T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN KATKILI POLİMER MATRİSLİ PİEZOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

AHMET ÖZBEY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN KATKILI POLİMER MATRİSLİ PİEZOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

AHMET ÖZBEY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. EBRU MENŞUR

GEBZE
2023

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE DOUPTED POLYMER MATRIXED PIEZOCOMPOSITES

AHMET ÖZBEY

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. EBRU MENŞUR

GEBZE

2023

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JURİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 06/07/2023 tarih ve 2023/37 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ahmet ÖZBEY'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ebru MENŞUR ALKOY

ÜYE : Doç. Dr. Neslihan TAMSÜ SELLİ

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Ayşe BERKSOY YAVUZ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

…..…/…..…/..…… tarih ve ……/…….. sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Polivinilidén florür (PVDF), yumuşak esnek bir piezoelektrik polimer olmakla birlikte yüksek dielektrik geçirgenliği nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Araştırmaların pek çoğu, özellikle gömülü kapasitör, yüksek enerji yoğunluklu depolama vb. uygulamalarda oldukça yüksek potansiyel barındıran PVDF için piezoelektrik özelliklerinin geliştirilmesine odaklanılmaktadır. Piezoelektrik etki seramik malzemelerde kristal yapı ile sağlanırken, polimerlerde bu etki, iç içe geçmiş uzun zincirli moleküller arasındaki etkileşim ile birlikte bir dış alan uygulamasından sonra meydana gelmektedir ve böylelikle polimer esaslı malzemelerde yaygın olarak uygulanan metod, fonksiyonel dolgu maddelerinin bir polimer matris içerisine dahil edilerek oluşturulması olmuştur. Grafen, en-boy oranının yüksek olmasından dolayı kristaliniteyi arttırıcı etki yapmaktadır ve ek olarak da mekanik dayanımı geliştirmektedir. Bu yüzden kompozit oluşturmak için ideal bir dolgu maddesi olarak kabul görmektedir. BCZT [$0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$] ise kurşunsuz elektroseramik malzemelerin en başında gelmektedir. Bu tez çalışmasında Grafen katkılı PVDF-BCZT kompozisyonuna sahip polimer esaslı piezokompozit olarak malzeme üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Çalışmada bu amaçla şerit döküm metodu ile esnek piezokompozitler elde edilmiştir. BCZT komponenti katı hal kalsinasyonu ile sentezlenip, polimer matris içerisinde kompozit yapı oluşturması sağlanmıştır. PVDF toz formda sol-jel tekniği ile DMF(Dimetilformamid) solüsyonu içerisinde jel oluşturulup sonra yapıya katkı elementleri katılarak oluşan yeni çözeltiler şerit döküm metodu(doktor blade) ile film olarak elde edilmiştir. Daha sonra üretilen filmler, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier- dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Ultraviyole (Morötesi) (UV) ışınım, Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Üretilen piezokompozit filmlerin elektriksel ve mekaniksel performans araştırılması ve karakterizasyonu yapılmıştır. Son olarak bu çalışma Amerikan Hava Kuvvetleri Bilimsel Araştırma Ofisi (AFOSR) (American Air Force Office of Scientific Research) tarafından FA9550-18-1-0450 nolu proje ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Piezokompozit, Grafen, Enerji Toplayıcılar, PVDF, BCZT, Piezopolimer

SUMMARY

Polyvinylidene fluoride (PVDF) stands out due to its high dielectric permeability as well as being a soft flexible piezoelectric polymer. In most of the researches, especially embedded capacitor, high energy density storage etc. The focus is on improving the piezoelectric properties for PVDF, which has a very high potential in applications. While the Piezoelectric effect is provided by the crystal structure in ceramic materials, in polymers this effect occurs after an external field application with the interaction between the interlocking long chain molecules. thus, the method commonly applied in polymer-based materials is to form functional fillers by incorporating them into a polymer matrix. Due to its high aspect ratio, graphene increases the crystallinity and also improves the mechanical strength. Therefore, it is accepted as an ideal filler for creating composites. BCZT [$0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$] is one of the lead-free electroceramic materials. In this thesis, it was aimed to produce and characterize a polymer-based piezocomposite with graphene doped PVDF-BCZT composition. For this purpose, flexible piezocomposites were obtained by strip casting method. The BCZT component was synthesized by solid state calcination and a composite structure was formed in the polymer matrix. PVDF in powder form was gelled in DMF (Dimethylformamide) solution by sol-gel technique; Then, new solutions formed by adding additive elements to the gel structure were obtained as films by strip casting method (doctor blade). Subsequently, the produced films were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Ultraviolet (UV) (UV) radiation, Differential scanning calorimetry (DSC) and Scanning electron microscope (SEM). Electrical and mechanical performance investigations and characterizations of the produced piezocomposite films were made. Finally, this study was supported by the American Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) with the project number FA9550-18-1-0450.

Key Words: Piezocomposite, Graphene, Energy Harvester, PVDF, BCZT, Piezopolymer

TEŞEKKÜR

Her şeyden önce bana her zaman her türlü desteği veren danışmanım ve yol göstericim Sayın Prof. Ebru MENŞUR'a en büyük teşekkürü bir borç bilirim. Desteği, güveni ve araştırmacılığı daha çok çalışmam ve hayatımda daha başarılı olmam için motive ediyor. Onu tanıdığım için kendimi şanslı hissediyorum. Sayın Prof. Sedat ALKOY'a da bana öğrettiği bilgiler, yüksek lisans eğitimim boyunca sabırla cevapladığı sorular ve bir bilim insanı olarak rehberlik ettiği için ayrıca çok teşekkür ederim. Her daim ufkumu genişletmemde önemli katkılarınız yadsınamaz.

Yüksek lisans tez çalışmama FA9550-18-1-0450 nolu proje kapsamında finansal desteği sağlayan Air Force Office of Scientific Research European Office (AFOSR)'e ve değerli hocam Sayın Dr. Ali SAYIR'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvarda birlikte çalışıp bilgi ve tecrübeler edindiğimiz, aklımızdaki çılgın bilimsel sorularla beyin fırtınası ile sörf yaptığımız, birlikte eğlenerek cevap aradığımız ve kendimi ve de etrafımdaki ekip arkadaşlarımı geliştirmemde çok güzel etkisi olan 'Piezo Devices Research' araştırma grubu aileme çok teşekkür ederim. XRD analizleri için Sayın Adem ŞEN'e ve SEM analizleri için ise Sayın Ahmet NAZIM'a teşekkür ederim.

Son olarak aileme ve arkadaşlarıma, canım annem Şengül ÖZBEY'e, canım babam Osman Ali ÖZBEY'e, canım kardeşim Latif ÖZBEY'e, canım eşim Ümran GÖKMENOĞLU ÖZBEY'e ve canım kızım Defne Melek ÖZBEY'e sonsuz sevgilerimle teşekkür ederim. Hayatımda her birinizin varlığı benim için çok değerli. Her zaman dünyaya ve ülkeme faydalı bir mühendis ve bir bilim insanı olmaya devam edeceğim.

Sevgi ve Saygılarımla

İÇİNDEKİLER

ÖZET V

SUMMARY Vİ

TEŞEKKÜR Vİİ

İÇİNDEKİLER Vİİİ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ X

ŞEKİLLER DİZİNİ Xİ

TABLOLAR DİZİNİ Xİİİ

1. GİRİŞ 1

1.1. Amaç ve Kapsam 1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 6

2.1. Materyaller 6

2.1.1. Poliviniliden Florür (PVDF) 6

2.1.2. $(1\text{-}x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3\text{-}x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$-BCZT 8

3. DENEYSEL ÇALIŞMA 11

3.1. Örnek Hazırlama 11

3.1.1. Kullanılan Malzemeler 11

3.1.2. BCZT Üretimi 11

3.2. Çözelti Hazırlama 13

3.3. Şerit Döküm Yöntemi ile Piezokompozit Üretimi 14

3.4. Yapısal, Elektriksel ve Mekanik Karakterizasyon 15

4. SONUÇLAR 17

4.1. Yapısal Analiz Sonuçları 17

4.1.1. Parçacık Analizi 17

4.1.2. XRD Faz Analizi 17

4.1.3. FT-IR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi Sonuçları 19

4.1.4. Ultraviyole (Morötesi) (UV-VIS) Işınım Analiz Sonuçları 20

4.1.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi 21

4.1.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Görüntüleme 23

4.2. Mekanik Test Sonuçları 27
4.3. Elektriksel Analiz Sonuçları 32
4.3.1. Titreşim Analizi Sonuçları 32
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 36

KAYNAKLAR 37
ÖZGEÇMİŞ 40
EKLER 41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
μm	:	Mikro metre
^{o}C	:	Celcius derece
Hz	:	Hertz
$BaTiO_3$	:	Baryum Titanat
BZT-BCT	:	Baryum zirkonyum titanat-Baryum kalsiyum titanat
DMF	:	N,Ndimethylformamid
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
PVDF	:	Polivinilden diflorür
TGTG	:	Trans-gauche–trans-gauche
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-ray Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No: **Sayfa**

1.1: İki fazlı kompozitin genel olarak kullanılan bağlantı türleri. 2

1.2: Farklı bağlantı modellerine sahip kompozitlerin bir kısmının şematik gösterimi. 3

1.3: Farklı bağlantı modellerine sahip diğer kompozitlerin şematik gösterimi. 4

2.1: PVDF (a) all-trans (TTTT) dizilimi ve (b) tg+ tg- dizilimi ile iki popüler kristal zincir diziliminin şematik ifadesidir. 6

2.2: PVDF'nin alfa ve beta fazına ait moleküler dizilimi ile birim hücreleri gösterilmektedir. 7

2.3: BZT-BCT sistemi ikili ferroelektrik sisteme ait faz diyagramı. 9

2.4: $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ için çözümlenmiş faz diyagramı. 9

3.1: BCZT elektroseramik toz sentezi akış şeması. 12

3.2: Üretilen BCZT tozu ile dövülme işlemi için kullanılan seramik havan ve kalsinasyon prosesi için kullanılan seramik kap. 13

3.3: Piezokompozit film üretim ve karakterizasyon akış şeması. 14

3.4: Üretilen piezokompozit filmlerin görselleri a) PVDF, b)%37,5BCZT+PVDF, c) PVDF+%37,5 BCZT+ 0,5 Grafen, d) PVDF+ 0,5 Grafen. 15

4.1: BCZT toz parçacık boyut analizi. 17

4.2: BCZT tozu XRD analizi. 18

4.3: PVDF film numuneye çekme işlemi uygulama öncesi ve sonrası XRD analizi eğrileri. 18

4.4: Piezokompozit filmlere ait FT-IR analiz sonuçları. 20

4.5: Görünür dalgaboyu arasında piezokompozit filmlere ait geçirgenlik grafiği. 21

4.6: PVDF, BCZT ve Grafen kombinasyonlu numunelere ait DSC analiz eğrileri. 22

4.7: Üretilen BCZT toz parçacıklarının mikroyapı görüntüsü verilmektedir. 23

4.8: Grafen toz parçacıklarının mikroyapı görüntüsü verilmektedir. 24

4.9: PVDF toz parçacıklarının mikroyapı görüntüsü verilmektedir. 24

4.10: %37.5 BCZT+PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü gösterilmektedir. 25
4.11: %37,5 BCZT+PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü ve film kalınlığını gösterilmektedir. 25
4.12: 0,5 Grafen+PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü gösterilmektedir. 26
4.13: %0,5 Grafen+PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü ve film kalınlığını gösterilmektedir. 26
4.14: %100 PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü verilmektedir. 27
4.15: PVDF film numunenin (kristalleşmeden kopan) çekme testi grafiğini göstermektedir. 28
4.16: PVDF film numunenin (kristalleşme artan ve fazla uzayıp geç kopan) çekme testi grafiği. 29
4.17: BCZT+PVDF film numunenin çekme testi grafiğini göstermektedir. 29
4.18: Grafen+PVDF film numunenin çekme testi grafiğini göstermektedir. 30
4.19: Grafen+BCZT+PVDF film numunenin çekme testi grafiğini göstermektedir. 30
4.20: Çekme testi sonuçları grafiği. 31
4.21: Titreşim ölçümü test düzeneği. 33
4.22: Titreşim ölçümü grafiği. 34
4.23: PVDF+ BCZT film numunesine ait titreşim testi ölçüm sonuçları. 34
4.24: PVDF+ BCZT film numunesine ait titreşim testi sinyali görüntüsü (25 gr yük 100 Hz). 35

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:	**Sayfa**
3.1: BCZT toz sentezi için kullanılan hammaddeler ve özellikleri.	12
3.2: Hazırlanan örneklerde kullanılan materyallerin miktarı.	14
4.1: DSC numune kodları ve açıklaması.	22
4.2: Çekme testi parametreleri.	28
4.3: Çekme testi sonuçları.	31

