T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

GİYİLEBİLİR ELEKTRONİK ve SAĞLIK İZLEME için POLİVİNİLİDENFLORÜR ESASLI SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Seçil PEKER ADIGÜZEL

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nevra ERCAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Doktora Programı

Haziran, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Seçil PEKER ADIGÜZEL tarafından, **Prof. Dr. Nevra ERCAN** danışmanlığında hazırlanan **"GİYİLEBİLİR ELEKTRONİK ve SAĞLIK İZLEME için POLİVİNİLİDENFLORÜR ESASLI SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **03/07/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Nevra ERCAN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Ali DURMUŞ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Kerim YAPICI Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Seyfullah KEYF Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Aileme ve babaanneme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

GİYİLEBİLİR ELEKTRONİK ve SAĞLIK İZLEME için POLİVİNİLİDENFLORÜR ESASLI SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 1649B032303791 numaralı 2211 C-Yurtiçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile desteklenmiştir.

Bu tez çalışması, Yükseköğretim Kurulu'nun 100/2000 YÖK Doktora Burs Programı ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez danışmanım, Sayın Prof. Dr. Nevra ERCAN'a, bilgi birikimi, yol göstericiliği ve manevi destekleri ile araştırmam boyunca bana kattığı değerli katkılardan dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesine olanak sağlayan ve laboratuvar altyapısını kullanmama izin veren, akademik hayatım boyunca desteklerini ve önerilerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Kerim YAPICI'ya, her konuda, her zaman destek veren sevgili kuzenlerime ve çalışmalarımda yardımcı olan değerli arkadaşlarım Dr. Nazmiye KILIÇ ve Sema ÖZCAN ÖZSEVEN'e, bana her zaman inanan, sabırları ve sevgileriyle yanımda olan aileme, eşimin ailesine ve özellikle eşim Onur ADIGÜZEL'e gösterdiği anlayış ve motivasyonla bu süreci daha kolay hale getirdikleri için çok teşekkür ederim.

Son olarak, 2211 C-Yurtiçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve 100/2000 YÖK Doktora Burs Programı ile destekleyen Yükseköğretim Kurulu (YÖK)'na teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2025 Seçil PEKER ADIGÜZEL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ii
BEYAN iii
BÜTÇE DESTEKLERİ v
TEŞEKKÜR vi
İÇİNDEKİLER vii
ŞEKİL LİSTESİ xi
TABLO LİSTESİ xviivii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ xviiii
ÖZET xxxi
ABSTRACT xxxiii
1. GİRİŞ 1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE 5
2.1.TRANDÜKSİYON MEKANİZMALARI……..5
2.1.1.Piezoresiztif Etki…..……..5
2.1.2.Kapasitans…….....6
2.1.2.1.Kapasitisif Basınç Sensörlerinde Performans İyileştirme Yöntemleri…….....8
2.1.3.Piezoiyonik Etki…….…….10
2.1.3.1. İyonik Sıvılar (IL)……...12
2.1.4.Piezoelektrik Etki……...13
2.1.4.1. Piezoelektrik Malzemeler……...16
2.1.4.2.Piezoelektrik PVDF'in Geliştirilmesi……..19
2.1.5.Triboelektrik Etki ve Mekanizması……24
2.2.ENERJİ HASADI…….....25
2.2.1.Nanojeneratörlerin Prensipleri……...26
2.2.2.Piezoelektrik Nanojeneratör…….....27
2.2.3.Triboelektrik Nanojeneratör……...28

