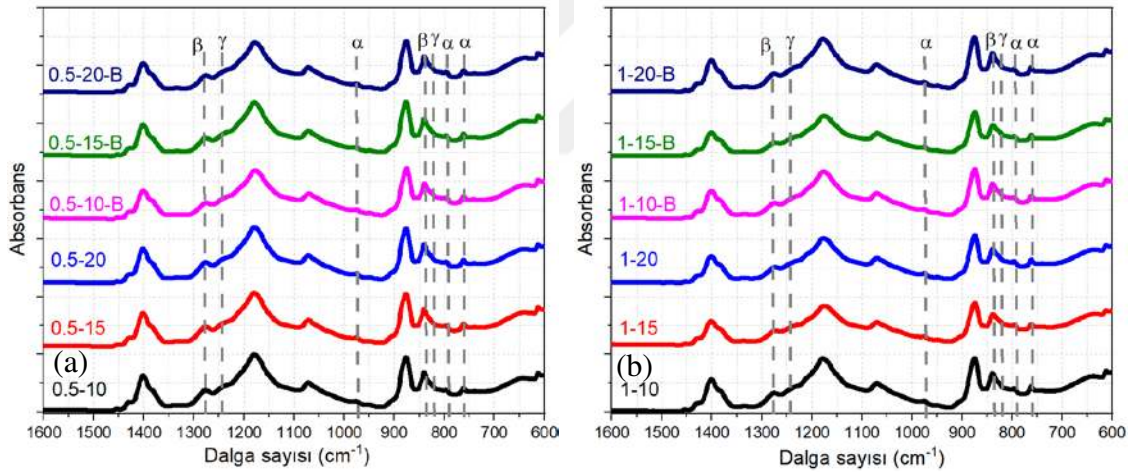
Şekil 4.48 α , β ve γ fazlarının tanımlanması için akış diyagramı; 840* ve 510*, sırasıyla 837-841 ve 508-512 cm^{-1} aralığındaki bantları temsil eder; 776# ve 833#, belirli süreçlere dayalı olası varyasyonları yansıtır (Cai vd. 2017).

840* cm⁻¹ bandı, diğer bant bilgilerine dayalı olarak β , γ veya her iki faza atanabildiğinden, elektroaktif β ve γ fazlarının (F_{EA}) herhangi bir numunedeki kristal bileşenler cinsinden nispi fraksiyonu, örneğin sadece iki faz ($\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$ veya $\beta + \gamma$) veya üç faz ($\alpha + \beta + \gamma$) içeren bir numune, eşitlik 4.1 ile ölçülebilir:

$$F_{EA} = \frac{I_{EA}}{\left(\frac{K_{840*}}{K_{763}}\right)I_{763} + I_{EA}} \times 100 \quad (4.1)$$

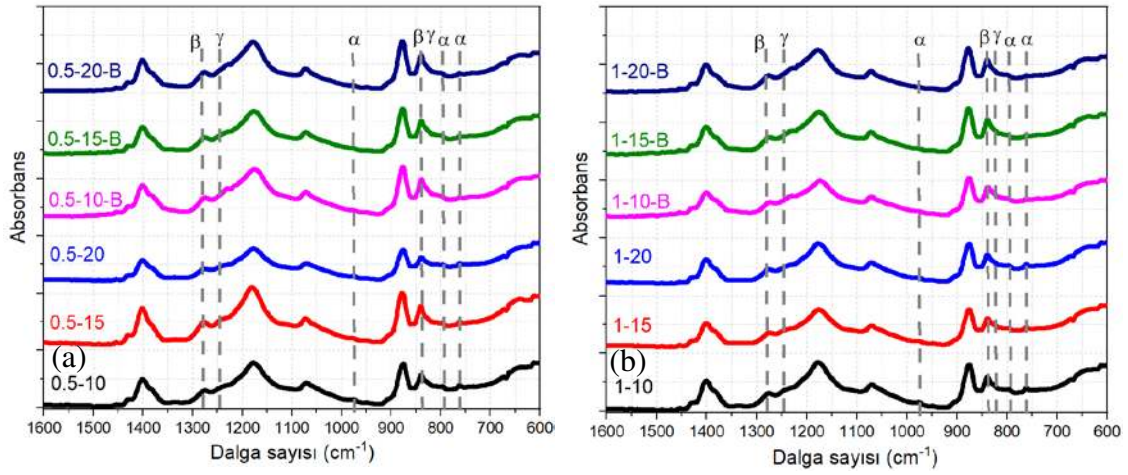
Burada, I_{EA} ve I_{763} sırasıyla 840* ve 763 cm⁻¹'deki absorpsiyon değerleridir; K_{840*} ve K_{763} , değerleri sırasıyla 7.7×10^4 ve 6.1×10^4 cm² mol⁻¹ olan ilgili dalga sayılarındaki absorpsiyon katsayılarıdır (Cai vd. 2017).

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{(1,26)A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100 \quad (4.2)$$

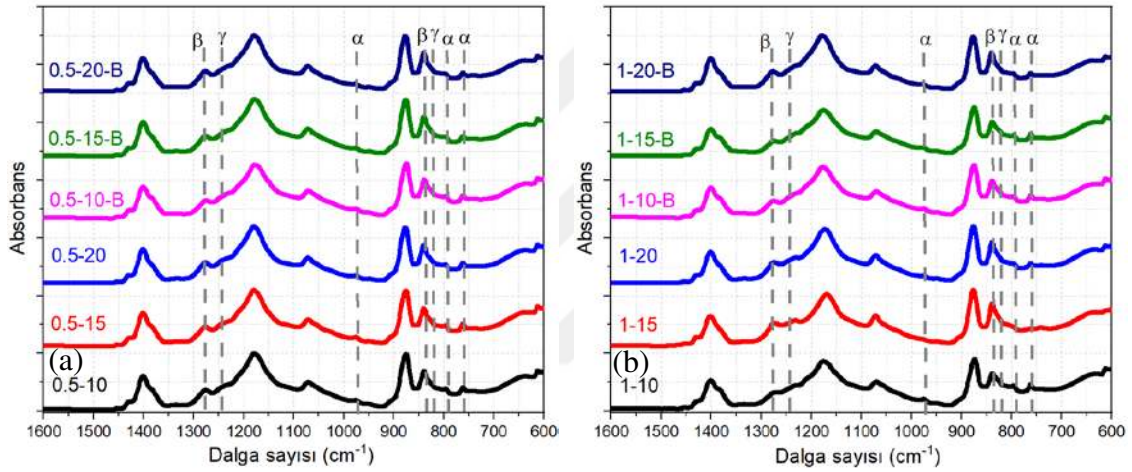


Şekil 4.49 12M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF' e %5 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.

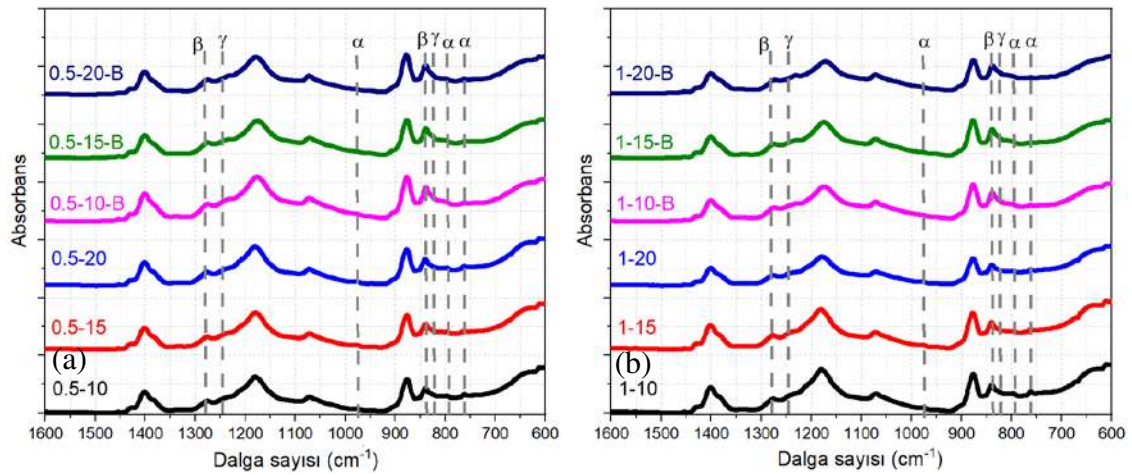
Şekil 4.49,50,51' de BNT-BT+ %1 mol B³⁺ ve BNT-BT tozu kullanılarak üretilen örneklerin FTIR sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikler incelendiğinde bor katkısının piezoelektrik özelliklerin oluşmasını sağlayan β fazında artışa neden olduğu görülmektedir.