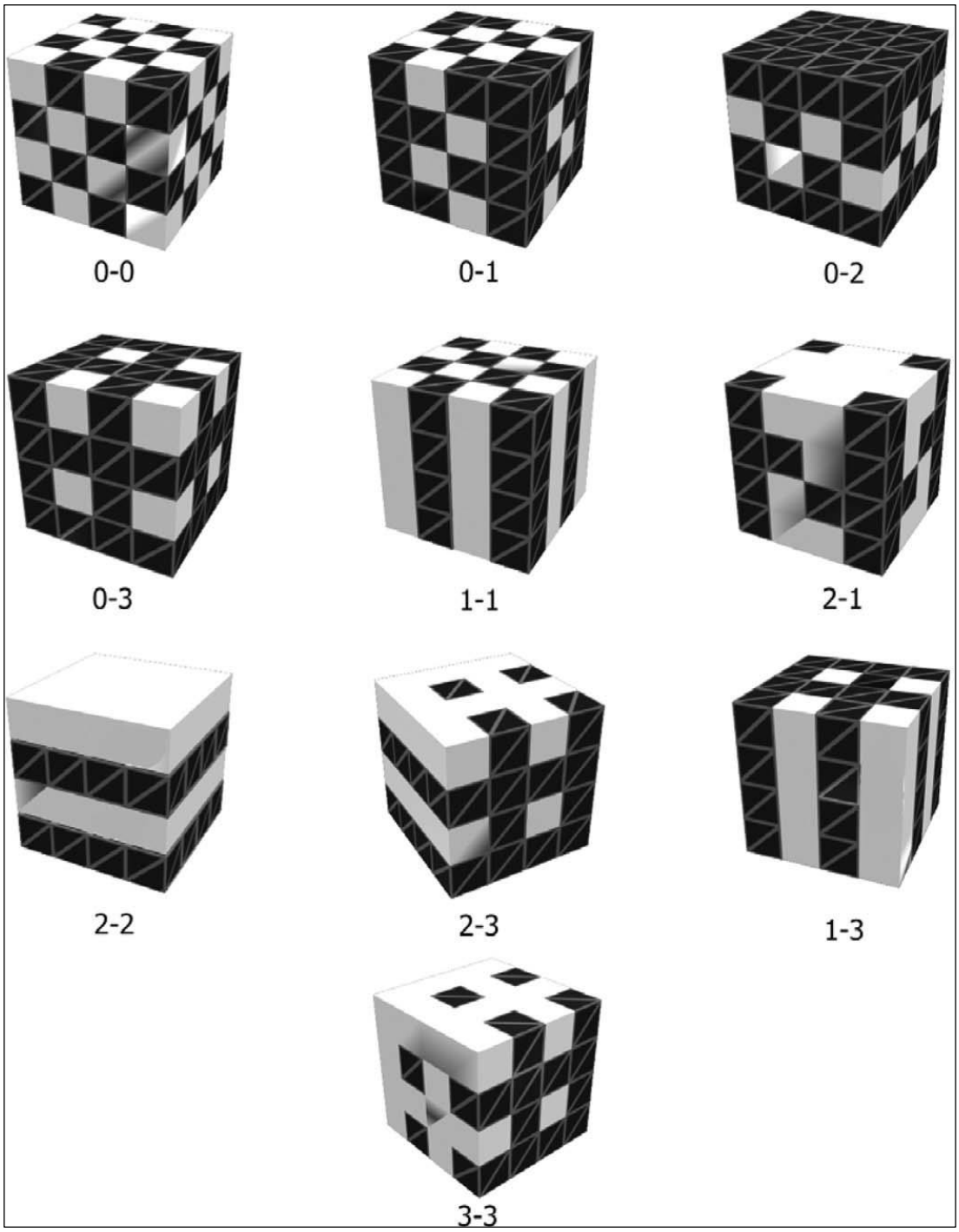
1. GİRİŞ

1.1. Amaç ve Kapsam

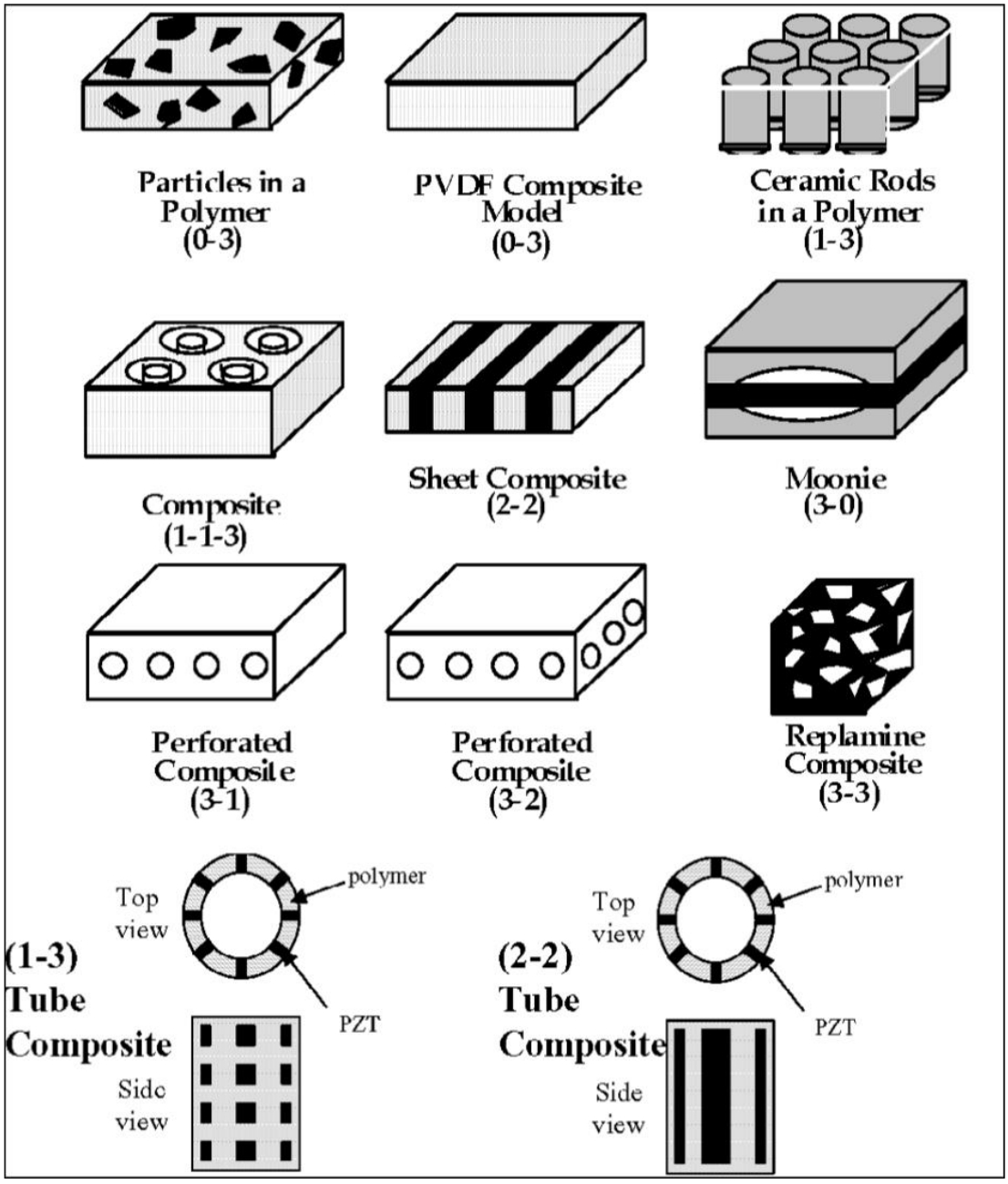
Kompozit yani melez malzemeler, farklı fiziksel ya da kimyasal omurgaları barındıran en az iki ve daha fazla sayıda çoklu malzeme gruplarının tek fazlı bir yapı oluşturmasıyla meydana gelen hibrit bir sınıftır. Ferroelektrik kompozitler, modern akıllı elektronik cihazların ihtiyaç duyduğu gelişmiş işlevsel özellikler sergileyebilir. Hibrit yapıda her bir parçanın spesifik özelliklere etkisi olmaktadır. Örneğin, polimer matriks ile yüksek kırılma direncine sahip, yüksek piezoelektrik sabite sahip seramiklerden oluşan bir kompozit malzeme, bir aktüatör için kullanılabilir ve bu gerçekleşmesi oldukça istenilen bir durumdur. Ferroelektrik kompozit yapıda temel olarak üç farklı hibrit yapı bulunur. Bunlar seramik/seramik, polimer/seramik, polimer/polimer kompozit yapı grubu ile oluşturulmaktadır.

Polimer matris (birincil faz) ve seramik destek fazına (ikincil faz) sahip kompozitler, ferroelektrik uygulamalara alternatif olabilecek malzeme grubudur. Temel faz ve ve katkı fazı, farklı formlarda birbirine bağlı yapı oluşturmaktadır. Çift fazlı sistemlerin bağlanma kombinasyonları Şekil 1.1'de verilmektedir. İki fazlı sistemlerde; 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, 3-3 bağlantı türleri mevcuttur. En çok tercih edilen tip 0-3 tipidir (ilk rakam aktif fazı, ikinci rakam aktif olmayan fazı, 3 numara ise 3 boyutlu bağlantı olduğunu gösterir), burada takviye fazı matris fazında rastgele dağılmıştır. Bu bağlanabilirlik konseptine dayanarak, Şekil 1.2'de gösterildiği gibi bir dizi piezoelektrik polimer/seramik kompozit geliştirilmiştir.

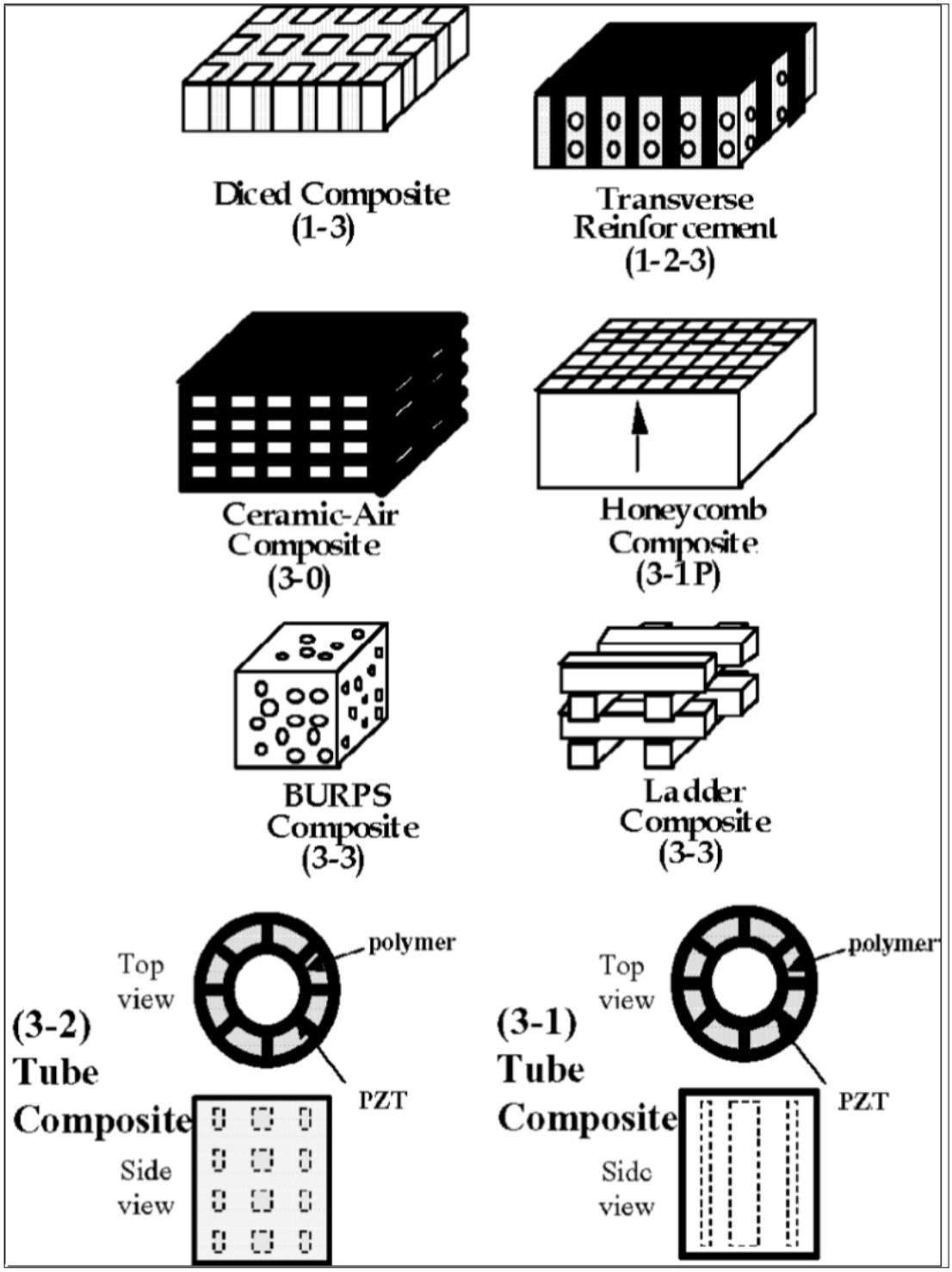
Polimerik matris içerisine gömülmüş elektro aktif parçacıklardan oluşan fonksiyonel kompozitlerin geliştirilmesi ihtiyacı ile polimerlerin esnekliği ve seramiklerin elektro aktif tepkisinin kombinasyonunun uyumu çok değerlidir. Polimer/seramik etkileşimlerinin sonucuyla her bir geometri farklı davranış sergilemektedir. Seramik polimer arayüzü, partikül boyutu komponent içeriklerinin birbirlerine göre oranı oldukça önem arz etmektedir. Üretilebilirlik, elastiklik ve hafiflik özellikleri sayesinde piezoelektrik sensörler ile enerji toplayıcı cihazların tasarlanmasına ve gelişmesine neden olmuştur. Yakın gelecekte bu alandaki gelişme ve potansiyel çalışmalarla bilime ve teknolojiye katkı sağlayan önemli gelişmelerin olacağı aşikardır [1], [4], [16], [18].



Şekil 1.1: İki fazlı kompozitin genel olarak kullanılan bağlantı türleri.



Şekil 1.2: Farklı bağlantı modellerine sahip kompozitlerin bir kısmının şematik gösterimi.



Şekil 1.3: Farklı bağlantı modellerine sahip diğer kompozitlerin şematik gösterimi.

Polivinilidin florür veya polivinilidin diflorür (PVDF), yumuşak esnek bir piezoelektrik polimer olmakla birlikte yüksek dielektrik geçirgenliği nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Araştırmaların pek çoğu, özellikle gömülü kapasitör, yüksek enerji yoğunluklu depolama vb. uygulamalarda oldukça yüksek potansiyel barındıran PVDF için piezoelektrik özelliklerinin geliştirilmesine odaklanılmaktadır. Seramiklerde

piezoelektrik etki kristal yapı ile tamamlanır. Polimerler için ise bu durum farklıdır. Yapı içerisinde yapı olarak iç içe geçili, uzun zincirli moleküller arasındaki etkileşimin yanında bir dış kuvvet temasından sonra oluşmaktadır. Dielektrik geçirgenliği yüksek polimer esaslı malzemeler elde etmek için yaygın olarak kullanılan metod, fonksiyonel dolgu maddelerinin bir polimer matris içerisine dahil edilerek oluşturulmaktadır [1], [2], [4]. Grafen, en-boy oranının yüksek olmasından dolayı mekanik dayanımı yüksek esnek kompozitler oluşturmak için ideal bir dolgu maddesi olarak kabul görmektedir. Elektroseramik mazlemelerin kurşunsuz sınıfında ise en başlarda BCZT [$0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ $0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$] sistemi yer almaktadır.

Bu çalışmada, farklı miktarlarda Grafen ve BCZT içeren PVDF bazlı filmlerin yapısal, elektriksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. PVDF toz formda DMF(Dimetilformamid) solüsyonu içerisinde çözüldükten sonra yapıya katkı elementleri katılarak sol-jel yöntemi ile oluşturulan çözeltiler şerit döküm yöntemi ile film olarak elde edilmiştir. Üretilen piezokompozit filmlerin elektriksel ve mekaniksel performans araştırılması ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca matrisin özellikler üzerindeki etkisini ve uygulanabilirliğini gözlemlemek için çalışmanın sonunda bir enerji toplayıcı örneği tasarlanmış ve karakterize edilmiştir.

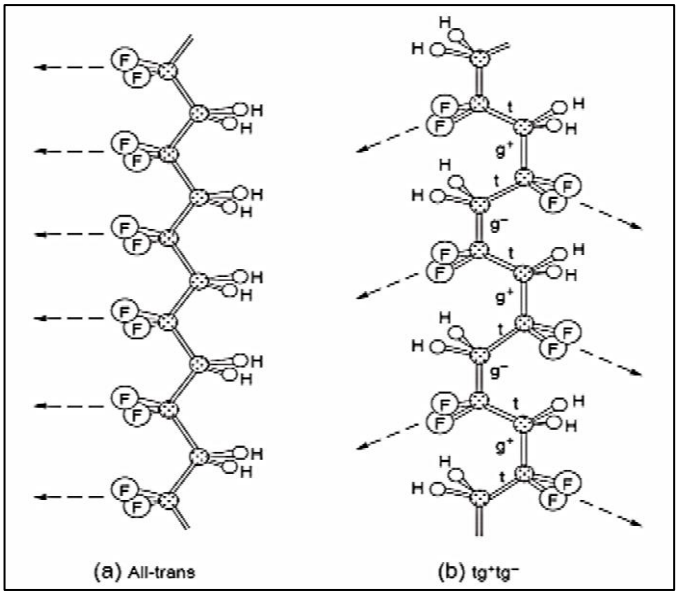
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Materyaller

2.1.1. Poliviniliden Florür (PVDF)

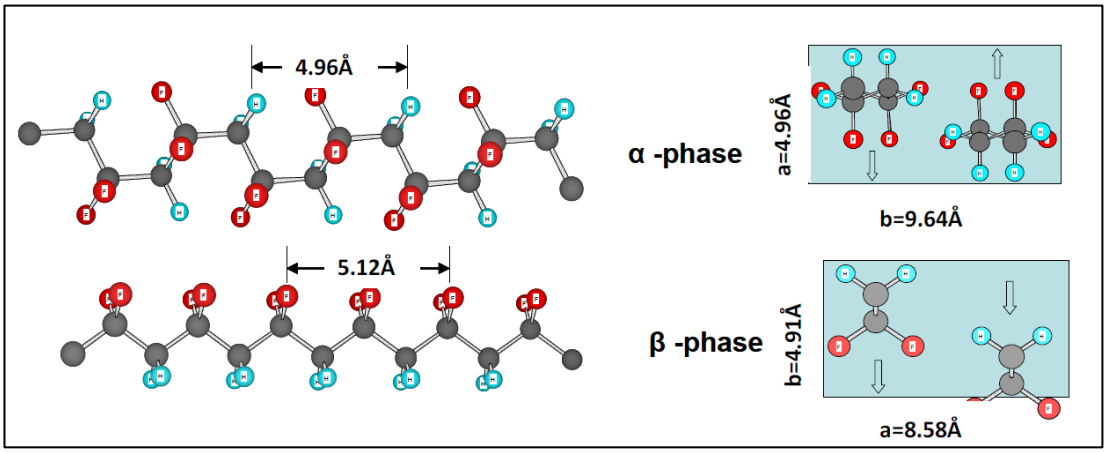
Sentezi 1940 yılında başlamasına rağmen ferroelektrik özelliğe sahip olduğunun farkına 1960'lı yılların sonlarında varılmıştır. PVDF'nin ferroelektrik özelliğinin yanında, piroelektriklik, biyo-uyumluluk ve kimyasal olarak dirençlilik gibi birçok farklı ilgi çekici özelliklere sahiptir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg), bu yapıda -40°C değerlerindedir. Bundan dolayı oda sıcaklığında mekanik olarak esnek ve dayanımlıdır. Bu farklı özelliklerinden ötürü, PVDF ve kopolimerleri yakın geleceğin cevheridir[1]. Kutuplanmış PVDF ince filmler ile diğer herhangi bir kutuplanmış polimerde gözlenen piezoelektrik katsayıları arası farkın 10 katdan fazla olduğu literatürde bildirilmiştir [1], [2], [5].

Polimer grupları içerisinde, PVDF yüksek bir dielektrik sabite (ε_r = 11-14) ve yüksek dc dielektrik dayanımına (E_{bd} = 770 MV/m) sahip olmanın avantajı ile enerji depolama kapasitörleri gibi elektronik endüstrisinde diğerlerine kıyasla araştırılma alanları daha cezbedicidir.



Şekil 2.1: PVDF (a) all-trans (TTTT) dizilimi ve (b) tg+ tg- dizilimi ile iki popüler kristal zincir diziliminin şematik ifadesidir.