2.2.4.Triboelektrik Nanojeneratörlerin Tasarımı ve Performans Optimizasyonu….....30
2.2.4.1. Triboelektrik Sistemler İçin Malzeme Tasarımı……...30
2.2.4.2.Malzeme Yüzey Modifikasyonu…….....33
2.2.4.3. Kompozit Malzemeler……..36
2.2.4.4.Yapısal Tasarım……37
2.2.4.5.Elektro eğirme (Elektrospin) Yöntemi……..38
2.3.GİYİLEBİLİR SENSÖRLERİN UYGULAMALARI…….....42
2.3.1. Sağlık İzleme……..43
2.3.2.İnsan-Makine Arayüzleri (HMI)…….44
3. YÖNTEM……47
3.1. KİMYASAL MALZEMELER VE CİHAZLAR……47
3.1.1.Kullanılan Kimyasal Malzemeler……47
3.1.2. Kullanılan cihazlar……..48
3.2.ÇALIŞMA PLANI……54
3.2.1.Nanomalzeme Üretimi……54
3.2.1.1.Grafen nanoşerit üretimi……55
3.2.1.2. Azot Katkılı Grafen Üretimi……..56
3.2.2. Polimer nanokompozit üretimi……59
3.2.2.1.PVDF Esaslı Nanokompozit Hazırlanması……59
3.2.2.2. PVDF-HFP Esaslı Kompozit……60
3.2.2.3.Kitosan Esaslı Kompozit Filmlerin Hazırlanması……61
3.2.3.Piezoelektrik Nanojeneratörün Üretimi ve Tasarımı…….....62
3.2.4.Piezokapasitif Sensör Tasarımı……..62
3.2.5. Triboelektrik Nanojeneratörün Üretimi ve Tasarımı……63
3.2.6.Elektromekanik Test Düzeneği ve Kurulumu……66
4. BULGULAR……....68
4.1. NANOMALZEME KARAKTERİZAYON……68
4.1.1.Azot Katkılı Grafen……...68
4.1.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi……..68
4.1.1.2. X-Işını Kırınım (XRD)……....70

4.1.1.3.Raman Spektroskopisi……72
4.1.1.4.X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)……....74
4.1.2.Grafen Nanoribbon……...76
4.1.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD)…… 76
4.1.2.2.Transmissyon Elektron Mikroskobu (TEM)……...77
4.2.NANOKOMPOZİT KARAKTERİZASYONU……...78
4.2.1. PVDF-GNR Nanokompozit Filmlerin Kristalin Yapı Analizi…….....78
4.2.2.PVDF-GNR Nanokompozit Filmlerin Morfolojik Analizi……..81
4.2.3.PVDF-HFP Esaslı Kompozit Filmlerin Kristalin Yapı Analizi……...84
4.2.4.PVDF-HFP Esaslı Kompozit Filmlerin Morfolojisi ve Topografyası…….88
4.2.5.PVDF-HFP Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri……...90
4.2.6. Kitosan/Azot Katkılı Grafen Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu…….92
4.2.6.1.FT-IR Analizi…….....92
4.2.6.2.Kitosan /NG kompozitlerinin SEM görüntüleri…….……93
4.2.7.Termoplastik Poliüretan Nanofiberlerin Karakterizasyonu……....95
4.2.8.AFM ve Kelvin Prob Kuvvet Mikroskobu Karakterizasyon……..98
4.2.8.2. PVDF-HFP Esaslı Filmler……..103
4.3. SENSÖR VE NANOJENERATÖR KARAKTERİZASYONU……..106
4.3.1.Enerji Hasadı Performansı Karakterizasyonu……106
4.3.2. Kapasitif Basınç Sensörü Karakterizasyonu……..110
4.3.3. Triboelektrik Nanojeneratörün Çalışma Mekanizması ve Elektriksel Çıkış Performansı.....114
4.4. UYGULAMALAR
4.4.1. Piezoelektrik Nanojeneratör Uygulamaları……120
4.4.2. Piezokapasitif İyontronik Sensör Uygulamaları……121
4.4.2.1.Kapastif Sensör Dayanıklılık Testi ve Parmak Hareket Takibi…….....121
4.4.2.2.Fizyolojik Hareketlerin Gerçek Zamanlı Kapasitif İzlenmesi……...122
4.4.2.3.Kapastif Sensör Dokunsal Algılama……..124
4.4.3.TENG Uygulamaları……...125
4.4.3.1. İnsan Vücudu Hareketlerinin İzlenmesi……125