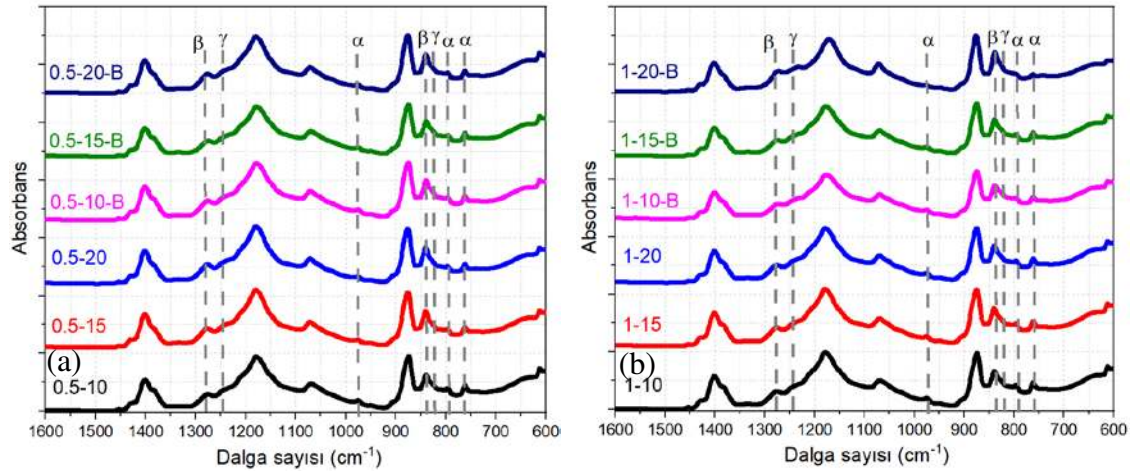
Şekil 4.50 12M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF' e %10 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.



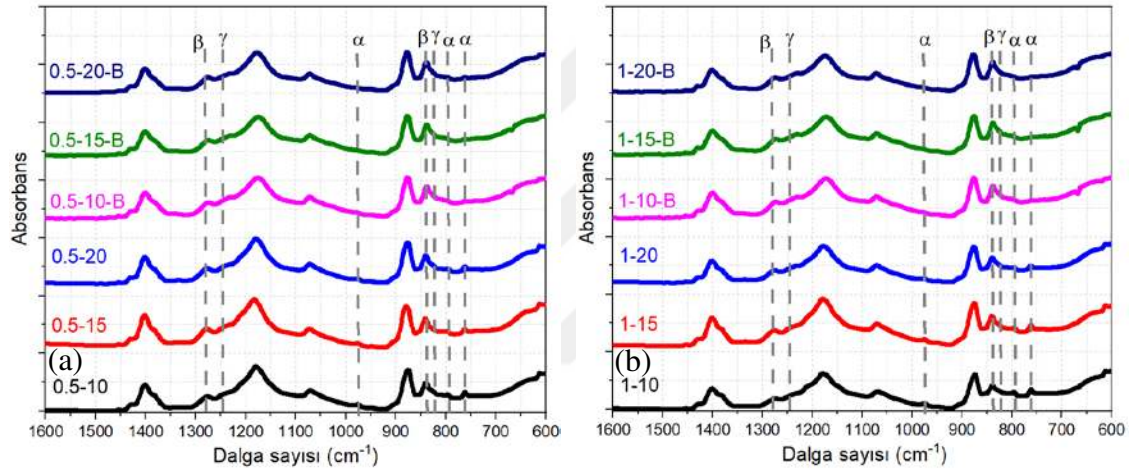
Şekil 4.51 14M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF' e %5 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.



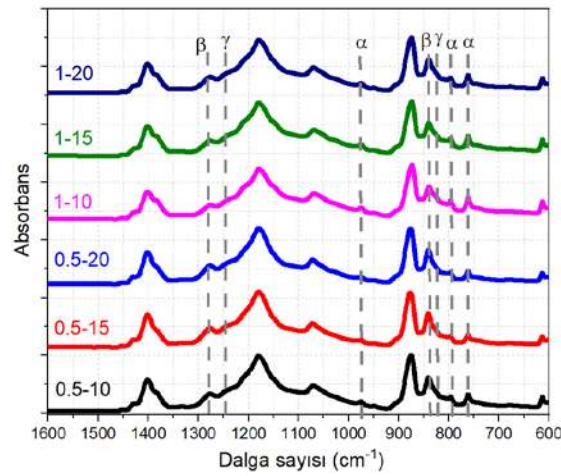
Şekil 4.52 14M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B³⁺ tozunu PVDF' e %10 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.



Şekil 4.53 16M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B+3 tozunu PVDF' e %5 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.



Şekil 4.54 16M NaOH/BNT-BT ve BNT-BT+%1B+3 tozunu PVDF' e %10 katkılayarak 10, 15, 20 kV voltaj ve a) 0,5, b)1 mL akış ile üretilen fiberlerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.



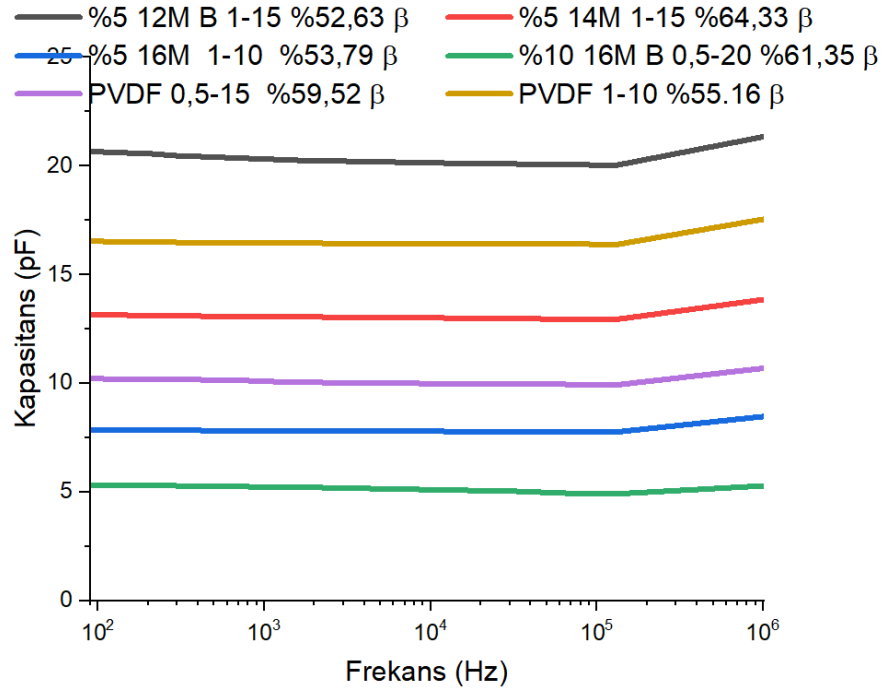
Şekil 4.55 PVDF ile 10, 15, 20 kV eğirme ve 0,5/1 mL akış ile üretilen fiberlerin FTIR sonuçları.

4.6 Elektro-eğirme Sonucu Elde Edilen Lif Numunelerin Dielektrik Ölçüm Sonuçları

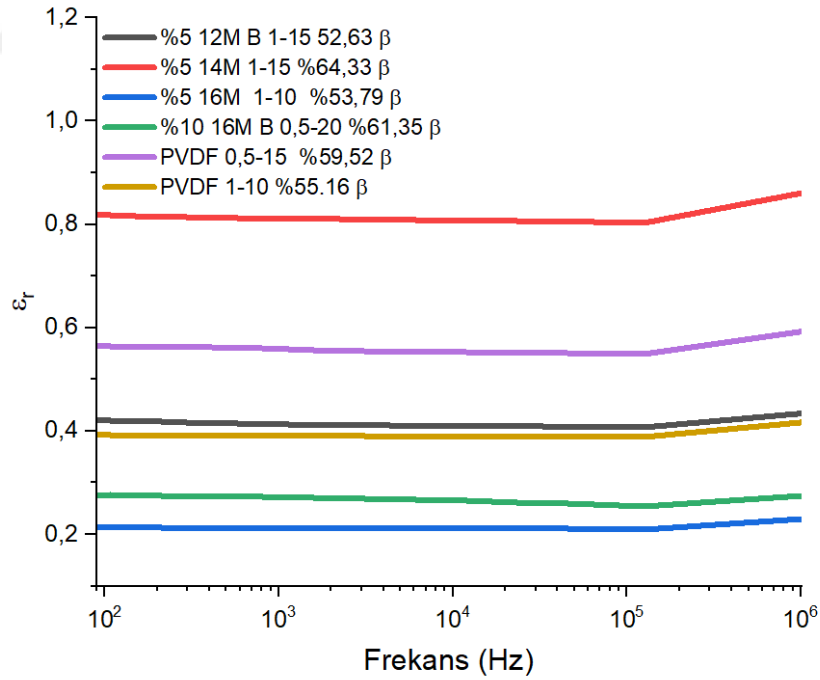
Elektro-eğirme yöntemiyle farklı molaritelerde üretilen BNT-BT ve BNT-BT+%1B⁺³ tozunun yine ağırlıkça farklı oranlarda PVDF polimerine katkılanmasıyla üretilen fiber örneklerin farklı frekans aralıklarında ölçülen dielektrik özelliklerine ait grafiksel veriler bu bölümde sunulmaktadır. Ölçümler, 1 Hz – 1 MHz frekans aralığında, oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Elde edilen veriler doğrultusunda, kapasitans (C), dielektrik sabiti (ϵ_r) ve dielektrik kayıp faktörü ($\tan \delta$) değerlerinin frekansa bağlı değişimi incelendi.