Yapının piezoelektrik özelliğe sahip olmasının temel yolu, moleküler zincirleri mekanik olarak gererek yönlendirmek ve sonrasında gerilim etkisi ile kutuplamaktan geçer. PVDF birkaç biçimde bulunur: trans (T) veya gauche (G) bağlantıları gibi zincir konformasyonlarına bağlı olarak en önemlileri α (alfa) (TGTG') ve β (beta) (TTTT)'dır. Polimer yapının kristalleştiği sıcaklığın yanında koşullara da bağlı olarak, en yaygın iki üretim yöndemi, eriyiğin soğutulması ve çözelti döküm yöntemidir. Zincir iskeleti yapı olarak TGTG diziliminde iki zincirden oluşur ve dipol momentlerini içerisinde barındırır. Bu sebepten birim hücre yapısındaki iki zincirin sahip olduğu dipol momentleri paralel değildir. Kristal doğasında polarizasyon sağlamaz. PVDF polimerinin polar olmayan fazı α fazıdır. 130 °C'nin altındaki bir sıcaklık uygulanarak, bunun yanında basınç artışı uygulanırsa kristalleşme sağlanır ve birim hücre dipolleri aynı yönü gösteren iki all-trans zincirine dönüşür. Mekanik olarak gerilim uygulama veyahut elektriksel kutuplama teknikleri ile β fazı olan polar faze evrilir. Zincir iskeleti, düzlemsel zikzak (TTTT) şeklini alarak Şekil 2.1'deki gibi görünür[1].



Şekil 2.2: PVDF'nin alfa ve beta fazına ait moleküler dizilimi ile birim hücreleri gösterilmektedir.

TG molekülleri bir simetri merkezi ile yığın oluşturarak polar olmayan bir birim hücreye dönüşür. Bunun aksine; tüm trans moleküller, Şekil 2.2'de gösterilen bir kutupsal birim hücre oluşturarak, bir merkez simetrisine yol açmadan istiflenir. Katı halde PVDF, işlemenin bir fonksiyonu olarak değiştiği bilinen yaklaşık %50 kristalliğe sahip yarı kristalli bir polimerdir. Bu tür polimerlerin fiziksel özellikleri, üretim metodlarına,şartlarına ve üretilirken geliştirilen kristal görünüşüne göre değişir.

PVDF'in farklı polimorfu olmasına rağmen literatürde 4 tanesi (α ,β ,γ ve δ'dır. (faz II, I, III, IV)) yorumlanabilmiştir [1], [3], [4].

Termodinamik kararlılık ve üretilebilirlik açısından en popüler olan faz, bir trans-gauche (TGTG') dizilimini barındıran ve paralel olmayan zincir iskeleti ile net bir kafes polarizasyonu göstermeyen α-fazıdır (II. faz). Dipoller zıttır. Bu form, a = 4.96 Å, b = 9.64 Å, c = 4.96 Å (omurga ekseni boyunca) kafes parametreleri ile dörtgen birim hücresini alır. β-fazı (faz I), polimer zincirlerinin paralel paketlenmesinden ötürü bu faz polaritesini veren, bir all-trans (TTTT) zikzak diziliminde yapılandırılan moleküllerle kristalleşerek C-F dipollerinin tümü aynı yönde hizalanır. Bu dizilimde zincirler, a = 8.58 Å, b = 4.91 Å ve c = 2.56 Å (zincir ekseni boyunca) kafes parametrelerinin ortorombik birim hücresine paketlenir. Bu, β-faz kristallerine, PVDF'de ferroelektrikliği gözlemlemek için gerekli olan kendiliğinden bir kafes polarizasyonu sağlar.

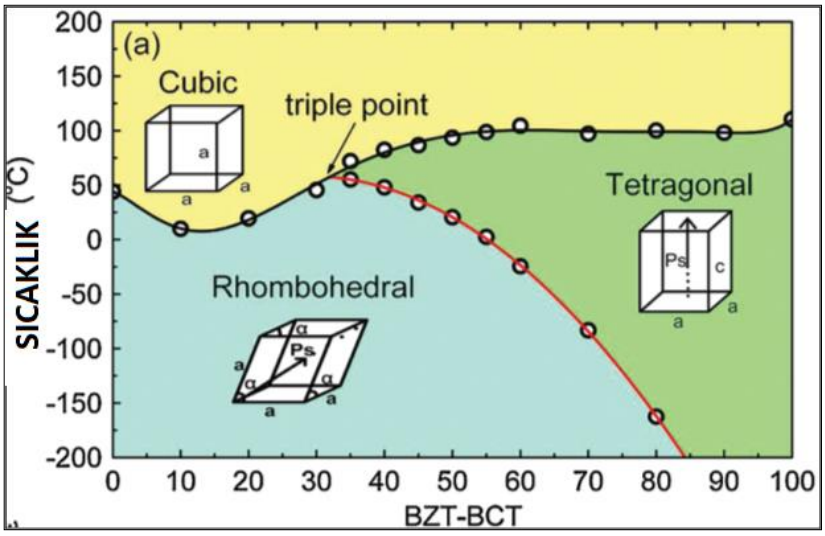
Kutuplanmış PVDF, kullanışlı piroelektrik ile piezoelektriklik gösteren bir ferroelektrik polimer malzeme olmanın yanında bu sayede batarya, pil v.b. uygulamaları ile sensör cihazlarında önemlidir. Bazı yeni termal kamera sensörlerinde PVDF'nin ince filmleri kullanılmaktadır. β tipi PVDF, bir sensör malzemesi için geçerlidir. [1], [2], [3], [4], [16], [17], [18], [19], [20].

Polimer filmlerin üretiminde başvurulan en yaygın bazı teknikler, çözelti döküm, döndürerek kaplama ve elektroeğirmedir. Araştırmacılar, çözelti döküm ve elektroeğirme yöntemine odaklanmaktadır. Üretimde çözelti dökümünün pratikliği nedeniyle PVDF film özelliklerini anlamak için çözelti döküm tipine odaklanılmaktadır. Bununla birlikte, farklı yeni bir yöntem olan elektroeğirme işlemi kullanılarak, mikron boyutlu veya nano boyutlu PVDF lifleri, doğal bir polimer çözeltisinden kolayca oluşturulabildiği de göz ardı edilmemiştir [1], [6], [7], [9], [11], [25], [26].

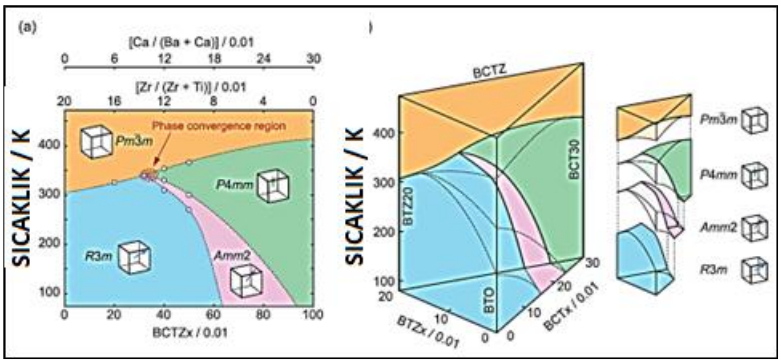
2.1.2. $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$-BCZT

Son zamanlarda artan küresel çevre koruma talebi ile $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) seramikleri ile karşılaştırıldığında kurşunsuz piezoelektrik seramiklere büyük ilgi gösterilmiştir. PZT'nin tahtına rakip kurşunsuz elektroseramik arayışında köklü bir geçmişe sahip olan KNN ve BNT ile ilgili malzemelerin yanında, $(1-x)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (BZT-BCT veya BCZT sistemi)'nin katı

çözeltisi, bu arayışa ümit vermektedir. Oldukça yüksek $d33$ (>600 pC/N) piezoelektrik katsayı değeri, ilk olarak 0.5BZT-0.5BCT kompozisyonu için kayıtlara geçmiştir. Kurşun bazlı ferroelektrik malzemelerde bulunan yüksek piezoelektrik katsayısını eşleştirmek için, 2009'da Wenfeng Liu ve Xiaobing Ren, piezoelektrik katsayısına sahip kurşun bazlı bileşiklere benzer bir Morfotropik Faz sınırına sahip Pb olmayan bir piezoelektrik sistemi BZT-BCT'yi başarıyla bildirmiştir. Kurşun bazlı yapılardan bile daha yüksek olan MPB (Morfotropik faz sınırında)'de 620pC/N değerini göstermiştir. Ancak Curie sıcaklığı, kurşun bazlı malzemelerden çok daha düşük olan 93°C'dir. BZT-BCT sistemine ait faz diyagramı Şekil 2.3'de gösterilmektedir [12], [13], [14], [15], [21], [23].



Şekil 2.3: BZT-BCT sistemi ikili ferroelektrik sisteme ait faz diyagramı.



Şekil 2.4: (1-x)Ba($Zr_{0.2}Ti_{0.8}$)O_3-x($Ba_{0.7}Ca_{0.3}$)TiO_3 için çözümlenmiş faz diyagramı.

BZT-BCT sisteminde, x=0.35 ve T=57°C'de, benzer serbest enerji nedeniyle polarizasyon anizotropisinin yok olduğu bir üçlü kritik nokta vardır [8], [12], [13], [14], [15], [21], [23].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Örnek Hazırlama

Deneysel çalışmada aşamalar aşağıda genel şekli ile maddeler halinde verilmiştir:

$0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ seramik tozlarının sentezi ve yapısal karakterizasyonu $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ kompozisyonu, sonra ki bölümlerde BCZT olarak bahsedilecektir.

Polimer matris içerisine ağırlıkça belirli yüzde oranında elektroseramik tozların ve grafen nanoparçacıkların eklenmesi ile piezokompozit malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu.

3.1.1. Kullanılan Malzemeler

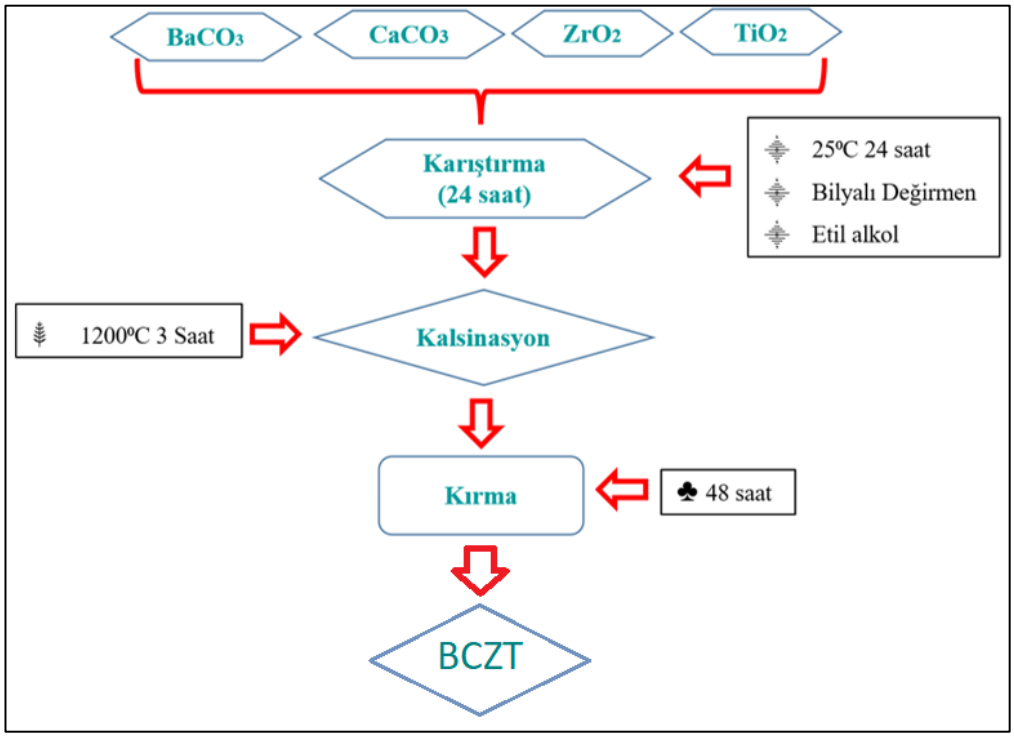
Bu çalışmada üretilen piezokompozit içerisinde yer alan malzemeler olarak temel malzemeler PVDF ve BCZT seramik tozudur. Katkı malzeme ise Grafendir. Numunelerin üretimi için polimer esaslı malzeme olarak kullanılan PVDF, pudra formda, Alfa Aesar firmasından tedarik edilmiştir. Özgül ağırlığı 1,76 g/cm^3'dür. BCZT sistemini oluşturan bileşenler toz formda Alfa Aesar firmasından tedarik edilmiştir ve içerik bilgileri Tablo 3.1.'de gösterilmektedir. Katkı olarak kullanılan bir diğer malzeme olan Grafen (%99.9+ saflıkta, 5 nanometre) Nanografi firmasından tedarik edilmiştir. Piezokompozit sistemi oluşturmak için çözücü olarak Merck marka DMF (N,N-Dimethylformamide) kullanılmıştır.

3.1.2. BCZT Üretimi

Tez çalışması için öncelikle $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ kompozisyonuna sahip değerleri içeren sitokiyometrik oranlara göre BCZT, toz formda kalsine edilerek sentezlenmiştir. Toz sentezi için kullanılan hammaddeler Tablo 3.1 de ve numune üretimi ile karakterizasyonu Şekil 3.1'de akış diyagramı ile gösterilmiştir.

Tablo 3.1: BCZT toz sentezi için kullanılan hammaddeler ve özellikleri.

Ham Maddeler	Marka	Saflık (%)	Yoğunluk (gr/cm³)	Erime sıcaklığı (°C)	Partikül boyutu
$BaCO_3$	Alfa Aesar	99,8	4,43	811	1 mikron
$CaCO_3$	Alfa Aesar	99,5	2,930	800	5 mikron
ZrO_2	Alfa Aesar	99+	5,89	2700	325 mesh
TiO_2	Alfa Aesar	99,5	4,23	1843	1-2 mikron APS



Şekil 3.1: BCZT elektroseramik toz sentezi akış şeması.

Tablo 3.1'de yer alan tozlar plastik kap içerisinde zirkon bilye ve etanol ile birlikte 24 saat süresince bilyalı değirmende 150 rpm dönme hızı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında seramik asıltı yaklaşık 80°C sıcaklıkta manyetik ısıtıcı üzerinde, içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çeker ocak içerisinde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında toz karışımı BZT-BCT fazının elde edilmesi amacıyla katı hal kalsinasyon işlemi Naberthem model fırın kullanılarak yapılmıştır.

Kalsinasyon işlemi 1200°C sıcaklıkta 3 saat olarak uygulanmıştır. Kalsine edilen toz daha sonra kırma işlemi için tekrar kap içerisinde zirkon bilye ve etanol ile birlikte 48 saat süresince döndürülerek karıştırılmıştır ve ardından kurutulmuştur.

Kurutma işlemi sonrası faz analizleri için X ışını kırınımı (XRD) analizi uygulanmıştır. Şekil 3.2'de BCZT toz gösterilmektedir.

Şekil 3.2: Üretilen BCZT tozu ile dövülme işlemi için kullanılan seramik havan ve kalsinasyon prosesi için kullanılan seramik kap.

3.2. Çözelti Hazırlama

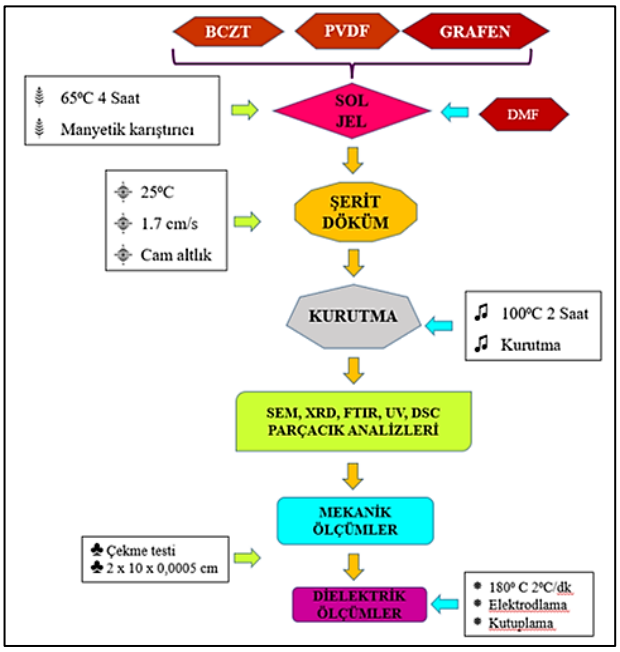
Çalışma kapsamında farklı ağırlık yüzdelerinde ve farklı içeriğe sahip 6 çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler, bileşen oranları ile birlikte Tablo 3.2.'de verilmiştir. Tabloda, katkılanan materyallerin yüzde oranları PVDF miktarına göre hesaplanmıştır.Saf PVDF çözeltisi hazırlanmasında sol-jel yöntemi kullanılarak DMF solüsyonu içerisinde 60-65°C sıcaklık aralığında 4 saat boyunca 150 rpm dönme hızıyla manyetik karıştırıcı ile birlikte tozun karıştırılması sağlanarak PVDF'in çözülmesi sağlanmıştır. Diğer çözeltiler için de aynı sırayla aynı işlem basamakları uygulanmıştır.