Grafikler aracılığıyla, malzemenin elektrik alan altında gösterdiği davranış frekansın bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiş, özellikle düşük ve yüksek frekans bölgelerindeki eğilimler üzerinde durulmuştur. Analizler katkısız BNT-BT ve mol% 1 B⁺³ katkılı BNT-BT tozları ile üretilen fiberlerdeki en yüksek ve en düşük β faz oranına sahip örnekler üzerinde gerçekleştirildi. Bu örnekler katkısız PVDF örnekler ile karşılaştırılarak değerlendirmeler yapılmıştır.

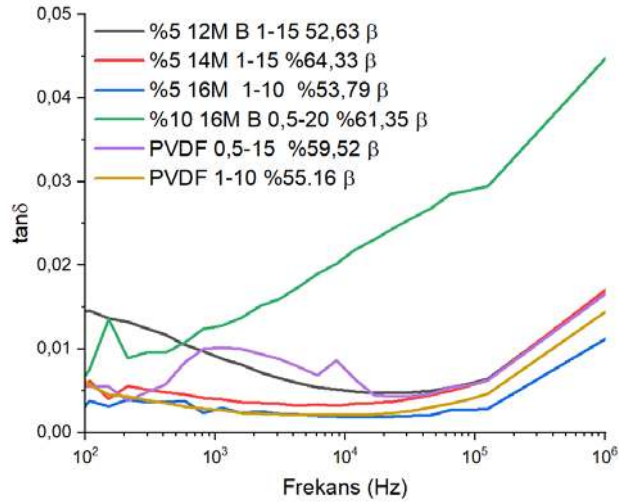
Öncelikle ölçülen kapasitans değerleri 10^2 - 10^6 Hz frekans aralığı için Şekil 4.56' da verilmiştir. Ölçümlerin gerçekleştirildiği numune kalınlık ve geometrisine bağlı olarak değişen kapasitans değerleri denklem (3.1) ile hesaplanarak daha sağlıklı kıyaslamalar yapılabilmesi amacıyla dielektrik sabiti (ϵ_r) değerleri Şekil 4.57'de sunulmuştur. Tüm örneklerde genel olarak yüksek frekans ($>10^5$ Hz) bölgesinde ϵ_r değerlerinde bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek frekanslarda dipol hizalanmasının zorlaşmasına rağmen, katkı maddelerinin etkisiyle dielektrik tepkinin arttığını göstermektedir. En yüksek ϵ_r değeri, 14M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %5 katkısı ile ve 1 mL akış hızı, 15 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneğinde (%5 14M 1-15) 0.9 civarında elde edildi. Bu örnek aynı zamanda en yüksek β -faz oranına (%64,33) sahiptir. Bu durum, β -fazın dielektrik özellikler üzerindeki olumlu etkisini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.56 Üretilen farklı örneklerde kapasitansın ölçüm frekansına bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.57 Üretilen farklı örneklerde dielektrik sabitinin (ϵ_r) ölçüm frekansına bağlı olarak değişimi.



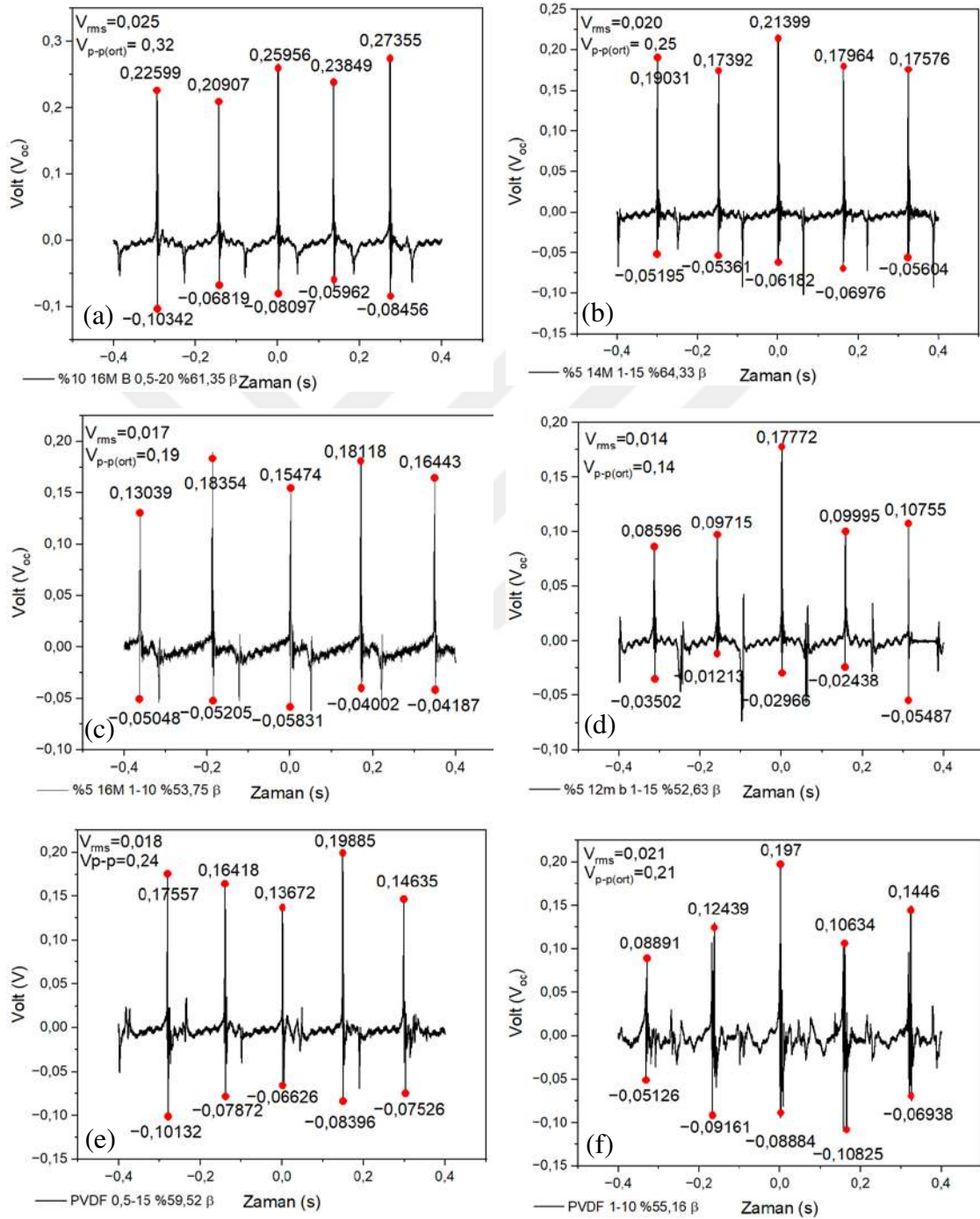
Şekil 4.58 Üretilen farklı örneklerde dielektrik kayıp faktörünün ($\tan \delta$) ölçüm frekansına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.58’de görüldüğü üzere, $\tan \delta$ değerleri düşük frekanslarda daha düşük seviyelerde seyrederken, frekans arttıkça özellikle bazı örneklerde belirgin bir artış göstermektedir. Özellikle 16M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B⁺³ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %10 katkısı ile ve 0,5 mL akış hızı, 20 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneği, yüksek frekanslarda belirgin şekilde artan $\tan \delta$ değerleri (~0,045’e kadar) ile dikkat çekmektedir. Bu artış, bu örnekteki katkı maddesinin polarizasyon mekanizmaları üzerinde oluşturduğu enerji kayıplarını işaret etmektedir. Diğer örnekler görece daha düşük ve sabit $\tan \delta$ değerleri göstermiştir; bu da onları düşük kayıplı dielektrik uygulamalar için uygun kılabilir.

4.7 Esnek Nanojenaratörlerin Piezoelektrik Performansı

Tez çalışması kapsamında farklı PVDF bazlı kompozit örneklerden elde edilen piezoelektrik sinyaller değerlendirilmiş ve ortalama tepe-tepe gerilim ($V_{p-p(ort)}$) değerleri ile β -faz oranları karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, piezoelektrik çıkış performansının β -faz miktarıyla doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Özellikle 16M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B⁺³ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %10 katkısı ile ve 0,5 mL akış hızı, 20 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneği, %61,35 oranında β -faz içeriğiyle 0,32 V’luk en yüksek çıkış gerilimini üretmiştir. Bunu sırasıyla 14M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %5

katkısı ile ve 1 mL akış hızı, 15 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneği (0,25 V), PVDF 0,5 mL akış hızı ve 15 kV eğirme voltajında üretilen fiber örneği (0,24 V) ve PVDF 1 mL akış hızında, 10 kV eğirme voltajında üretilen (0,21 V) fiber örnekleri takip etmektedir.



Şekil 4.59 Anlık bası altında çıkış sinyallerinin açık devre gerilim (V_{oc}) – zaman (s) grafikleri (a) %10 16M B 0,5-20, b) %5 14M 1-15, c) %5 16M 1-10, d) %5 12M B 1-15, e) PVDF 0,5-15, f) PVDF 1-10).

Öte yandan, en düşük çıkış gerilimi 0,14 V ile 12M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B³ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %5 katkısı ile ve 1 mL akış hızı, 15 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneği örneğinde gözlemlenmiştir. Bu durum, β -faz kristallenmesinin piezoelektrik cevaba etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Yapıdaki β -faz oranının artışı, uygulanan mekanik zorlamalara karşı daha etkin dipol yönelimi sağlayarak çıkış sinyalinin genliğini artırmaktadır. Dolayısıyla, enerji hasadı uygulamaları açısından β -faz oranı yüksek PVDF bazlı malzemeler daha avantajlı bir profil sergilemektedir.

Sunulan çıkış sinyali analizleri, farklı PVDF bazlı kompozit numuneler için osiloskop yardımıyla kaydedilen gerilim-zaman verilerine dayanmaktadır. Her bir numunenin piezoelektrik cevabı, tekrarlanan mekanik uyarılar altında ortaya çıkan pozitif ve negatif tepe noktalarının farkı olan ortalama tepe-tepe gerilim ($V_{p-p(ort)}$) değeri ile nicel olarak değerlendirilmiştir.

Efektif voltaj (V_{rms}), zamana bağlı bir gerilim sinyalinin ortalama güç taşıma kapasitesini tanımlar. Piezoelektrik enerji hasadı uygulamalarında, sinyalin tepe değerlerinden çok sürekli olarak iletebildiği enerji esas olduğundan, V_{rms} değeri sistem performansının güvenilir bir ölçüsüdür. Tüm ölçümlerde V_{rms} değeri denklem (4.3) yardımıyla hesaplandı.

$$V_{rms} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T V^2(t) dt} \quad (4.3)$$

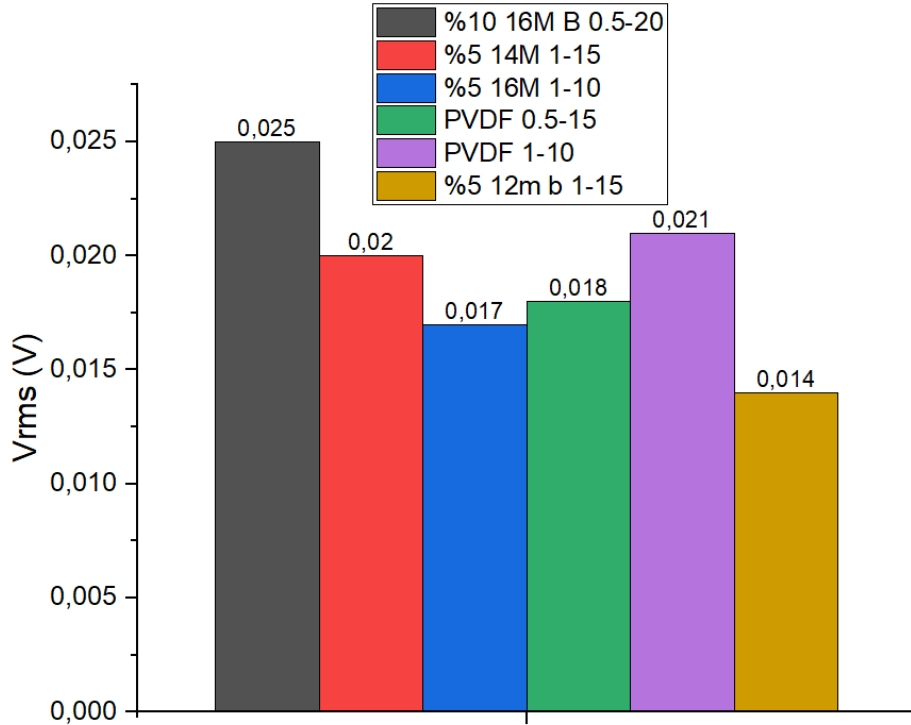
$$V_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i^2} \quad (4.4)$$

Bu formül, sinyalin karelerinin ortalamasının kareköküdür, sayısal veriler için denklem (4.4) kullanılabilir ve dalga şekli ne olursa olsun geçerlidir. Piezoelektrik malzemelerin verdiği sinyaller genellikle düzensiz ve darbe tipinde olduğu için numerik integral yöntemiyle hesaplanması gereklidir (Paralı vd. 2023).

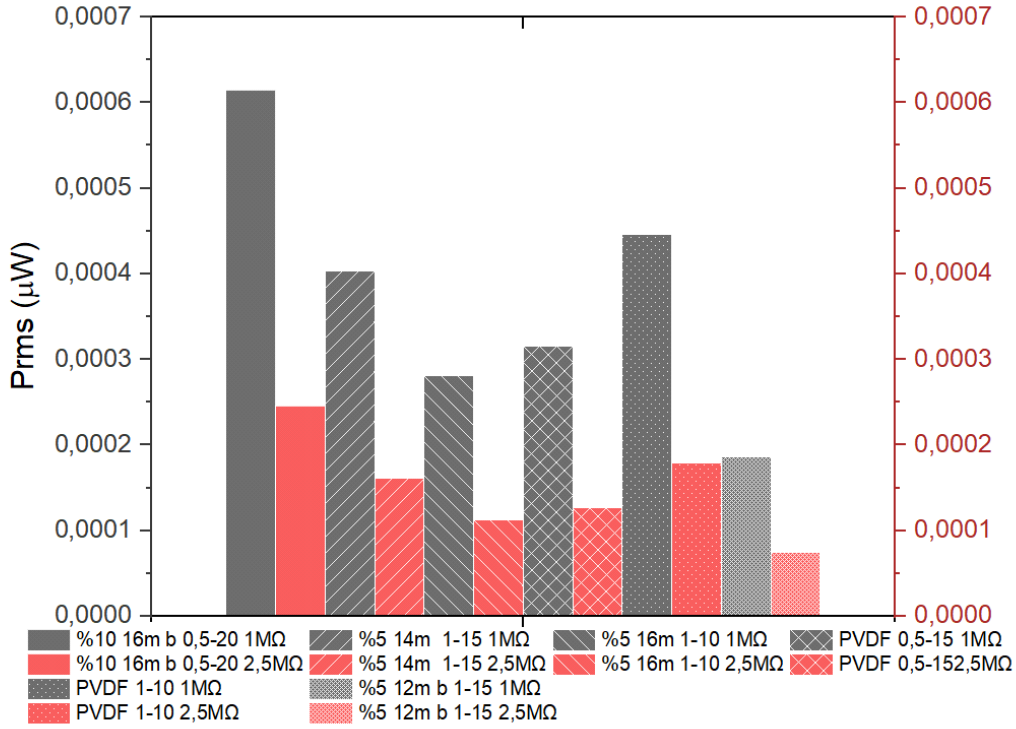
En yüksek V_{rms} değeri 0,025 V ile 16M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B³ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %10 katkısı ile ve 0,5 mL akış hızı, 20 kV eğirme

voltajı ile üretilen fiber örneğinde gözlemlenmiş, bu örnekte aynı zamanda β -faz oranı da oldukça yüksektir (%61,35). Bahsi geçen örnek hem kristal yapı hem de katkı oranı açısından ideal bir enerji üretim profili sunmuştur. En düşük V_{rms} değeri 0,014 V ile 12M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B³⁺ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %5 katkısı ile ve 1 mL akış hızı, 15 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneğine aittir. Bu örnekte β -faz oranı da görece düşüktür (%52,63), bu da dipol yönelim kabiliyetinin sınırlı olduğunu ve piezoelektrik cevabın zayıf kaldığını göstermektedir. V_{rms} değeri ile β -faz oranı arasında doğrusal olmayan ama pozitif korelasyon mevcuttur. Bu durum, kristallenme seviyesinin piezoelektrik enerji dönüşümünde belirleyici olduğunu teyit etmektedir.

Numunelerin piezoelektrik enerji üretim potansiyeli, yalnızca gerilim-zaman grafikleri ile değil, aynı zamanda yük altında sağlanan ortalama güç değerleri (P_{rms}) üzerinden de değerlendirildi. Bu amaçla, belirlenen numunelerin efektif gerilim (V_{rms}) değeri hesaplandı ve denklem 4.5 kullanılarak farklı yük dirençleri altında üretebileceği



Şekil 4.60 Efektif voltaj gerilimi değerlerinin (V_{rms}) karşılaştırmalı grafikleri.