Tablo 3.2: Hazırlanan örneklerde kullanılan materyallerin miktarı.

No	Numuneler	Katkılanan materyallerin miktarı (% Ağırlıkça)
1	PVDF	PVDF %100
2	PVDF BCZT	PVDF + % 25 BCZT
3	PVDF BCZT	PVDF + %37.5 BCZT
4	PVDF BCZT	PVDF + %50 BCZT
5	PVDF Grafen	PVDF + % 0.5 Grafen
6	PVDF BCZT	PVDF + %37.5 BCZT + %0.5 Grafen

3.3. Şerit Döküm Yöntemi ile Piezokompozit Üretimi

Sol-jel yöntemiyle oluşturulan jel, viskozite kontrolü yapılarak jel formu elde edilmiştir. Bıçak yüksekliği 200 mikron ve hızı 1.7 cm/s olan bıçak yardımı ile cam yüzey üzerine döküm yapılmıştır. Bu yöntem "Şerit döküm" veya "Doktor Blade" yöntemi olarak adlandırılır. Döküm film cam altlık üzerinde, etüvde 100°C'de 2 saat olmak üzere kurutulmaya bırakılmıştır. Film numuneler etüvden çıkarıldıktan sonra makas ile dikdörtgen, kare ve dairesel geometride kesilerek karakterizasyon aşamasına hazır hale getirilmiştir. İşlem basamakları ve iş akışı Şekil 3.3.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Piezokompozit film üretim ve karakterizasyon akış şeması.

Üretilen piezokompozit ve polimer filmlerin görselleri Şekil 3.4.'te mevcuttur.

Şekil 3.4: Üretilen piezokompozit filmlerin görselleri a) PVDF, b) %37,5 BCZT+PVDF, c) PVDF+%37,5 BCZT+ 0,5 Grafen, d) PVDF+ 0,5 Grafen.

3.4. Yapısal, Elektriksel ve Mekanik Karakterizasyon

Bu kısımda katı hal kalsinasyon metodu ile sentezlenen morfotropik faz sınırında yer alan BCZT tozu ve şerit döküm yöntemi ile üretilen polimer ve piezokompozit filmlerin yapısal, elektriksel ve mekanik analizlerinden bahsedilecektir.

Sentezlenen toz numuneler fazlarının belirlenmesi amacıyla X Işını Kırınımı (XRD) ve mikroyapılarının belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. XRD cihazında 2Θ=20°-70° arasında incelemeler yapılmıştır. SEM cihazında yüzey ve kesitten incelemeler yapılmıştır.

SEM cihazında incelemek için filmler koruyucu eldiven giyildikten sonra plastik bir kaba sıvı nitrojen doldurulması ile iki adet cımbız kullanılarak kap içerisine daldırılmıştır ardından 1-5 dk süre aralığında tutularak filmlerin kırılması sağlanmıştır.

Ardından film numunelere, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier- dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Ultraviyole (Morötesi) (UV) ışınım, Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri uygulanmıştır.

Son olarak film numunelere mekanik dayanımlarını ölçmek için çekme testi ve enerji hasat uygulamaları için önce kutuplanmıştır ardından da titreşim testi analizi uygulanmıştır.

Film numunelerden dairesel geometride numune ve aynı ölçü geometrisinde metal iletken parça keserek 90°C'de 40 dk 200kV ile kutuplama işlemi uygulanmıştır. Numunelerin oldukça ince olması kutuplanmasını da zorlaştırmıştır. Kaçak akım olma potansiyelleri yüksek olduğundan ve numunelerin inceliğinden dolayı elektrik karakterizasyon cihazlarında istenilen sonuçlar alınamamıştır.

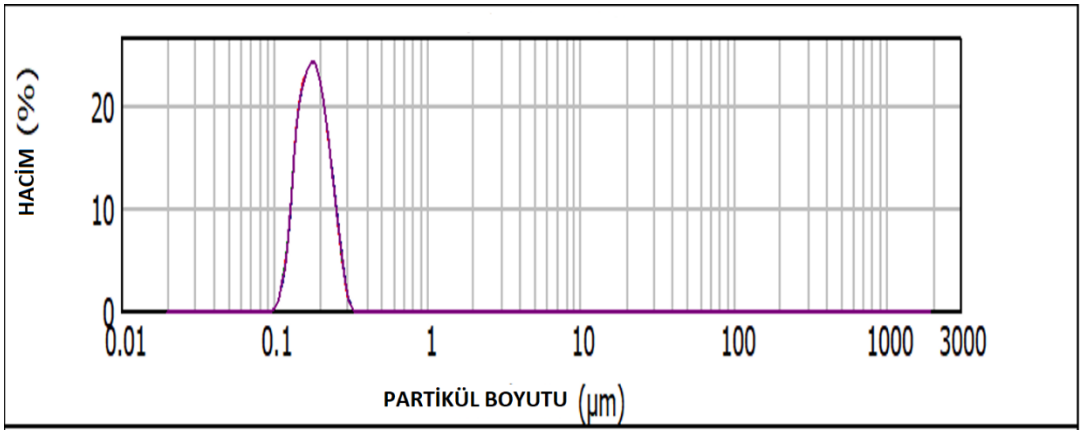
Titreşim analizinde filmlerin yüzeyinin iletken hale gelmesi için epoksi gümüş elektrot sürülmüştür. Bu gümüş elektrot, örnek yüzeyine tamamen tutunması için sürüldükten sonra ataç ile sıkıştırılarak 24 saat süre ile yapışması ve kuruması için bekletilmiştir.

4. SONUÇLAR

4.1. Yapısal Analiz Sonuçları

4.1.1. Parçacık Analizi

Dövme prosesi sonrası BCZT tozunun parçacık boyut dağılımı Şekil 4.1.'de verilmiştir. Tozun ortalama parçacık boyutu 0,18 µm'dir. Sentezlenen BCZT tozunun parçacık boyutu ve 200 nm arasında elde edilmiştir.



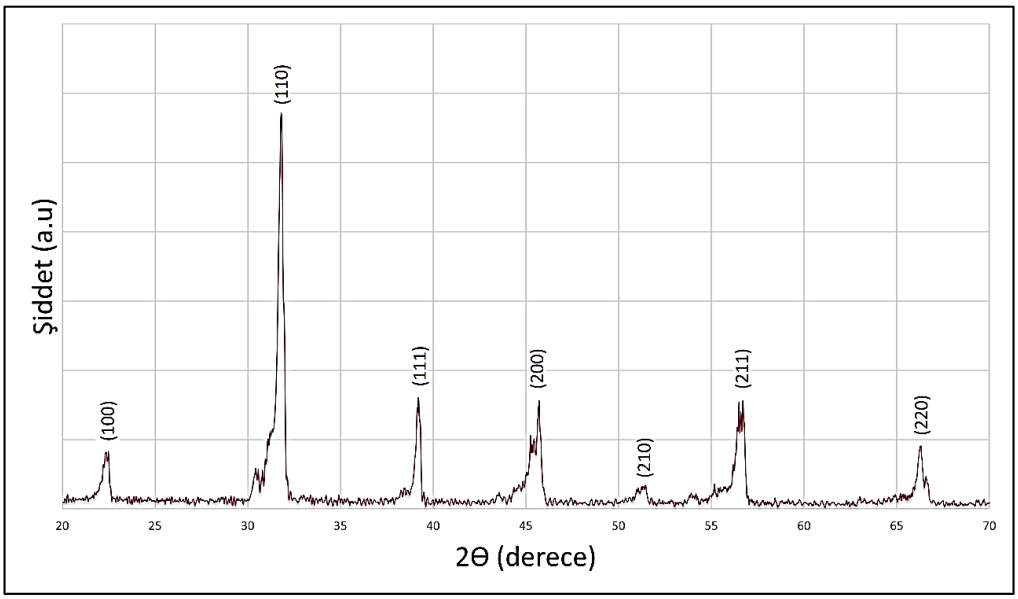
Şekil 4.1: BCZT toz parçacık boyut analizi.

4.1.2. XRD Faz Analizi

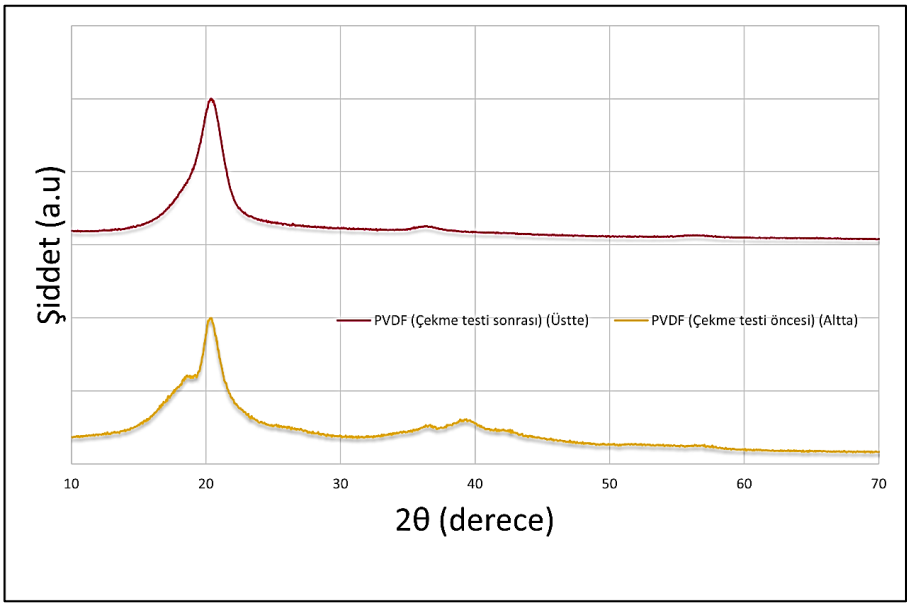
X-ışını difraksiyonu (XRD) atomlar arası mesafeleri, atomlar arası açıları ve atomların konumlarını tanımlayabilir. XRD ölçümleri için, Cu Kα (α =1,5405°A) radyasyonu kullanan D/max–2200, (Bruker D8 Advance Bruker AXS Serial cihazı) X ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınımı, 2θ= 20°- 70° arası alınmıştır. Filmlerin kalınlıkları ortalama 30 ile 200 mikrometre (µm) arasındadır. Şekil 4.2'de 1200°C'de 3 saat kalsinasyon prosesine tabi tutulan BCZT tozuna ait X-ışınımı kırınım deseni verilmiştir. Faz diyagramında morfotropik faz sınırı bbölgesinde yer alan tozun XRD modeli görüntülendiğinde, saf perovskit faza sahip olduğu görülmektedir [14]. Polimer filmlerin kristal fazları ve zincir konformasyonları, X-ışını kırınım karakterizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen eğriler Şekil 4.3.'de gösterilmektedir.

PVDF polimeri, ferroelektrik faza ait bazı karakteristik tepe noktalarına sahiptir. Bu tepe noktaları 2θ'da gösterilmiştir: numunenin XRD ölçümünde baskın görünen

maksimum yoğunluk zirvesi (101) için 2θ=20.34°'dedir ve ferroelektrik zincir konformasyonuna sahip β kristal fazını (polar faz) ile ilişkilidir. 2θ değerleri 19.2° (110) ve 18.7° (200) düzlemlerine (polar olmayan α fazı) aittir. Yarı kristal davranış, polimer ve kompozit malzemelerde hala amorf faz bulunduğundan, geniş desen mekanizmasını beraberinde getirir. Burada nihai film ürünlerinin yüzde yüz kristallik göstermediğine ulaşılmaktadır.



Şekil 4.2: BCZT tozu XRD analizi.



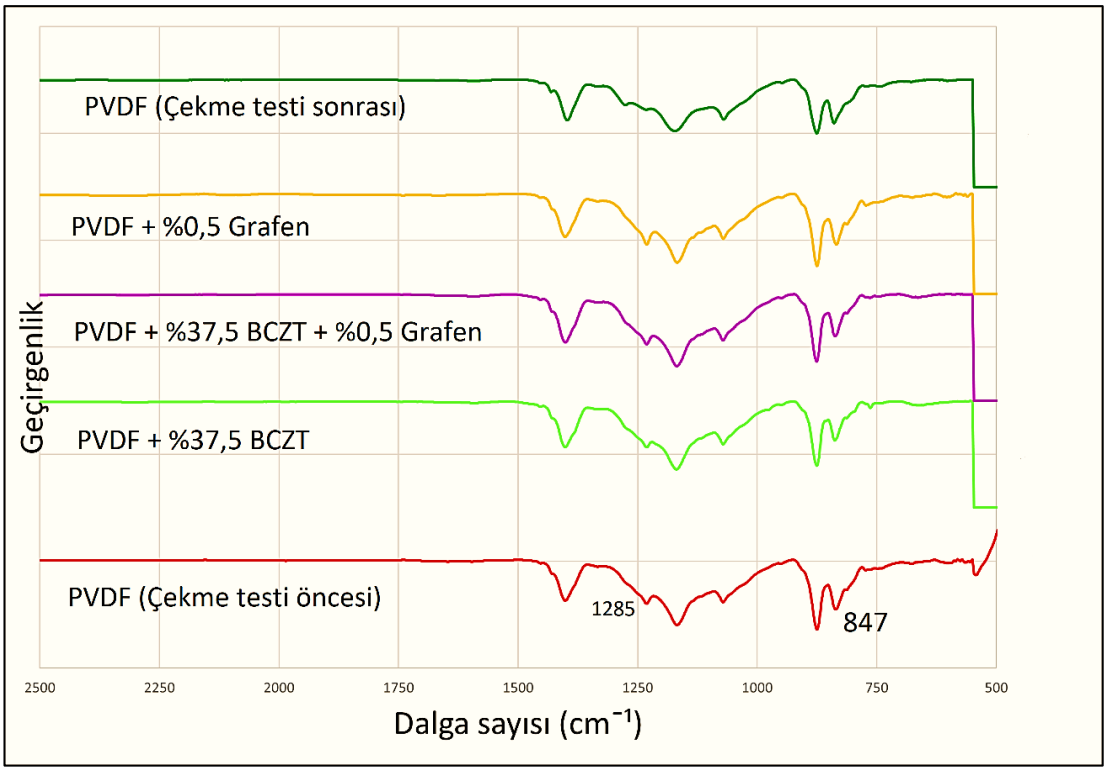
Şekil 4.3: PVDF film numuneye çekme işlemi uygulama öncesi ve sonrası XRD analizi eğrileri.

4.1.3. FT-IR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi Sonuçları

Üretilen film numunelere, polimer zincir iskelet yapısı ile faz yapıları anlamak için Fourier-Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi ölçümleri uygulanmıştır. Polimer esaslı malzemelerin genellikle XRD deneyini desteklemek amacıyla bu yöntem kullanılmaktadır.

Bu çalışmada FT-IR ölçümler için, Perkin Elmer Spectrum Versiyon 100 cihazı kullanılmıştır. Ölçüm için dalga boyu aralığı 2500-500 cm^{-1} olarak seçilmiş ve geçirgenlik (%) sinyalleri ölçülmüştür. Şekil 4.4, polimer ve kompozit kalın filmlerin iletim sinyallerini göstermektedir. PVDF polimerinin β faz sinyalleri, 1285 ve 847cm^{-1} dalga boyunda sinyaller veren C-H_2 ve C-F_2 gerilme titreşimleridir. Melez yapılarda seramik katkısının etkisi ile amorf α fazlarının yoğunluğunu azaltıcı yönelim bulunmaktadır. Bir diğer etkisi ise titreşim sinyallerinin şiddetlerindeki azalmayla görülür.

Kompozitlerde seramik tozları ve polimer zinciri bir arada bulunur ve iyi bir kompozit elde etmek için fazlar birbirini iyice ıslatmaları gerekir. Bu ıslatma mekanizması, aralarında Van der Walls bağlantısı oluşturabilir ve bu nedenle büyük arayüz etkileşimlerine neden olur. β fazının en önemli absorpsiyon noktası olarak 840 cm^{-1}, α fazı için ise en güçlü absorpsiyon noktasının ise 766 cm^{-1} olduğu literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir. Grafenin eklenmesi sadece β faz değil ayrıca α faz kristallerin ve dolayısıyla yapının toplam kristalizesinin artmasına neden olmaktadır. Bu olay, grafen gibi katkı malzemelerin kristal içinde çekirdeklenme etkisi farklı küresel kristalitler oluşturarak gerçekleştiğinin göstergesidir. Sonuçlardan yola çıkarak grafen ekleyerek kristallik derecesinin artışı, çekirdek merkezlerinin artışı ile kristal hataların azalması efektine dayandığı düşünülmektedir [16], [17], [18], [22].