Şekil 4.61 Ortalama güç değerlerinin (P_{rms}) karşılaştırmalı grafikleri.
ortalama güç (P_{rms}) değerleri hesaplandı (Paralı vd. 2023).

$$Prms = \frac{V_{rms}^2}{R} \quad (4.5)$$

Burada V_{rms} sinyalin efektif gerilimini, R ise piezoelektrik malzemenin bağlı olduğu dış yük direncini ifade etmektedir. Çalışma kapsamında 1 MΩ ve 2,5 MΩ gibi yaygın piezoelektrik uygulamalarda karşılaşılan yük dirençleri dikkate alındı; her örnek için ayrı ayrı P_{rms} hesaplamaları gerçekleştirildi. Sonuçlar, yük direnci arttıkça iletilebilen ortalama gücün azaldığını ortaya koymuştur. Bu durum, güç formülündeki ters orantıdan kaynaklanmaktadır.

16M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B³⁺ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %10 katkısı ile ve 0,5 mL akış hızı, 20 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneği, 0,025 V V_{rms} değeri ile 1 MΩ yük altında 0,625 μW, 2,5 MΩ altında ise 0,250 μW ortalama güç üretmiştir. Bu değer, test edilen örnekler arasında en yüksek güç üretim kapasitesine sahip kompoziti işaret etmektedir. Buna karşılık, 12M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-

BT+%1B⁺³ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %5 katkısı ile ve 1 mL akış hızı, 15 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneği yalnızca 0,078 μ W güç üretmiş olup, en düşük P_{rms} değerine sahiptir. Bu düşük performans, örneğin daha zayıf β -faz kristallenmesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, PVDF esaslı numunelerde de etkili güç üretimi gözlemlenmiş; 1 mL akış hızında ve 10 kV eğirme voltajı ile üretilen katkısız PVDF örneği 0,021 V V_{rms} değeri ile 2,5 M Ω yük altında 0,176 μ W güç üretmiştir. Bu durum, katkı oranlarının ve β -faz oranının optimize edilmesi ile PVDF'nin piezoelektrik enerji hasadı için uygun bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

P_{rms} değeri yalnızca sinyal genliğinin değil, aynı zamanda yüklenen etkileşimin de bir fonksiyonudur. Bu nedenle, enerji hasadı uygulamalarında performans değerlendirmesi yapılırken sadece tepe gerilim (V_{p-p}) ya da V_{rms} değerleri değil, mutlaka P_{rms} değerleri de dikkate alınmalıdır.

Bu çalışmada doğrudan yük altında güç ölçümü yapılmamış; yalnızca açık devre (open-circuit) çıkış gerilimi olan V_{oc} değerleri kaydedilmiştir. P_{rms} değerleri, alınan sinyallerden okunan efektif gerilim (V_{rms}) değerlerinden hesaplanmış ve farklı yük dirençleri için güç öngörüsü yapılmıştır. Bu hesaplamalarla, sistemin yük ile eşleşme durumundaki potansiyel güç üretiminin gösterimi ve kıyaslanması amaçlanmıştır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, hidrotermal yöntemle sentezlenen BNT-BT ve BNT-BT + %1 mol B⁺³ katkılı piezoseramik tozların PVDF polimeri içerisine katkılanarak elektro-eğirme yöntemiyle üretilen lif yapılar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel analizler kapsamında XRD, SEM-EDX ve FTIR gibi karakterizasyon yöntemleri kullanılarak kristal yapı, morfolojik özellikler ve piezoelektrik performans değerlendirilmiştir.

5.1 Kristal Yapı ve Faz Oluşumu (XRD Analizi)

Yapılan XRD analizlerinde farklı NaOH molariteleri (12M, 14M, 16M) ve farklı reaksiyon süreleri (48-72 saat) ile sentezlenen piezoseramik tozların kristal faz yapısında belirgin bir bozulma olmadığı görülmüştür. %1 mol B⁺³ katkısının ikincil bir faz oluşturmada kristal yapıya başarılı bir şekilde dahil olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, hidrotermal sentez sürecinin optimize edildiğini ve uygun sentez koşulları sağlandığında istenilen kristal fazın başarılı bir şekilde elde edilebileceğini göstermektedir.

5.2 Morfolojik Değişimler (SEM-EDX Analizi)

SEM görüntüleri, NaOH molaritesinin ve reaksiyon süresinin toz morfolojisi üzerinde önemli değişikliklere neden olduğunu ortaya koymuştur. 12M ve 14M NaOH çözeltileriyle sentezlenen tozlarda yoğun aglomerasyon ve ince taneli yapılar gözlemlenmiştir. 16M NaOH kullanıldığında ise belirgin bir tane büyümesi oluşmuştur ve B⁺³ katkısıyla morfoloji tamamen kübik yapıya dönüşmüştür. Elektro-eğirme yöntemiyle elde edilen PVDF kompozit liflerinde, katkılı piezoseramik tozların homojen dağılım gösterdiği ve morfolojide herhangi bir bozulmaya yol açmadığı SEM ve EDX analizleri ile doğrulanmıştır.

5.3 Kimyasal Bileşim ve Piezoelektrik Faz Dönüşümleri (FTIR Analizi)

FTIR analiz sonuçlarına göre, B⁺³ katkılı piezoseramik tozların PVDF polimerine dahil edilmesiyle piezoelektrik özellik gösteren β -faz oranının arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1 12M NaOH çözeltisi ile sentezlenen BNT-BT+ %1 mol B⁺³ ve BNT-BT tozunu %10 katkılayarak ve 10, 15 ve 20 kV eğirme voltajı uygulanarak 0,5 ve 1 mL akış hızında üretilen fiber yapının FTIR analiz sonuçlarının β -fazındaki artış oranları

12 M	0,5ml-2h			1ml-1h		
	10kV	15kV	20kV	10kV	15kV	20kV
Katkısız	53,7549	57,2876	51,3687	53,7612	52,9793	54,2348
B ⁺³ Katkılı	59,3990	58,3594	60,5651	55,5921	57,5586	59,5497
Değişim (%)	10,50	1,87	17,90	3,41	8,64	9,80

Çizelge 5.2 14M NaOH çözeltisi ile sentezlenen BNT-BT+ %1 mol B⁺³ ve BNT-BT tozunu %10 katkılayarak ve 10, 15 ve 20 kV eğirme voltajı uygulanarak 0,5 ve 1 mL akış hızında üretilen fiber yapının FTIR analiz sonuçlarının β -fazındaki artış oranları

14 M	0,5ml-2h			1ml-1h		
	10kV	15kV	20kV	10kV	15kV	20kV
Katkısız	50,8532	51,476	51,8019	51,3456	51,4434	50,4759
B ⁺³ Katkılı	58,3416	57,9369	59,2722	57,5329	58,8226	56,9476
Değişim (%)	14,73	12,55	14,42	12,05	14,34	12,82

Çizelge 5.3 16M NaOH çözeltisi ile sentezlenen BNT-BT+ %1 mol B⁺³ ve BNT-BT tozunu %10 katkılayarak ve 10, 15 ve 20 kV eğirme voltajı uygulanarak 0,5 ve 1 mL akış hızında üretilen fiber yapının FTIR analiz sonuçlarının β -fazındaki artış oranları

16 M	0,5ml-2h			1ml-1h		
	10kV	15kV	20kV	10kV	15kV	20kV
Katkısız	54,0242	55,8872	56,4220	48,1898	53,4676	53,9094
B ⁺³ Katkılı	58,2957	58,8316	60,9725	58,4512	58,3349	60,2074
Değişim (%)	7,91	5,27	8,07	21,29	9,10	11,68

Özellikle; piezoseramik katkının PVDF matrisinde piezoelektrik özellikleri güçlendirdiğini ve β -faz oluşumuna olumlu katkı sağladığını göstermektedir. FTIR analizleri sonucunda; B⁺³ katkısıyla üretilen BNT-BT PVDF'e katkı olarak kullanıldığında örneklerin tamamında β -fazında %1,87 ile %21,29 arasında değişen oranlarda artışa neden olmuştur. Sonuçlar Çizelge 5.1,2 ve 3'de verilmiştir.

Değerler aşağıda verilen denklem (5.1) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Artış} = ((\text{Yeni Değer} - \text{Eski Değer}) / \text{Eski Değer}) \times 100 \quad (5.1)$$

5.4 Elektro-Eğirme Parametrelerinin Etkisi

Çalışmada farklı eğirme voltajları (10 kV, 15 kV, 20 kV) ve çözelti akış hızları (0,5 mL/h ve 1 mL/h) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre;

- Eğirme voltajının fiber çapı üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı, ancak ferroelektrik özelliklere katkı sağladığı belirlenmiştir.
- Fiber çaplarının 214 nm ile 776 nm arasında değiştiği, 20 kV eğirme voltajında üretilen örneklerde fiber çapının daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.
- Bu sonuçlar, elektro-eğirme parametrelerinin kontrol edilerek piezoelektrik özelliklerin optimize edilebileceğini göstermektedir.

5.5 Dielektrik Ölçümler ve Piezoelektrik Enerji Hasadı

Elektriksel karakterizasyon, dielektrik özellikler ve piezoelektrik enerji hasadı performansı olmak üzere iki temel başlık altında değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler hem malzemenin kristal yapısının hem de üretim parametrelerinin piezoelektrik özellikler üzerindeki etkisini ortaya koymuştur.

Dielektrik ölçümler kapsamında, elde edilen veriler, numunelerde yüksek β -faz içeriği bulunan kompozitlerin, daha düşük $\tan \delta$ ve daha yüksek dielektrik sabiti (ϵ_r) değerleri sergilediğini göstermiştir. Bu durum, yüksek polarizasyon kabiliyetine sahip β -faz kristal yapısının, dipol yönelimi açısından daha kararlı bir ortam sağladığını ve enerji kaybının azaltıldığını ortaya koymaktadır. Özellikle düşük frekanslarda gözlemlenen dielektrik sabiti değerleri, elektriksel alanın dipol yönelimine zaman tanıdığını göstermekte ve piezoelektrik cevabın kuvvetli olabileceğine işaret etmektedir.

Piezoelektrik enerji hasadı testlerinde ise osiloskop ile kaydedilen çıkış gerilimi-zaman

sinyalleri analiz edilmiş, ortalama tepe-tepe gerilim ($V_{p-p(ort)}$) değerleri ile β -faz oranları karşılaştırılmıştır. Elde edilen veriler, piezoelektrik cevabın doğrudan β -faz kristallenmesi ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. En yüksek $V_{p-p(ort)}$ değeri, %61,35 β -faz oranına sahip 16M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B⁺³ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %10 katkısı ile ve 0,5 mL akış hızı, 20 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber numunesinde 0,32 V olarak ölçülmüştür. Bu değer, bu örneğin mekanik enerjiye etkin şekilde elektriksel cevap ürettiğini göstermektedir. Diğer yandan, 12M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B⁺³ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %5 katkısı ile ve 1 mL akış hızı, 15 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneğinde gözlemlenen 0,14 V'luk düşük çıkış gerilimi, daha düşük β -faz oranının piezoelektrik performansı sınırlandırdığını doğrulamaktadır.

Grafiksel analizde hem dielektrik sabit hem de $V_{p-p(ort)}$ değerlerinin, β -faz miktarı ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular, piezoelektrik enerji hasadı uygulamalarında malzeme seçiminde yüksek β -faz içeriğine sahip PVDF kompozitlerinin tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir. Aynı zamanda, dielektrik özelliklerin optimize edilmesi, malzemenin enerji dönüşüm verimliliğini doğrudan etkilemektedir.

PVDF esaslı piezoelektrik fiber numunelerden elde edilen sinyaller, açık devre gerilimi (V_{oc}) temel alınarak değerlendirilmiş ve bu sinyallerden sayısal değerlendirme yöntemiyle efektif gerilim (V_{rms}) değerleri hesaplanmıştır. V_{rms} verilerinden yola çıkılarak, teorik olarak farklı yük dirençleri altında üretilebilecek ortalama güç (P_{rms}) değerleri belirlenmiştir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken önemli bir husus, P_{rms} değerlerinin doğrudan ölçülmemiş, V_{oc} tabanlı sinyalden elde edilmiş olmasıdır. Bu nedenle, elde edilen P_{rms} sonuçları, sistemin gerçek yük altında üreteceği güçten ziyade, potansiyel enerji çıkışı hakkında teorik bir değerlendirme sunmaktadır.

Yapılan analizlerde, örneklerin V_{oc} ve V_{rms} değerleri arasında tutarlı bir artış eğilimi gözlemlenmiş; daha yüksek açık devre gerilimi üreten numuneler, benzer şekilde daha yüksek V_{rms} ve buna bağlı olarak daha yüksek P_{rms} değeri üretmiştir. 16M NaOH çözeltisiyle elde edilen BNT-BT+%1B⁺³ tozunun PVDF polimerine ağırlıkça %10 katkısı ile ve 0,5 mL akış hızı, 20 kV eğirme voltajı ile üretilen fiber örneği hem en yüksek V_{oc}

değerlerinden birini sunmuş, hem de 0.025 V V_{rms} değeri ile 2.5 M Ω yük altında yaklaşık 0.25 μ W teorik güç üretmiştir. Bu bulgu, β -faz oranı yüksek örneklerin dipol yönelimi açısından daha etkin yapı sergilediğini ve bu durumun hem gerilim genliğine hem de enerji dönüşüm kapasitesine olumlu katkı sağladığını göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma PVDF tabanlı piezoelektrik malzemelerin enerji hasadı potansiyelini hem dielektrik hem de dinamik gerilim ölçümleri üzerinden ortaya koymakta; üretim koşullarının ve kristal faz kompozisyonunun optimizasyonunun, cihaz performansı açısından belirleyici olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.4 Farklı PVDF Esaslı örnekler için ölçülen Voc (V_{p-p}), hesaplanan V_{rms} ve tahmini P_{rms} değerleri (1 M Ω ve 2.5 M Ω yük altında).

Örnek	Voc(V_{p-p}) [V]	V_{rms} [V]	$P_{rms}(1M\Omega)$ [μ W]	$P_{rms}(2.5M\Omega)$ [μ W]
%5 12m b 1-15	0.14	0.014	1.96E-04	7.84E-05
%10 16M B 0.5-20	0.32	0.025	6.25E-04	2.50E-04
%5 14M 1-15	0.25	0.02	4.00E-04	1.60E-04
%5 16M 1-10	0.19	0.017	2.89E-04	1.16E-04
PVDF 0.5-15	0.24	0.018	3.24E-04	1.30E-04
PVDF 1-10	0.21	0.021	4.41E-04	1.76E-04

5.6 Genel Değerlendirme

Çalışma kapsamında elde edilen veriler doğrultusunda, hidrotermal sentez ile üretilen piezoseramik tozların PVDF polimerine başarılı bir şekilde dahil edildiği ve piezoelektrik performans açısından olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Sonuç olarak;

- Kristal yapı açısından uygun sentez koşulları belirlenmiş, %1 mol B^{+3} katkısının olumsuz bir etki oluşturmadığı ve β -fazında artışa neden olduğu tespit edilmiştir.
- Morfolojik incelemeler, NaOH molaritesi ve reaksiyon süresinin toz morfolojisi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.
- FTIR analizleri, piezoelektrik özelliklerin β -faz oluşumuyla desteklendiğini ve katkı oranına bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur.

- Elektro-eğirme sürecinde farklı eğirme voltajları ve çözelti akış hızlarının fiber morfolojisi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.
- Bu alışma, evre dostu kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesi açısından önemli katkılar sunmakta ve gelecekteki piezojeneratör uygulamalarında kullanılabilir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.



6. GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, hidrotermal yöntemle sentezlenen BNT-BT ve BNT-BT+ %1 mol B^{+3} seramik tozlarının PVDF matrisine katkılanmasıyla oluşturulan kompozit fiber yapılar üzerine yoğunlaşmış; katkı oranı ve elektro-eğirme parametreleri optimize edilerek piezoelektrik ve dielektrik performanslar detaylı şekilde değerlendirilmiştir. Gelecek çalışmalarda, farklı kristal faz geçişlerini teşvik eden ileri işleme uygulamalarının (örneğin ısıtılma işlemi, yüzey modifikasyonu gibi) etkileri araştırılarak β -faz içeriğinin daha da artırılması ve buna bağlı olarak piezoelektrik cevabın güçlendirilmesi önerilmektedir. Ayrıca, yalnızca BNT-BT ve BNT-BT+ %1 mol B^{+3} katkısıyla sınırlı kalmadan, KNN, $BaTiO_3$ veya ZnO gibi farklı piezoelektrik aktif seramiklerin PVDF matrisine katkılanarak çok bileşenli (hibrit) sistemlerin geliştirilmesi, karşılaştırmalı analizlerle literatürdeki yerini güçlendirecek nitelikte olacaktır.