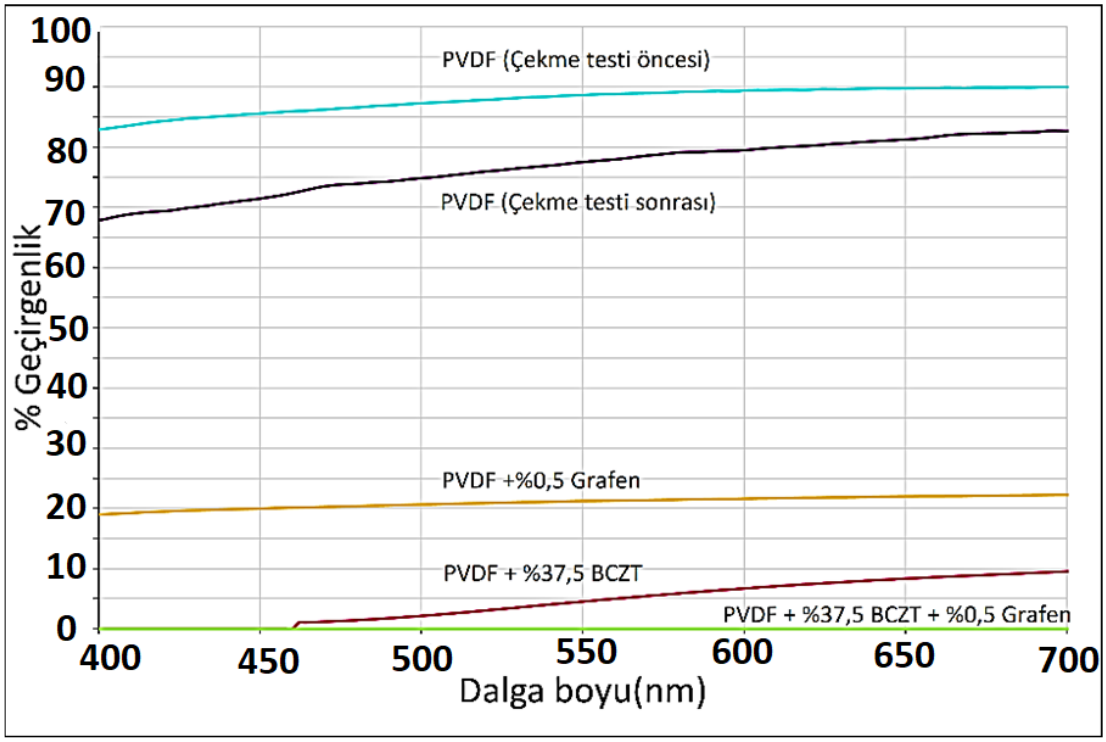


Şekil 4.4: Piezokompozit filmlere ait FT-IR analiz sonuçları.

4.1.4. Ultraviyole (Morötesi) (UV-VIS) Işınım Analiz Sonuçları

Spektroskopik yöntemlerin uygulanması ile, maddenin elektromanyetik radyasyon (ışınım / ışın) yayması, elektromanyetik radyasyonu absorblaması (soğurması), saçması, saptırması ve dağıtması gibi, maddenin ışınım ile etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara yönelik olarak incelenmektedir. Görünür bölgedeki ışınlar, UV ve IR bölgelerinde bulunan ışınlar, X ışınları, mikro dalgalar ve radyo dalgaları v.b. elektromanyetik radyasyona örnek gösterilebilecek ışınım tipleridir. Bunları birbirinden farklılaştıran özellikleri ise, frekanslarının (birim zamandaki titreşim sayısı) değişik olmasıdır. Frekans değerleri farklı olan ışınımlar, bu değerler dikkate alınarak sıralandığında, elektromanyetik spektrum elde edilir [27].

Bu çalışmada SHIMADZU UV-3600i Plus UV-VIS-NIR Spektrometre cihazı ile numunelerin geçirgenlik, absorbans ve yansıma özellikleri ölçülmüştür. Şekil 4.5'de görünür bölgedeki UV-VIS analizi ve sonuçları görülmektedir. Katkı malzemelerine ve bu malzemelerin filmin rengini değiştirerek şeffaf, beyaz, gri ve siyah olması ile değişmektedir. PVDF şeffaf olarak en yüksek geçirgenliğe sahiptir. Çekme prosesi ile bölgesel kristallenme oluşan film numunelerde geçirgenlik düşmektedir.



Şekil 4.5: Görünür dalgaboyu arasında piezokompozit filmlere ait geçirgenlik grafiği.

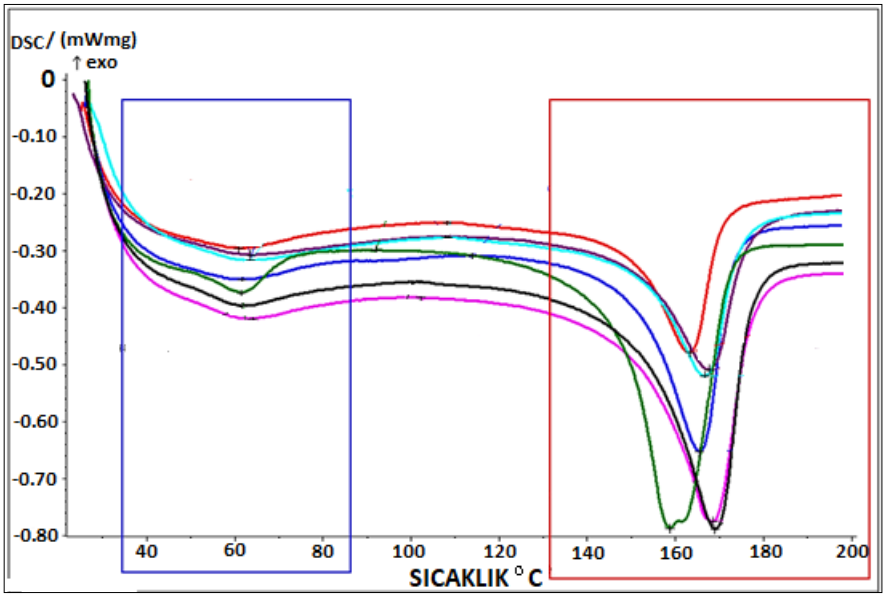
Görünür dalga boyu aralığında PVDF şeffaflığı yüksektir. Katkı maddeleri ile renk beyaz, gri ve siyah olmasından dolayı renklerin ışığı absorblaması ve yansıtması özelliğine göre geçirgenlik değişmektedir. Grafen PVDF şeffaflığını bi nebze koruması ile geçirgenliği diğer katkılanmış komponentlere göre yüksektir. Bu da kullanılabilirliği için umut vericidir.

4.1.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi

Malzeme sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken malzemenin herhangi bir fiziksel özelliğinin (ağırlık, enerji, genleşme, iletkenlik v.s.) sıcaklıkla değişiminin ölçüldüğü yöntemlere ısıl analiz denir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazında 25°C'den 1400°C'ye kadar çıkılarak ısıl analiz yapılmaktadır. Ayrıca normal atmosfer, argon atmosferi ve vakum şartlarında çalışılabilir. Sıcaklık aralığı 0°C ile 200°C arsında ve 10°C/dk arasında olarak ayarlanmıştır.

Nitrojen gazı kullanılmıştır. Absorblanan ya da salınan enerji miktarı ölçülmüştür. Polimer kısım içeren kompozitlerde net desenler elde edilmiştir, bu nedenle polimerin enerji değişimleri seramikten daha fazladır. Şekil 3.16, Curie sıcaklık bölgesindeki (Sol kutucuk) ve erime sıcaklık (Sağ kutucuk) DSC ısıtma

eğrileri gösterilmektedir. Polimer kütle fraksiyonunun azalması polimerin entalpisini azaltır.



Şekil 4.6: PVDF, BCZT ve Grafen kombinasyonlu numunelere ait DSC analiz eğrileri.

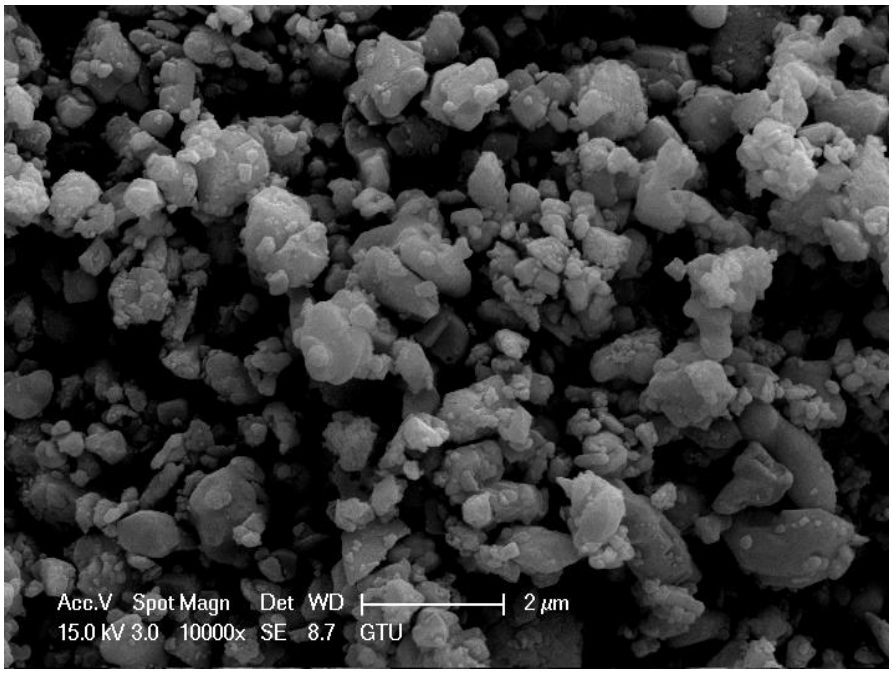
Numune kodları ve açıklamaları aşağıdaki tabloda paylaşılmıştır.

Tablo 4.1: DSC numune kodları ve açıklaması.

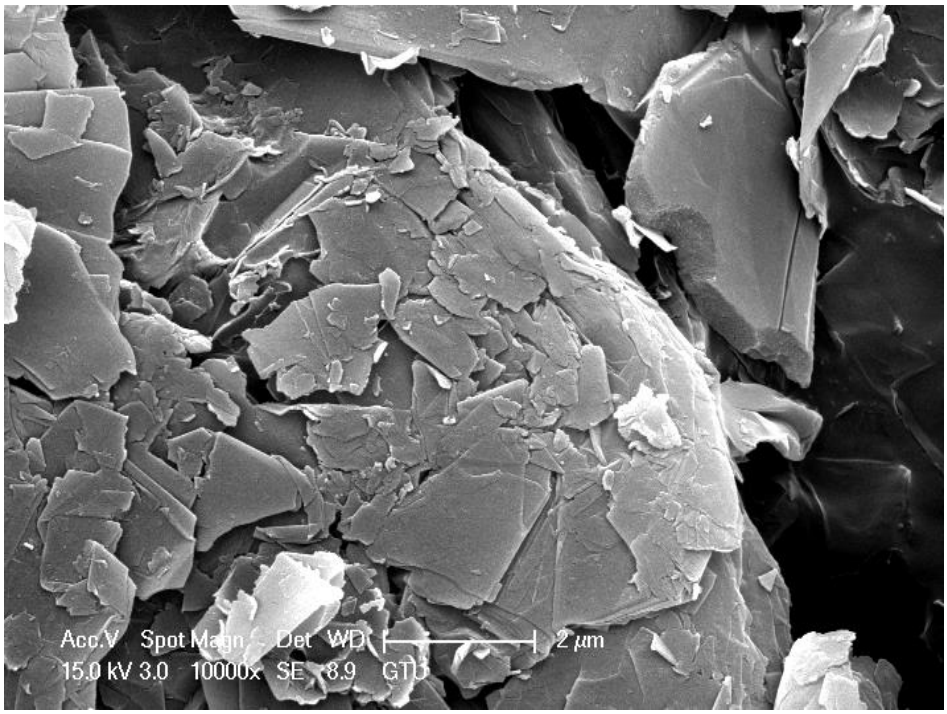
KODLAMA	**AÇIKLAMA**	**RENK**	**Erime Sıcaklığı (°C)**
PVDF_1	PVDF çekme sonrası		158,7
PVDF_2	PVDF çekme öncesi		167,7
PVDF_3	PVDF +%0,5 Grafen		169
PVDF_4	PVDF +%37,5 BCZT		166,7
PVDF_5	PVDF +%37,5 BCZT + %0,5 Grafen		168,5
PVDF_6	PVDF + %25 BCZT		165,5
PVDF_7	PVDF +%50 BCZT		163,3

4.1.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Görüntüleme

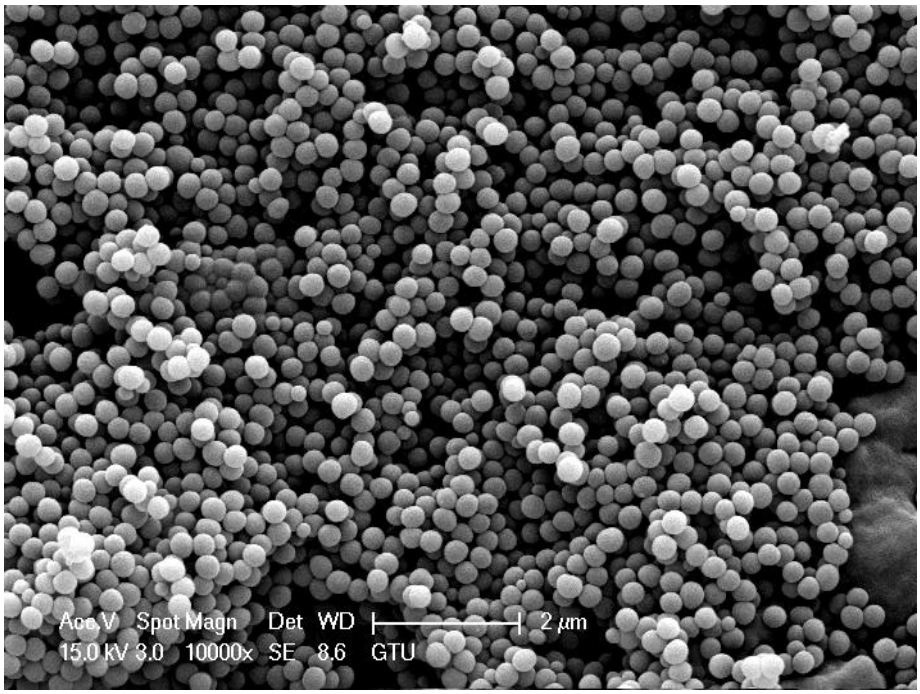
Piezo-kompozit filmlerin kalınlığını elde etmek için filmler sıvı nitrojen ile kırılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile kompoziti oluşturan fazların morfolojisi görüntülenmiştir. Filmlerin kalınlık tahmini için kesit görüntüleri alınmıştır. BCZT parçacıkları ve Grafen parçacıkları, polimer matris içerisinde homojen yayılım göstermiştir. Numunelerde topaklanma ve benzeri görüntüler görülmemektedir. Arayüzey bağları sıkı görünmektedir. Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4,12 ve Şekil 4,13, sıvı nitrojene daldırılarak kırılan film numunelerin kesit mikroyapı görüntülerini verilmektedir. Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da ise kompoziti oluşturan malzemelerin toz formundaki görüntüleri ayrı ayrı verilmiştir. Grafen toz mikroyapı görüntüsünde yüzey alanının büyük olduğu görülmektedir. Bu da kompozit yapısına mekanik dayanım olarak katkı sağlamaktadır. BCZT ve PVDF toz numunelerin mikroyapı görüntülerinde ise homojenlik belirgindir. %37.5 BCZT+PVDF film numunenin 10.000x'te mikroyapı görüntüsünde film kalınlığı ort. 56,5 mikrometredir. %0,5 Grafen+PVDF film numunenin 10.000x'te mikroyapı görüntüsünde ise film kalınlığını ort. 68,6 mikrometredir.