Elektriksel karakterizasyon süreçlerinde, piezoelektrik kompozit malzemelerin performansının anlaşılması açısından kritik öneme sahip olsa da ölçüm sonuçlarının güvenilirliği üzerinde etkili olabilecek birçok deneysel zorluk barındırmaktadır. Özellikle düşük gerilimli sinyallerin ölçümünde çevresel gürültü, elektromanyetik parazit ve cihaz hassasiyetinin sınırlı olması gibi faktörler ölçüm tekrarlanabilirliğini ve doğruluğunu olumsuz etkileyebilmektedir. Ayrıca, fiber yapıları kompozitlerde elektrotlama işleminin homojen yapılamaması, temas direnci, malzeme yüzeyindeki düzensizlikler ve numune şeklinin standardizasyondan sapması da ölçümlerde belirsizlik yaratabilmektedir. Bu bağlamda, ileriki çalışmalarda ölçüm düzeneklerinin daha kontrollü ortamlarda gerçekleştirilmesi, numune-elektrot arayüzünün optimize edilmesi, yüksek hassasiyetli veri toplama sistemlerinin kullanılması ve çoklu numune üzerinden istatistiksel analiz yapılması önerilmektedir. Ayrıca, sadece klasik LCR metodu yerine piezoelektrik cevabın frekans-bağımlı dinamik davranışlarını da içeren geniş bantlı karakterizasyon yöntemlerinin (lazer doppler vibrometri, AFM-tabanlı piezorespons metotları gibi) kullanılması, elde edilen verilerin daha kapsamlı ve güvenilir hale gelmesini sağlayacaktır.

Öte yandan, geliştirilen kompozit fiberlerin yalnızca statik karakterizasyonlarının ötesine

geçilerek, çevresel etkilere karşı stabilite testleri, esneklik-yorgunluk dayanımı, biyouyumluluk ve suya/havaya karşı direnç gibi uygulama odaklı özelliklerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda özellikle giyilebilir piezoelektrik sensörler, biyomekanik enerji dönüştürücüler veya çevresel titreşim hasat sistemlerine entegre edilebilecek yapılar üzerine uygulamalı deneyler yapılması, bu malzemelerin potansiyelini endüstriyel ve teknolojik boyutta daha görünür kılacaktır. Son olarak, geliştirilen fiber tabanlı kompozitlerin büyük ölçekli üretilebilirliğine ve cihaz entegrasyonuna yönelik süreç tasarımlarının yapılması, araştırmanın sonraki adımları açısından önem arz etmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Ahmadi B, Rodrigue D, 2024, Electrospinning: Processes, Structures, and Materials, *Macromol*, 4, 58-103.
- Ahmed A, Xu L, 2020, Numerical analysis of the electrospinning process for fabrication of composite fibers, *Thermal Science*, 24, 2377-2383.
- Al-Hazeem N Z A, 2018, In *Novel Nanomaterials - Synthesis and Applications, Nanofibers and Electrospinning Method*. InTech,.
- Andrew J S, Clarke D R, 2008, Effect of electrospinning on the ferroelectric phase content of polyvinylidene difluoride fibers, *Langmuir*, 24, 670-672.
- Baji A, Mai Y W, Li Q, Liu Y, 2011, Electrospinning induced ferroelectricity in poly(vinylidene fluoride) fibers, *Nanoscale*, 3, 3068-3071.
- Ballato A, 1996, Piezoelectricity: History and New Thrusts, *IEEE Ultrasonics Symposium*, 575-583.
- Bergmann C P, Erhart J, Pülpán P, Pustka M, 2017, *Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering Series Editor: Piezoelectric Ceramic Resonators*, 251s,.
- Berlincourt D, 1980, Piezoelectric ceramics characteristics and applications, *The Journal of the Acoustical Society of America*, 68, S40-S40.
- Cai X, Lei T, Sun D, Lin L, 2017a, A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR, *RSC Advances*, 7, 15382-15389.
- Callister W D, 2017, *Materials Science and Engineering An Introduction by William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch (z-lib.org)*, 1-975s,.
- Cauda V, Canavese G, Stassi S, 2015, Nanostructured piezoelectric polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 132,.
- Chang Y, Wu J, Liu Z, Sun E, Liu L, Kou Q, Li F, Yang B, Cao W, 2020, Grain-Oriented Ferroelectric Ceramics with Single-Crystal-like Piezoelectric Properties and Low Texture Temperature, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12, 38415-38424.

- Cheng R, Xu Z, Chu R, Hao J, Du J, Li G, 2015, Microstructure, electrical properties of Bi₂NiMnO₆-doped 0.935(Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO₃-0.065BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 580-584.
- Choi S, Jiang Z, 2006, A novel wearable sensor device with conductive fabric and PVDF film for monitoring cardiorespiratory signals, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 128, 317-326.
- Cozza E S, Monticelli O, Marsano E, Cebe P, 2013a, On the electrospinning of PVDF: Influence of the experimental conditions on the nanofiber properties, *Polymer International*, 62, 41-48.
- Damaraju S M, Wu S, Jaffe M, Arinze T L, 2013, Structural changes in PVDF fibers due to electrospinning and its effect on biological function, *Biomedical Materials (Bristol)*, 8,.
- Dittmer R, 2013, Lead-Free Piezoceramics – Ergodic and Nonergodic Relaxor Ferroelectrics Based on Bismuth Sodium Titanate, Technische Universitat Darmstadt, PhD. Thesis, 225s, Darmstadt.
- Doshi J, Reneker D H, 1993, Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers, *IEEE*, 1698-1703.
- Eitel R E, 2003, Novel Piezoelectric Ceramics: Development of High Temperature, High Performance Piezoelectrics on The Basis of Structure, The Pennsylvania State University, PhD. Thesis, 174s, Pennsylvania.
- Ende D A, 2012, Structured Piezoelectric Composites Materials and Applications, 168s,.
- Feng Z, Zhao Z, Liu Y, Liu Y, Cao X, Yu D G, Wang K, 2023, Piezoelectric Effect Polyvinylidene Fluoride (PVDF): From Energy Harvester to Smart Skin and Electronic Textiles, *Advanced Materials Technologies*, 8,.
- Forward K M, Flores A, Rutledge G C, 2013, Production of core/shell fibers by electrospinning from a free surface, *Chemical Engineering Science*, 104, 250-259.
- Fukada E, 2000, Special Issue Papers History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers, *ieee transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 47, 1277-1290.

- Genenko Y A, Glaum J, Hoffmann M J, Albe K, 2015, Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 192, 52-82.
- Ghasemian M B, Lin Q, Adabifiroozjaei E, Wang F, Chu D, Wang D, 2017, Morphology control and large piezoresponse of hydrothermally synthesized lead-free piezoelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ nanofibres, *RSC Advances*, 7, 15020-15026.
- Guo Y, Zhang H, Zhong Y, Shi S, Wang Z, Wang P, Zhao Y, 2023, Triboelectric Nanogenerator-Based Near-Field Electrospinning System for Optimizing PVDF Fibers with High Piezoelectric Performance, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15, 5242-5252.
- Gül M, 2019, Çok Katmanlı Piezoelektrik Seramiklerin Tasarımı, Üretimi ve Elektriksel Yorulma Davranışlarının Karakterizasyonu, Doktora Tezi, 202s, Afyonkarahisar.
- Hadimani R L, Bayramol D V, Sion N, Shah T, Qian L, Shi S, Siores E, 2013, Continuous production of piezoelectric PVDF fibre for e-textile applications, *Smart Materials and Structures*, 22, 1-6.
- Jaffe B, Cook W R, Jaffe H, 1971, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, 317s, New York.
- Jain A, J P K, Kumar J S, Kumar Sharma A, Typical Properties and Specific Applications of Piezoelectric Polymer,.
- Jiyong H, Yinda Z, Hele Z, Yuanyuan G, Xudong Y, 2017, Mixed effect of main electrospinning parameters on the β -phase crystallinity of electrospun PVDF nanofibers, *Smart Materials and Structures*, 26,.
- Kabakov P, Kim T, Cheng Z, Jiang X, Zhang S, 2025, The Versatility of Piezoelectric Composites, 22, 43.
- Kaspar P, Sobola D, Částková K, Knápek A, Burda D, Orudzhev F, Dallaev R, Tofel P, Trčka T, Grmela L, vd., 2020, Characterization of polyvinylidene fluoride (Pvdf) electrospun fibers doped by carbon flakes, *Polymers*, 12, 1-15.
- Kawai H, 1969, The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride), *Japanese Journal of Applied Physics*, 8, 975-976.

- Khanbareh H, 2016, Expanding the Functionality of Piezo-Particulate Composites, 11s,.
- Khanbareh H, Topolov V Y, Bowen C R, 2019, Piezo-Particulate Composites Manufacturing, Properties, Applications, 160s,.
- Lee C S, Joo J S, Han S, Koh S K, 2005, An approach to durable PVDF cantilevers with highly conducting PEDOT/PSS (DMSO) electrodes, Sensors and Actuators, A: Physical, 121, 373-381.
- Lei T, Yu L, Zheng G, Wang L, Wu D, Sun D, 2015, Electrospinning-induced preferred dipole orientation in PVDF fibers, Journal of Materials Science, 50, 4342-4347.
- Liu X, Ma J, Wu X, Lin L, Wang X, 2017, Polymeric Nanofibers with Ultrahigh Piezoelectricity via Self-Orientation of Nanocrystals, ACS Nano, 11, 1901-1910.
- Liu Y, Lu Y, Dai S, 2009, Hydrothermal synthesis of monosized Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ spherical particles under low alkaline solution concentration, Journal of Alloys and Compounds, 484, 801-805.
- Lu R, Yuan J, Shi H, Li B, Wang W, Wang D, Cao M, 2013, Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of lead-free bismuth sodium titanate nanostructures via the hydrothermal route, CrystEngComm, 15, 3984-3991.
- Ma Y J, Cho J H, Lee Y H, Kim B I, 2006, Hydrothermal synthesis of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ piezoelectric ceramics, Materials Chemistry and Physics, 98, 5-8.
- Manjón-Sanz A M, Dolgos M R, 2018, Applications of Piezoelectrics: Old and New, Chemistry of Materials, 30, 8718-8726.
- Mason W P, 1980, Piezoelectricity, its history and applications, The Journal of the Acoustical Society of America, 68, S39-S39.
- Mokhtari F, Azimi B, Salehi M, Hashemikia S, Danti S, 2021, Recent advances of polymer-based piezoelectric composites for biomedical applications, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 122,.
- Mukherjee B K, Ren W, Liu S-F, Masys A J, Yang G, 2001, Non-linear Properties of Piezoelectric Ceramics, 4333, 41-54.
- Muruyama N, Obara H., 1983, Murayama_1983_Jpn._J._Appl._Phys._22_3,.

- Nesterović A, Vukmirović J, Stijepović I, Milanović M, Bajac B, Tóth E, Cvejić Ž, Srdić V V., 2021, Structure and dielectric properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ piezoceramics prepared using hydrothermally synthesized powders, Royal Society Open Science, 8,.
- Newnham Robert E., 2005, Properties of Materials, 391s,.
- Nye J F, 1957, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, 110-130s, Oxford.
- O'hagan D, 2008, Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond, Chemical Society Reviews, 37, 308-319.
- Ozgul M, Kucuk A, 2016, B₂O₃ doping in 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics, Ceramics International, 42, 19119-19123.
- Pan C T, Tsai K C, Wang S Y, Yen C K, Lin Y L, 2017, Large-area piezoelectric PVDF fibers fabricated by near-field electrospinning with multi-spinneret structures, Micromachines, 8,.
- Paralı L, Koç M, Akça E, 2023, Fabrication and Characterization of High Performance PVDF-based flexible piezoelectric nanogenerators using PMN-xPT (x:30, 32.5, and 35) particles, Ceramics International, 49, 18388-18396.
- Peng J, Jeong H H, Smith M, Chikkaraddy R, Lin Q, Liang H L, De Volder M F L, Vignolini S, Kar-Narayan S, Baumberg J J, 2021, FullyPrinted Flexible Plasmonic Metafilms with Directional Color Dynamics, Advanced Science, 8,.
- Pourghaffari M, 2020, Enerji Hasatı ve Biyomedikal Uygulamalar için Manyetik Polimer Kompozitler, 99s,.
- Purushothaman S M, Tronco M F, Kottathodi B, Royaud I, Ponçot M, Kalarikkal N, Thomas S, Rouxel D, 2023, A review on electrospun PVDF-based nanocomposites: Recent trends and developments in energy harvesting and sensing applications, Polymer, 283,.
- Quan Y, Ren W, Niu G, Wang L, Zhao J, Zhang N, Liu M, Ye Z G, Liu L, Karaki T, 2018, Large Piezoelectric Strain with Superior Thermal Stability and Excellent Fatigue Resistance of Lead-Free Potassium Sodium Niobate-Based Grain

- Orientation-Controlled Ceramics, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 10220-10226.
- Ramadurai R, Kannan V, 2015, Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications. (211-232),.
- Richardson P D, 1989, Piezoelectric Polymers, *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine*, 14-16.
- Shao H, Fang J, Wang H, Lang C, Lin T, 2015, Robust Mechanical-to-Electrical Energy Conversion from Short-Distance Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Fiber Webs, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7, 22551-22557.
- Shaparov, 2011, *Microtechnology and Mems*, 498s,.
- Shenck N S, Paradiso J A, 2001, Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics, *IEEE Micro*, 21, 30-42.
- Silva P S, Diaz J C C A, Florêncio O, Venet M, M'Peko J C, 2016, Analysis of the phase transitions in BNT-BT lead-free ceramics around morphotropic phase boundary by mechanical and dielectric spectroscopies, *Archives of Metallurgy and Materials*, 61, 17-20.
- Soin N, Shah T H, Anand S C, Geng J, Pornwannachai W, Mandal P, Reid D, Sharma S, Hadimani R L, Bayramol D V, vd., 2014a, Novel “3-D spacer” all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications, *Energy and Environmental Science*, 7, 1670-1679.
- Szewczyk P K, Metwally S, Karbowniczek J E, Marzec M M, Stodolak-Zych E, Gruszczyński A, Bernasik A, Stachewicz U, 2019, Surface-Potential-Controlled Cell Proliferation and Collagen Mineralization on Electrospun Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Fiber Scaffolds for Bone Regeneration, *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 5, 582-593.
- Takenaka T, Maruyama K, Sakata K, 1991, takenaka1991, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, 2336-2339.
- Takenaka T, Nagata H, 2005, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2693-2700.

- Takenaka T, Nagata H, Hiruma Y, 2008, Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 47, 3787-3801.
- Tichý J, Erhart J, Kittinger E, Přívratská J, 2010, Fundamentals of piezoelectric sensorics: Mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials, Springer Berlin Heidelberg, 1-207s,.
- Toda M, Dahl J, 2007, PVDF corrugated transducer for ultrasonic ranging sensor, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 134, 427-435.
- Trainer M, 2003, Kelvin and piezoelectricity, *J. Phys*, 24, 535-542.
- Trelcat J F, d'Astorg S, Courtois C, Champagne P, Rguiti M, Leriche A, 2011, Influence of hydrothermal synthesis conditions on BNT-based piezoceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 1997-2004.
- Uchino K, 2010, Handbook of Advanced Dielectric Piezoelectric and Ferroelectric Materials : Synthesis, Characterisation and Applications, Woodhead Publishing Limited, 1096s,.
- Wang S H, Wan Y, Sun B, Liu L Z, Xu W, 2014, Mechanical and electrical properties of electrospun PVDF/MWCNT ultrafine fibers using rotating collector, *Nanoscale Research Letters*, 9, 1-7.
- Ward A A, 2015, Dielectric Materials for Advanced Applications, 1-70s,.
- Wiederkehr R S, Salvadori M C, Brugger J, Degaspero F T, Cattani M, 2008, The gas flow rate increase obtained by an oscillating piezoelectric actuator on a micronozzle, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 144, 154-160.
- Wu Y, Wang G, Jiao Z, Fan Y, Peng P, Dong X, 2019, High electrostrictive properties and energy storage performances with excellent thermal stability in Nb-doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based ceramics, *RSC Advances*, 9, 21355-21362.
- Yan X, Gevelber M, 2010, Investigation of electrospun fiber diameter distribution and process variations, *Journal of Electrostatics*, 458-464.
- Yan X, Marini J, Mulligan R, Deleault A, Sharma U, Brenner M P, Rutledge G C, Freyman T, Pham Q P, 2015, Slit-surface electrospinning: A novel process developed for high-throughput fabrication of core-sheath fibers, *PLoS ONE*, 10,.

- Yan Y, Li Z, Jin L, Du H, Zhang M, Zhang D, Hao Y, 2021, Extremely High Piezoelectric Properties in Pb-Based Ceramics through Integrating Phase Boundary and Defect Engineering, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13, 38517-38525.
- Zeyrek Ongun M, Paralı L, Oğuzlar S, Pechousek J, 2020, Characterization of β -PVDF-based nanogenerators along with Fe₂O₃ NPs for piezoelectric energy harvesting, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 19146-19158.
- Zhang C L, Yu S H, 2016, Spraying functional fibres by electrospinning, *Materials Horizons*, 3, 266-269.
- Zhang J, Zhao J, Quan Y, He J, Li Y, Wang Z, Zheng K, Zhuang J, Jiang Z, Wen L, vd., 2022, Fabrication and Characterization of Lead-Free BNT-6BT Ultrasonic Transducers Designed by an Intelligent Optimization Algorithm, *Crystals*, 12,.
- Zhu S, Cao L, Xiong Z, Lu C, Gao Z, 2018, Enhanced piezoelectric properties of 3-1 type porous 0.94Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.06BaTiO₃ ferroelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 2251-2255.

seramik tozunun morfoloji karakterizasyonu, Abstract Book s.115, Publication Date: 23.09.2023, 3rd International Symposium on Characterization (ISC'23) 6-8 September 2023 Sabancı Nanotechnology Research and Application Center, Istanbul, Türkiye (Oral Presentation, Abstract)

Ozgul Metin, **Tikiz Serhat**, Trolier McKinstry Susan, and Randall Clive A. (2009). Alternative Strategies to Control Electrical Fatigue in Piezoelectric Ceramics. SERES'09 I. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, Proceeding Book 1189-1201. (Abstract/Oral presentation)