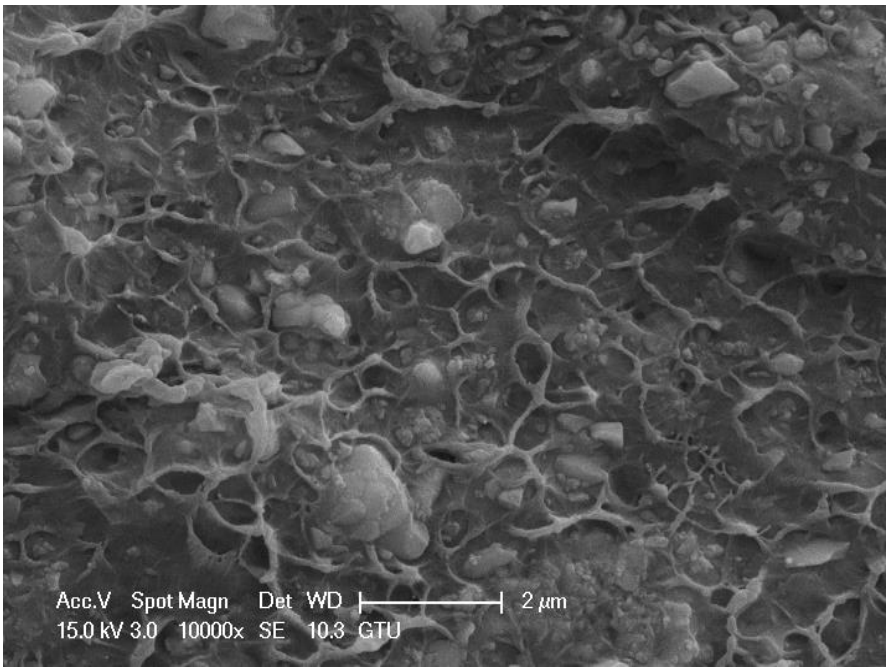
Şekil 4.7: Üretilen BCZT toz parçacıklarının mikroyapı görüntüsü verilmektedir.



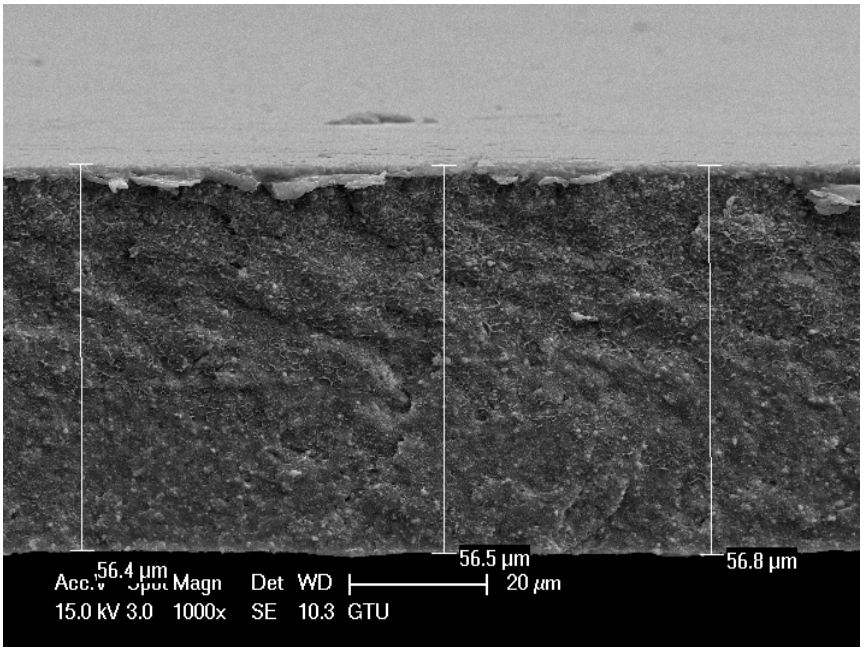
Şekil 4.8: Grafen toz parçacıklarının mikroyapı görüntüsü verilmektedir.



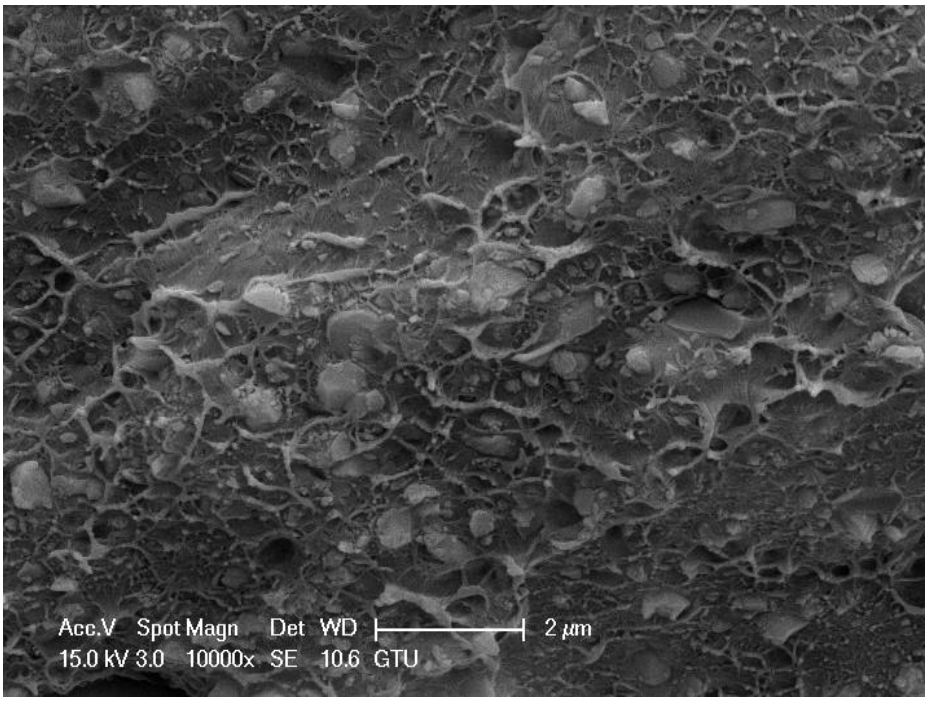
Şekil 4.9: PVDF toz parçacıklarının mikroyapı görüntüsü verilmektedir.



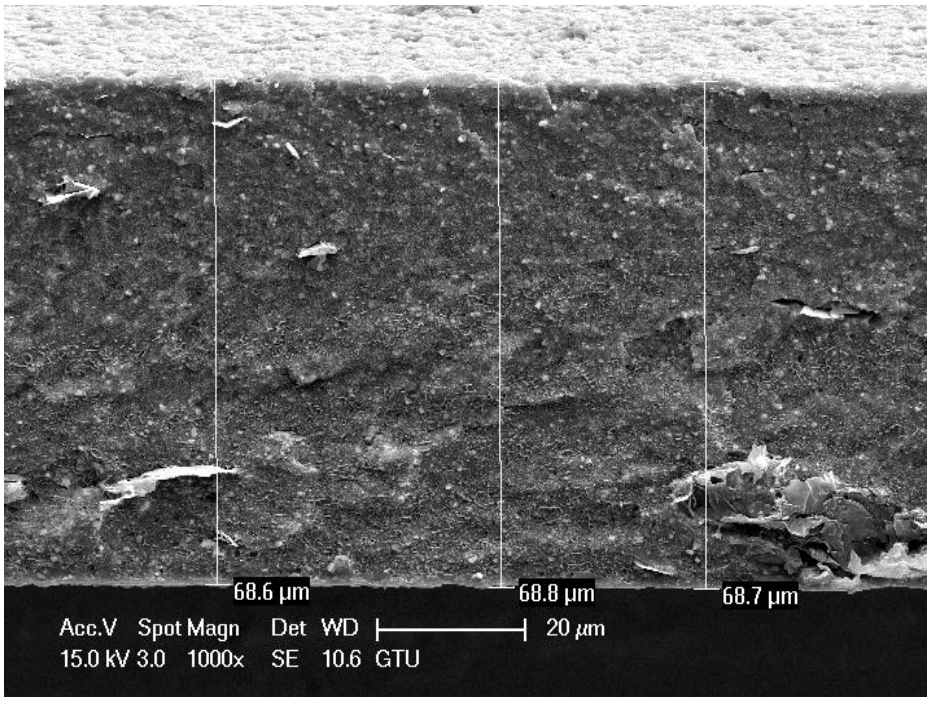
Şekil 4.10: %37.5 BCZT+PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü gösterilmektedir.



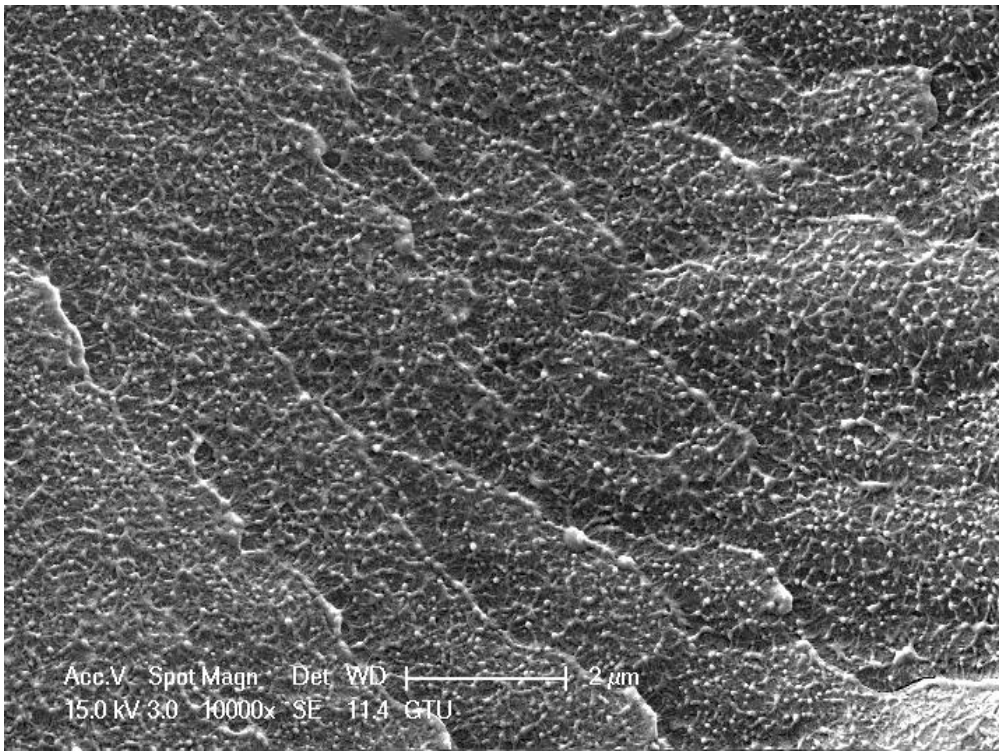
Şekil 4.11: %37,5 BCZT+PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü ve film kalınlığını gösterilmektedir.



Şekil 4.12: 0,5 Grafen+PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 4.13: %0,5 Grafen+PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü ve film kalınlığını göstermektedir.



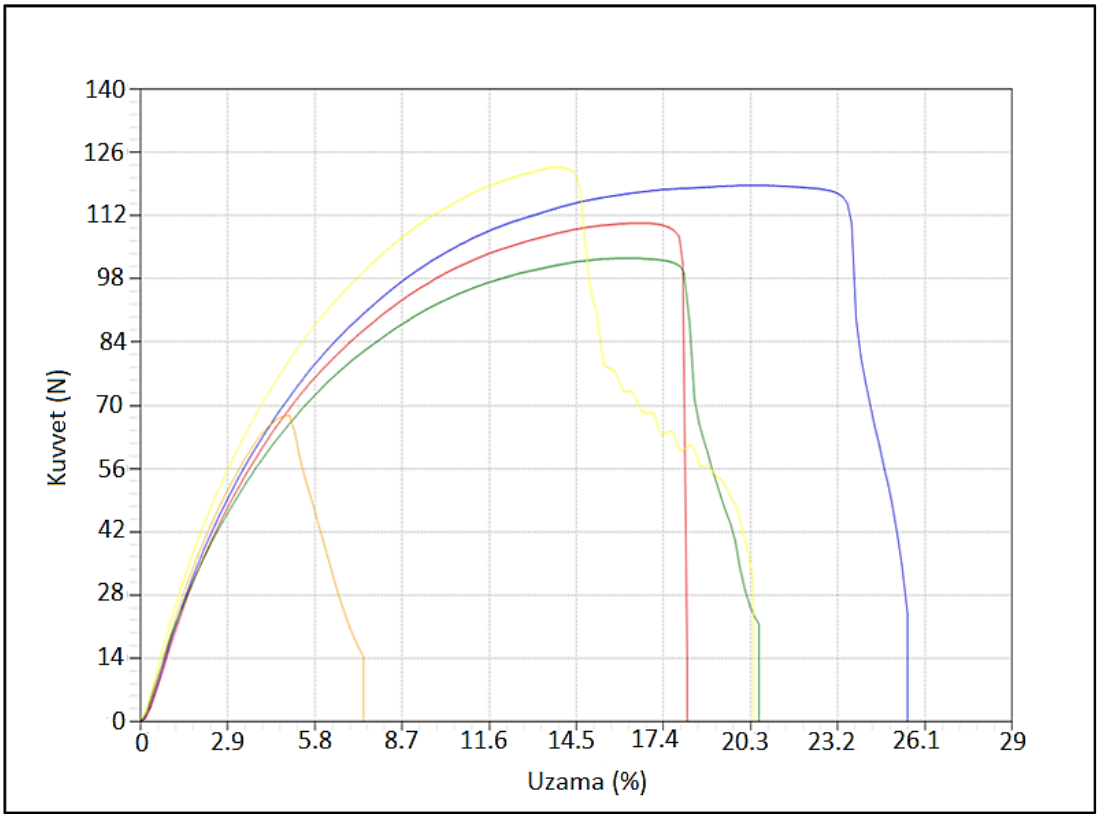
Şekil 4.14: %100 PVDF film numunenin mikroyapı görüntüsü verilmektedir.

4.2. Mekanik Test Sonuçları

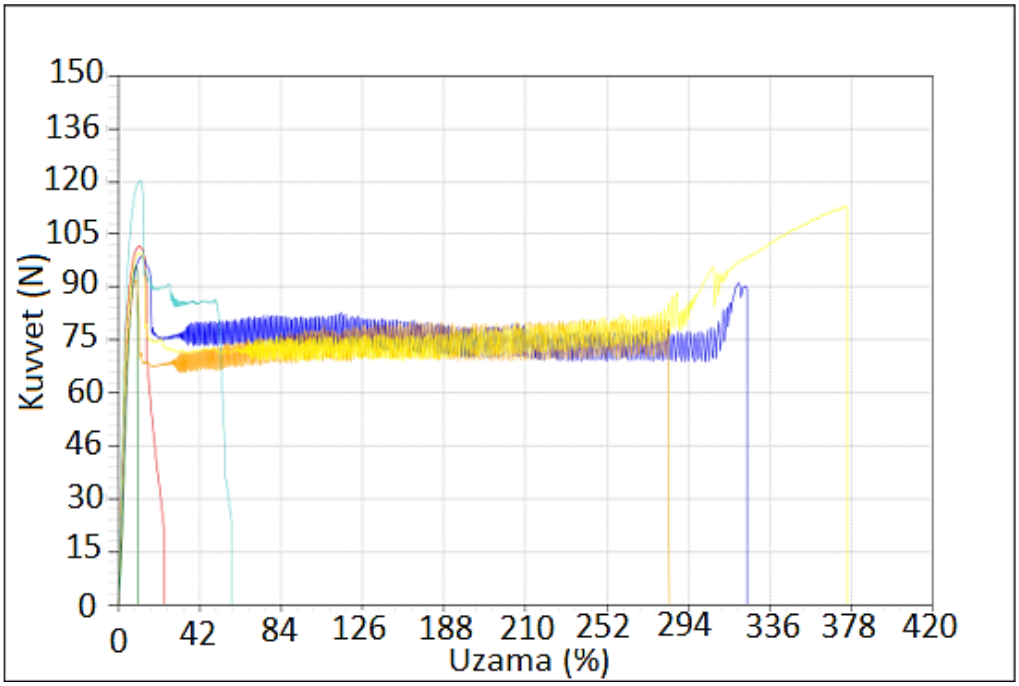
Polimer ve piezokompozit film numunelerde 25mm*90mm boyutlarında farklı kalınlıklarda ve dikdörtgen geometrideki numunelere çekme testi uygulanmıştır. Test aşamalarında her bir kompozisyon için birçok numunede test yapılmıştır. Tablo 4.2'de test parametreleeri verilmiştir. Tablo 4.3'de ise sonuçlar yer almaktadır. Şekil 4.15.'de PVDF için sonuçlar gösterilmektedir. Polimer olmasından dolayı uzaması ve elastikliği yüksektir. Şekil 4.16'da PVDF filme çekme işlemi uygulandığı esnada şerit şeklinde çizgisel olarak kristalleşme ile fazla uzayıp geç kopan numunelere aittir. Şekil 4.17'de kompozit yapıda seramik katkısının elastikliği, uzamayı ve dayanımı düşürdüğü görülmektedir. Şekil 4.18'de polimer yapısına çok az bir miktarda grafen katkısının bile yapının mekanik dayanımını iyileştirdiği görülmektedir. Şekil 4.19'da üç malzemenin oluşturduğu yapının ise dayanımının iyileştiği fakat seramik katkısı ile elastikliğin azalmasını PVDF ve PVDF+Grafen numunesine göre düşürdüğü görülmektedir.

Tablo 4.2: Çekme testi parametreleri.

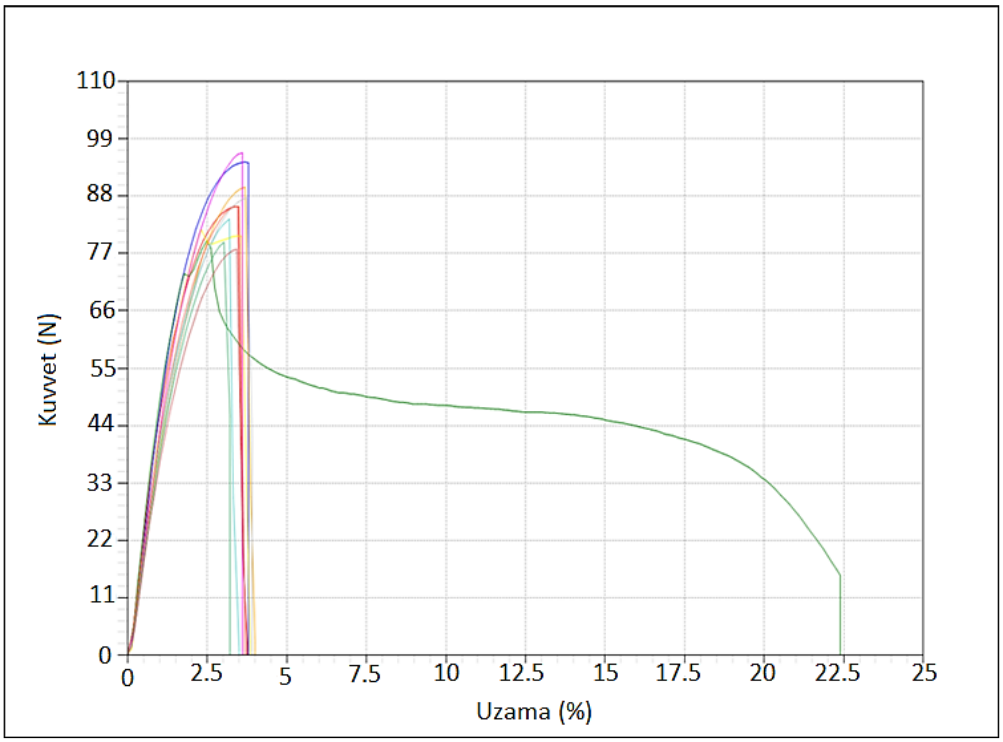
Numune Adı	Kalınlık (µm)	Genişlik (mm)	İlk boy (mm)	Test hızı (mm/dk)
PVDF	30	25	90	50.00
B-PVDF (PVDF +%37,5 BCZT)	56	25	90	50.00
G-PVDF (PVDF +%0,5 Grafen)	60	25	90	50.00
G-B-PVDF (PVDF +%37,5 BCZT + %0,5 Grafen)	68	25	90	50.00



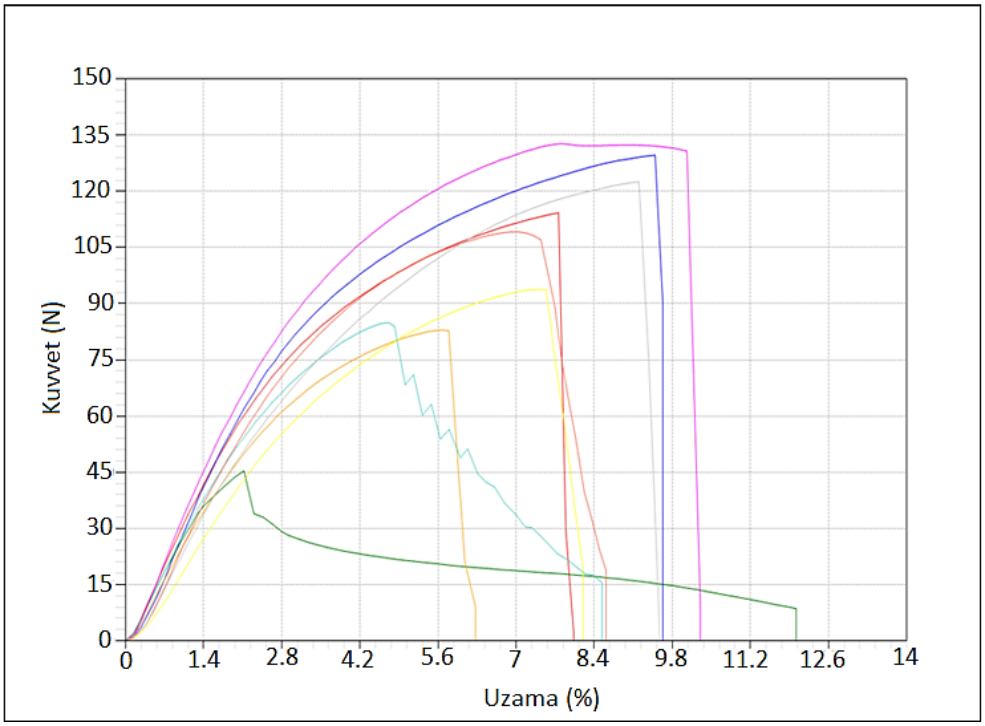
Şekil 4.15: PVDF film numunenin (kristalleşmeden kopan) çekme testi grafiğini göstermektedir.



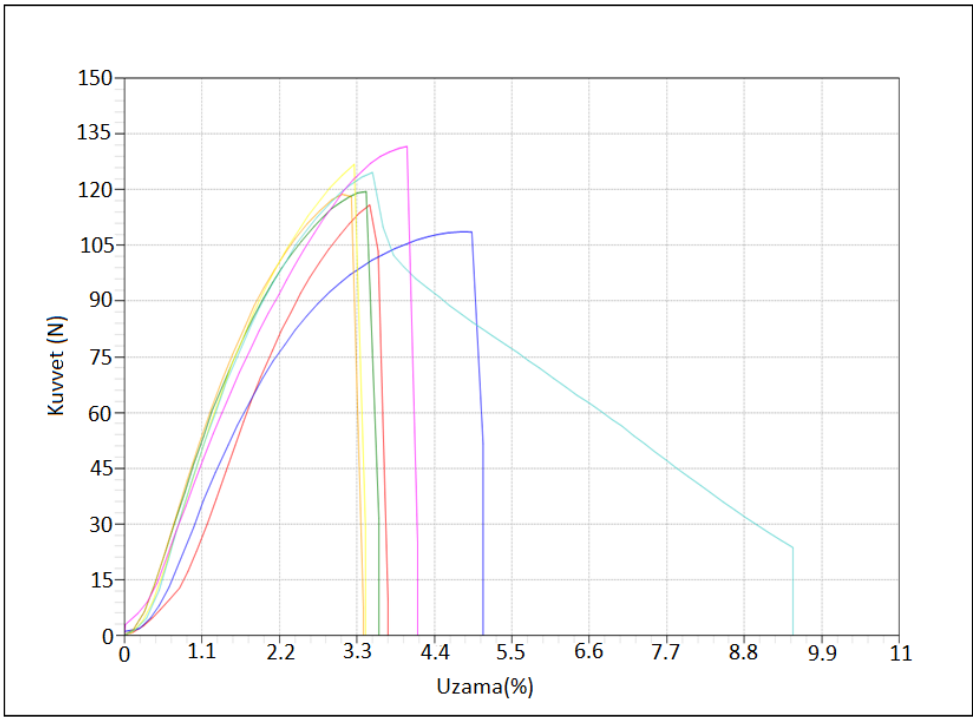
Şekil 4.16: PVDF film numunenin (kristalleşme artan ve fazla uzayıp geç kopan) çekme testi grafiği.



Şekil 4.17: BCZT+PVDF film numunenin çekme testi grafiğini göstermektedir.



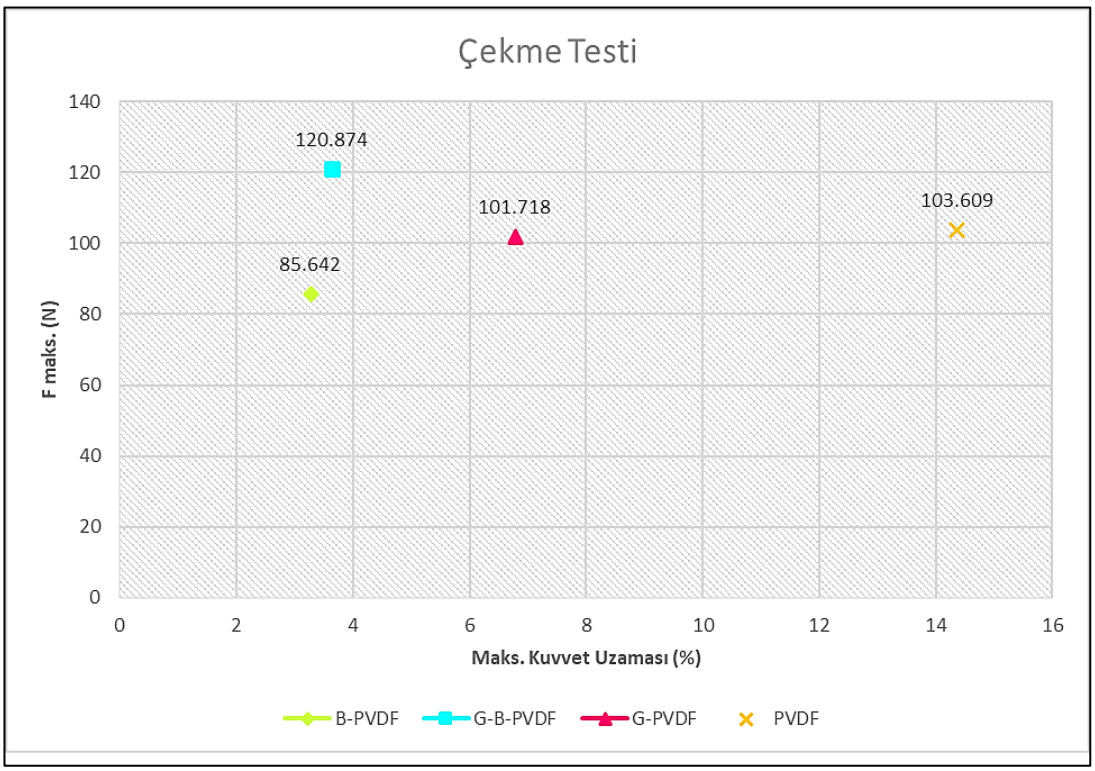
Şekil 4.18: Grafen+PVDF film numunenin çekme testi grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.19: Grafen+BCZT+PVDF film numunenin çekme testi grafiğini göstermektedir.

Tablo 4.3: Çekme testi sonuçları.

NUMUNE (AÇIKLAMA)	Fmax (N)	Max kuvvet uzaması (%)	Gerilme (Mpa)	Kopma kuvveti (N)	Kopma uzaması (mm)
PVDF	103.609	14.37	192.302	91.106	15.53
B-PVDF (PVDF +%37,5 BCZT)	85.642	3.28	24.116	79.688	4.69
G-PVDF (PVDF +%0,5 Grafen)	101.718	6.78	40.687	99.083	6.45
G-B-PVDF (PVDF +%37,5 BCZT + %0,5 Grafen)	120.874	3.65	25.817	120.772	3.32



Şekil 4.20: Çekme testi sonuçları grafiği.

4.3. Elektriksel Analiz Sonuçları

4.3.1. Titreşim Analizi Sonuçları

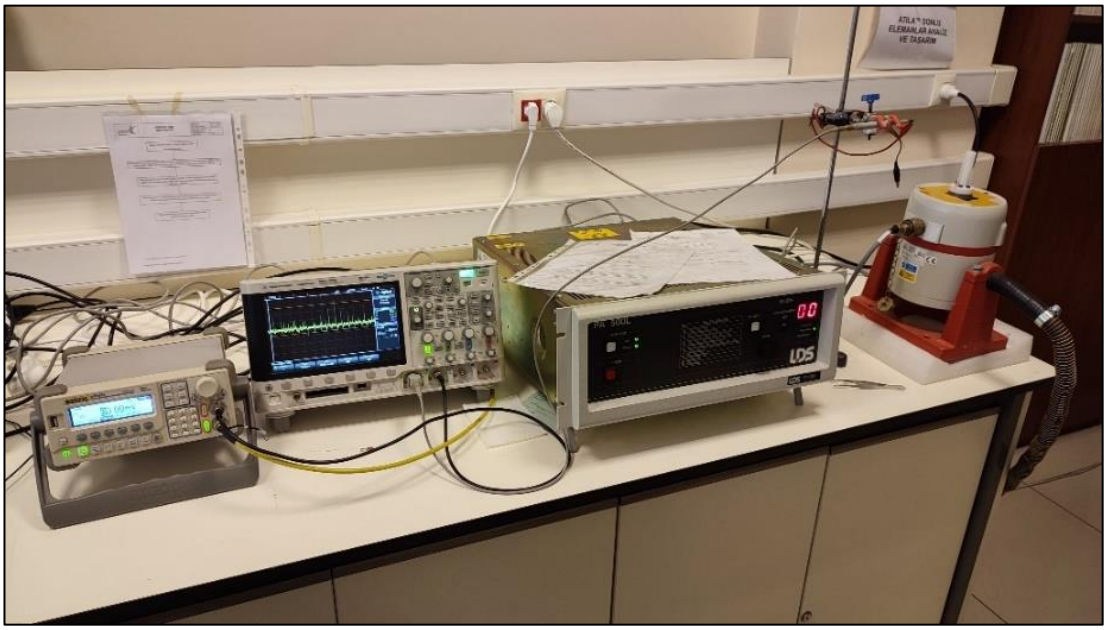
Buraya kadar, üretilen kompozit filmlerine birçok karakterizasyon metodu uygulanmıştır. Ancak filmlerin çok ince olması sebebi ile kutuplamada ve d_{33} metre ile piezoelektrik katsayısının ölçülebilmesinde zorluklar yaşanmıştır. Ölçümler sonucunda gerçek bir ters piezoelektrik etki ölçülememiştir. Enerji hasadı portatifi ile üretilen piezokompozitlerin elektriksel performansını görebilmek için sahip olunan son karakterizasyon metodu LDS titreşim sistemidir. Bu portatif teknikte temel olarak, önceden tanımlanmış yükler, frekanslar ve elektrik alanları altında malzemelerin aktivitelerini kaydedilmesi sağlamaktadır. Kompozitler bu üç parametreye tabi tutulduğunda, ters piezoelektrik etkiden dolayı voltaj oluşumunun görülmesi beklenmektedir.

Test aşamaları aşağıda yer aldığı şekilde tasarlanıp uygulanmıştır;

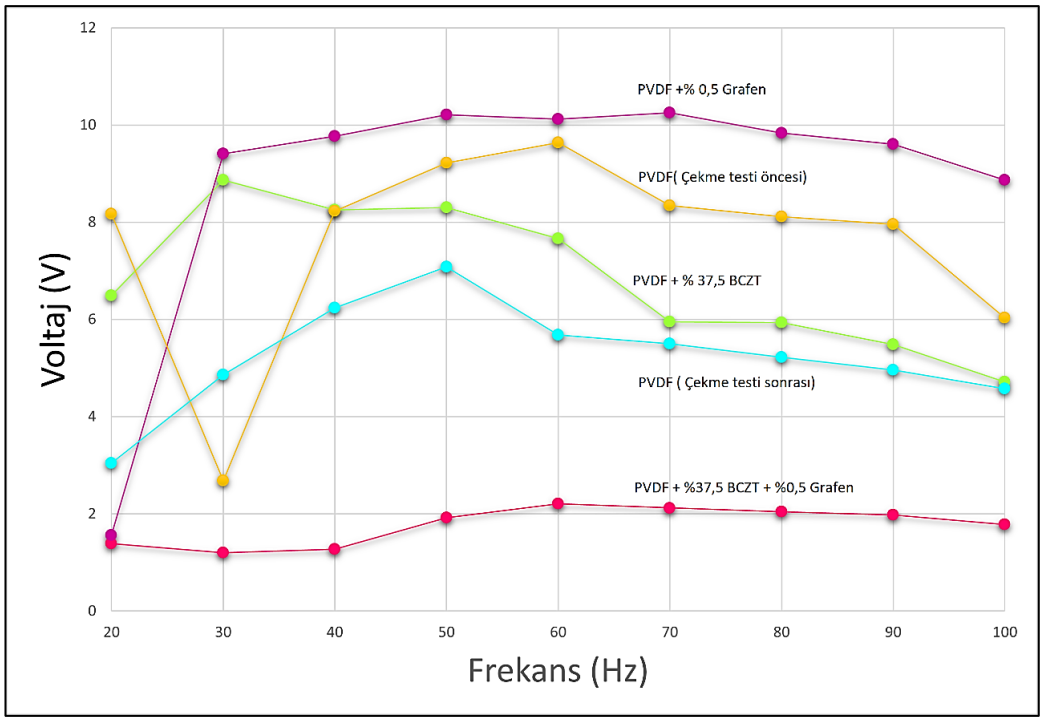
- Cihazın titreşim kısmına numune oturması için parça tasarlanarak 3D yazıcıdan plastik olarak denemesi üretildikten sonra Teflon malzemeden yuva ürettirilmiştir.
- Her kutuplanmış komponentden üçer adet numune, cihaza sığacak şekilde aynı boyutlarda ve formda kesilmiştir.
- Numune ile aynı boyutta bakır levhalar kesilerek üzerine gümüş epoksi macun ile elektrotlama yapılmıştır.
- Her iki yüzeydeki bakır levha uçlarına iletken tel lehimlenerek üzerine kısa devre olmaması için kablo geçirilmiştir.

Titreşim testinde, numunelere 5, 10, 15, 20, 25 gramlık serbest yükler uygulanmak üzere en iyi performansı gösterdikleri frekans ve voltaj değerleri seçilmiştir. Bu değerler ise 10 ila 25g yük altındaki gösterdikleri 40Hz ila 60Hz frekansları aralığıdır. Her bir kompozit için farklı komponentin kendi içerisinde performansı değişiklik göstermektedir. Buna göre komponent içerikleri değiştirilerek yeni filmler üretilip yeni denemeler ile daha doğru sonuçlara varmak mümkündür. Şekil 4.22'de 25 gr yük karşısında üretilen voltaj ve frekans değerleri yer almaktadır.

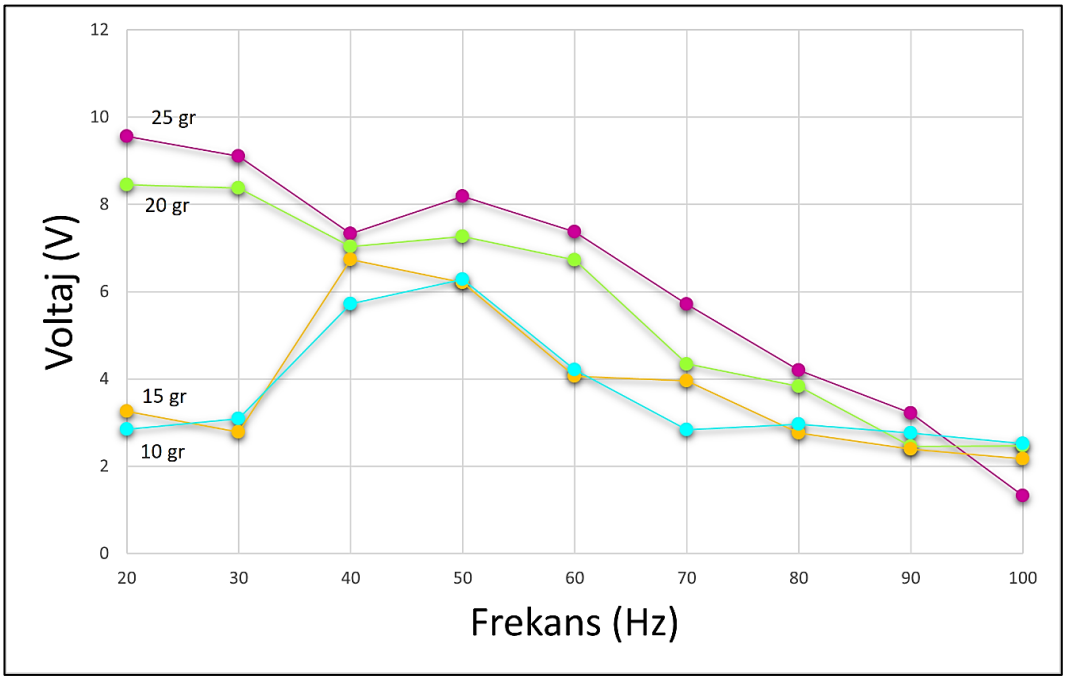
Grafiklerdeki değerlerin değişikliği, bakır elektrot, iletken tel dayanımı ve kalınlığı, epoksi gümüş macunun yapışkanlığı, numune inceliği gibi etkenlerden etkilenmektedir ve bunlara bağlı kaynaklanabilecek bir voltaj dalgalanması görülebilmektedir. Grafikte Grafen katkısının polimer matriste olumlu olduğu fakat polimer/seramik matriste olumsuz etkilediği görülmektedir. Kompozitlerde üretilen voltaj 2-11V aralığındadır. Farklı yükler altında düzgün ve kararlı eğriler vardır. Dalgalanmalı da olsa numunelerin tepki voltajı üretmesi ile numune çeşidini ve sayısının arttırmanın gerekli olduğu görülmektedir. Elektronik cihazlarda kararlı ve sürekli davranış önemlidir ve bazen bunu devam ettirmek zor olabilmektedir. Bu verilerden yola çıkarak üretilen kompozitlerin mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme hususunda iyi bir performansa sahip olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, voltajlar, bu kompozitleri farklı yükler ve farklı frekanslar altında enerji toplayıcılar olarak kullanacak düzeyde gelecek vaad eden komponentler olmaktadır. Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 BCZT+PVDF komponenti için grafikleri sinyalleri göstermektedir.



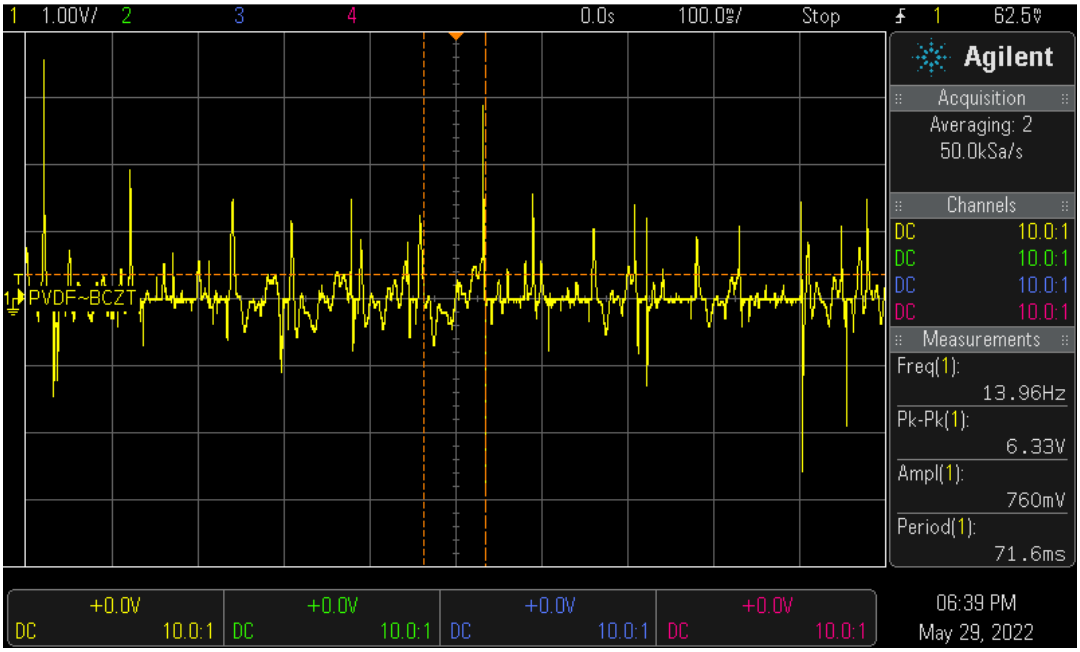
Şekil 4.21: Titreşim ölçümü test düzeneği.



Şekil 4.22: Titreşim ölçümü grafiği.



Şekil 4.23: PVDF+ BCZT film numunesine ait titreşim testi ölçüm sonuçları.



Şekil 4.24: PVDF+ BCZT film numunesine ait titreşim testi sinyali görüntüsü (25 gr yük 100 Hz).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının temel amaçlarından biri 0-3 piezo kompozitleri ve bunların yapısal, mekanik (elastiklik, dayanım, uzama) ve elektriksel(piezoelektrik, piroelektrik, elektrokalorik, dielektirk) davranışlarını araştırmaktır. Bunun için üretilen PVDF esaslı BCZT ve Grafen katkılı piezokompozileri karakterize etmek önemlidir. Polimer ve Piezo-kompozit filmler önce sol-jel yöntemi ile jelleştirilip ardından şerit döküm ve çözelti döküm teklikleri ile üretilmiştir. Üretilen filmlerin yapısı XRD ve FTIR analizleri ile incelenmiştir. Elektroseramik ve Grafen nanoparçacıkların ana polimer matris yapısındaki homojenlik SEM mikroyapı fotoğrafları ile teyit edilmiştir.

Elde edilen sonuçların bir diğer bulgusu ise 0-3 piezo kompozitlerin, elektriksel açıdan yığın seramiklerle kıyaslanamayacağını göstermiştir. Ancak uygulama açısından farklı alanlarda daha iyi sonuçlar verebilir. Esnektirler ve istenilen formda şekillendirilebilirler. Ayrıca yoğunlukları son derece düşüktür.

Bir diğer amaç ise elektronik endüstrisinde oldukça tercih edilen piezoelektrik elektroseramik malzemelerin; düşük mekanik dayanımı, toksiklik, gibi diğer olumsuz etkileri sebebiyle yerlerini doldurabilecek polimer/seramik kompozit malzemelerin geliştirilmesidir.

Çalışmanın sonraki aşaması olarak Grafen ve BCZT oranları değiştirilerek PVDF ve kopolimerleri de dahil edilerek üretim yönteminin de çeşitlendirilmesiyle, şerit döküm metodunun yanında elektro eğirme yöntemiyle kombine üretim prosesi uygulanarak devam edilmesinde fayda vardır. Test aşamalarında cihaz ölçüm kabiliyeti ve kalibrasyonu önemlidir. Her zaman doğru veri alabilmek için ölçüm cihaz duyarlılığı ve performansı kritiktir. Bu bakımdan malzeme tasarımı ve ölçüm kabiliyetleri başarıya giden yolda gerekli temel kriterlerdir.

KAYNAKLAR

[1] Dağdeviren C., (2009), "Dielectric Behavior Characterization of Functional Fibrous-Ceramic/Polymer Nanocomposites", Master of Science Thesis, Sabancı Üniversitesi.

[2] Akdoğan E. K., Allahverdi M., Safari A., (2005), "Piezoelectric Composites for Sensor and Actuator Applications", IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics, and Frequency Control, (52).

[3] Uchino K., (2017), "Advanced Piezoelectric Materials Science and Technology", Second Edition, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials.

[4] Neese B. P., (2009), "Investigations of Structure-Property Retionships to Enhance the Multifunctional Properties of PVDF-Based Polymers", Doctor of Philosophy Thesis, The Pennsylvania State University.

[5] Trolier-McKinstry S., Newnham R. E., (2018), "Materials Engineering: Bonding, Structure, and Structure-Property Relationships", Cambridge University Press, Materials Research Society.

[6] Alpay S. P., Mantese J., Trolier-McKinstry S, Zhang Q., Whatzmore R. W., (2014), "Next Generation Electrocaloric and Pyroelectric Materials for Solid-State Electrothermal Energy Interconversion", Materials Research Society.

[7] Correia T., Zhang Q., (2014), "Electrocaloric Materials New Generation of Coolers", Engineering Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[8] Torello A., Defay E., (2022), "Electrocaloric Coolers: A Review", The Authors. Advanced Electronic Materials, Wiley-VCH GmbH.

[9] Xial W., Zhang Z., (2018) "PVDF-Based Dielectric Polymers and Their Applications in Electronic Materials", IET Nanodielectrics.

[10] Gusarov B., (2015), "PVDF Piezoelectric Polymers: Characterization and Application to Thermal Energy Harvesting", Doctor of Philosophy Thesis, Universite Grenoble Alpes, Grenoble Institute of Technology.

[11] Deutz D. B., (2017), "Flexible Piezoelectric Composites Bridging the Gap Between Materials and Applications", Doctor of Philosophy Thesis, Delft University of Technology.

[12] Liu W., Ren X., (2009), "Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics", Physical Review Letters.

[13] Keeble D. S., Benabdallah F., Thomas P. A., Maglione M., Kreisel J., (2013), "Revised Structural Phase Diagram of ($Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$)-($BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$)", Applied Physics Letters.

[14] Bai Y., (2015), “Vibrational Energy Harvesting Using Piezoelectric Ceramics and Free-Standing Thick-Film Structures”, Doctor of Philosophy Thesis, University of Birmingham.

[15] Damjanovic D., Biancoli A., Batooli L., Vahabzadeh A., Trodahl J., (2012), “Elastic, Dielectric, and Piezoelectric Anomalies and Raman Spectroscopy of $0.5Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$”, Applied Physics Letters.

[16] Seema A., Davas K. R., Varghese J. M., (2007) ,“PVDF-PZT-5H Composites Prepared by Hot Press and Tape Casting Techniques”, Centre for Materials for Electronics Technology (C-MET).

[17] Lina B., Lia Z.-T., Yanga Y., Lib Y., Lina J.-C., Zhenga X.-M., Hea F.-A., Lamb K.-H.,(2019), “Enhanced Dielectric Permittivity in Surface-Modified Graphene/PVDF Composites Prepared by an Electrospinning-Hot Pressing Method”, Composites Science and Technology.

[18] Badali Y., Koçyiğit S., Aytimur A., Altındal S., Uslu İ., (2019), “Synthesis of Boron and Rare Earth Stabilized Graphene Doped Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Nanocomposite Piezoelectric Materials”, Society of Plastics Engineers.

[19] Wang W., Yang J., Liu Z., (2017), “Dielectric and Energy Storage Properties of PVDF Films with Large Area Prepared by Solution Tape Casting Process”, Nortwest Instute of Nuclear technology, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation.

[20] Tiwari V., Srivastava G., (2015), “Structural, Dielectric and Piezoelectric Properties of 0–3 PZT/PVDF Composites”, Ceramics International, Elsevier.

[21] Tian Y., Wei L., Chao X., Liu Z., Yang Z., (2013), “Phase Transition Behavior and Large Piezoelectricity Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ Ceramics”, Journal of the American Ceramic Society.

[22] Cardoso F., Minas G., Costa C. M., Tavares C. J., Laceros-Mendez S., (2011), “Micro and Nanofilms of Poly(vinylidene fluoride) with Controlled Thickness, Morphology and Electroactive Crystalline Phase for Sensor and Actuator Applications”, Technical note, Smart Mater. Struct.

[23] Wu J., Xiao D., Wu W., Zhua J., Wang J., (2011), “Effect of Well Time During Sintering on Piezoelectric Properties of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ Lead-Free Ceramics”, Journal of Alloys and Compounds.

[24] Bidsorrkhi H.C., Daloia A. G., Tamburrano A., Bellis G. D., Bracciale M.P., Santrelli M.L., Sarto M.S., (2017), “Piezo-resistive Properties of Graphene Based PVDF Composite Films for Strain Sensing”, Proceedings of the 17th IEEE International Conference on Nanotechnology.

[25] Wu L., Jin Z., Liu Y., Ning H., Liu X., Alamusi, Hu N., (2022), "Recent Advances in the Preparation of PVDF Based Piezoelectric Materials", Nanotechnology Reviews, De Gruyter.

[26] Mahato P. K., Seal A., Garain S., Sen S., (2015), "Effect of Fabrication Technique on the Crystalline Phase and Electrical Properties of PVDF Films", Materials Science-Poland.

[27] Web 1, "Ultraviolet – Visible Spectroscopy (UV)", Royal Society of Chemistry, www.rsc.org,https://edu.rsc.org/download?ac=12904,https://www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisiblemenu.html#top, (Erişim tarihi 13/01/2023).

ÖZGEÇMİŞ

Lise öğrenimini Aydın Anadolu Lisesinde, Fen Bilimleri alanında; lisans öğrenimini ise Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde tamamladı. 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Lisans tezinde "Ti-6Al-4V esaslı biyomalzemenin (Hidroksiapatit ve 316L paslanmaz çelik katkılı) özelliklerinin geliştirilmesi" üzerinde çalıştı. Anadolu Döküm Sanayi A.Ş. firmasında kalite departmanında Stajyer Malzeme Mühendisi olarak 2017 yılında görev aldı. 2020-2021 yılları arasında dönemsel olarak Alp Steel Metal Sanayi ve Ticaret A.Ş. firmasında Kalite Kontrol Mühendisi olarak çalıştı.

2021-2022 yıllarında Amerika Birleşik Devletleri Hava Kuvvetleri Bilimsel Araştırma Ofisi (AFOSR) (Air Force Office of Scientific Research) tarafından desteklenen Prof. Dr. Ebru Menşur Alkoy yürütücülüğünde FA9550-18-1-0450 no'lu proje üzerinde Proje Asistanı olarak görev aldı. Gebze Teknik Üniversitesinde "Piezodevices Araştırma Grubu"'nun bir üyesi olarak "Kurşunsuz polimer-seramik piezokompozit malzemeler" konusu üzerinde yüksek lisans araştırmacısı ve proje asistanı olarak çalışmalarda bulundu. Şuan Araştırma-Geliştirme Mühendisi olarak Haus Santrifüj Teknolojileri firmasında çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu – 01-02 Haziran 2022. "Şerit Döküm Yöntemiyle Üretilen Katkılı PVDF Esaslı Filmlerin Karakterizasyonu"