5. TARTIŞMA **131**
6. SONUÇ VE ÖNERİLER **143**
KAYNAKLAR **147**
EKLER **165**
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI **166**
ETİK KURUL İZİN YAZISI **167**
KURUM İZNİ YAZILARI **168**
ÖZGEÇMİŞ **169**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Piezoresistif transdüksiyon mekanizması…….....6

Şekil 2.2: Kapasitif transdüksiyon mekanizması…….....7

Şekil 2.3: Piezoiyonik etki mekanizması……...…11

Şekil 2.4: Doğrudan piezoelektrik etkinin grafiksel gösterimi. a) Harici bir gerilim uygulamadan önce piezoelektrik malzeme, b) Malzemenin sıkıştırılması ile bir polarizasyon indüklenir. Yüzey yükleri, negatif akım olarak ölçülebilen harici devre aracılığıyla uzaklaştırılır, c) Malzeme gerilme altında, indüklenen polarizasyon zıt işarete sahiptir……12

Şekil 2.5: Nötr moleküldeki yüklerin bozulması a) mekanik stres olmadığında, b) çekme gerilimi, c) basınç gerilimi…….14

Şekil 2.6: Baryum titanat perovskit birim hücresinin yapı şeması……17

Şekil 2.7: PVDF'nin kristal fazları: (a) α-fazı, (b) β-fazı ve (c) γ-fazı……18

Şekil 2.8: Azot katkılı grafenin (NG) şematik yapısı ……23

Şekil 2.9: Elektronları kolayca kaybetme (pozitif) ve elektron kazanma (negatif) eğilimi gösteren malzemeler için triboelektrik seri……...24

Şekil 2.10: (a) Wurtzite yapılı ZnO'nun atom modeli, (b) PENG'nin gerilim ve sıkıştırma modlarında farklı piezopotansiyel, (c) Eksenel gerilim altında bir ZnO nanotelindeki piezoelektrik potansiyel dağılımının sayısal hesaplanması, (d) PENG'deki yük çıkışı ve akış süreçleri için bant diyagramı…….....27

Şekil 2.11: Piezoelektrik nanojeneratörün mekanizması…….....28

Şekil 2.12: Triboelektrik nanojeneratör çalışma prensibi…….29

Şekil 2.13: Zou ve diğerleri tarafından geliştiren triboelektrik malzeme serisi ve triboelektrik yük yoğunlukları……...30

Şekil 2.14: İnorganik triboelektrik malzeme serisi ve triboelektrik yük yoğunlukları…….31

Şekil 3.1: Perkin Elmer Spektrum FT-IR cihazı……...49

Şekil 3.2: HITACHI HT7700 TEM cihazı……...50

Şekil 3.3: Philips-FEI XL30, ESEM-FEG SEM cihazı……50

Şekil 3.4: Malvern, Pananalytical X-Pert MRD diffraktometresi cihazı……50

Şekil 3.5: NT-MDT/Ntegra Solaris AFM cihazı-Kelvin prob kuvvet mikroskobu……...51

Şekil 3.6: Zygo ZeGage Optik Profilometre……..51

Şekil 3.7: Renishaw/Iniva RL 532 Raman spektroskopisi……51

Şekil 3.8: Thermo Scientific K-Alpha (100 eV-4KeV) XPS cihazı ……52

Şekil 3.9: Elektromekanik statik çekme cihazı- Shimadzu AGS-X (10 kN) ……52

Şekil 3.10: Hidrolik Statik& Dinamik Deney cihazı -MTS Bionix (25 kN) ……53

Şekil 3.11: Multimetre (LCR) 34405A, Agilent……53

Şekil 3.12: Dijital Osiloskop (DS1102E, Rigol)……53

Şekil 3.13: Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışma planı……...54

Şekil 3.14: a) Grafen nanoşeritlerin sentezinin şematik gösterimi b) GNR sentezinin aşamalarının görselleri……..55

Şekil 3.15: Grafen oksit üretiminin deney aşamalarının görselleri……57

Şekil 3.16: (a) Grafen oksidin ürik asitle termal tavlanmasıyla NG oluşumunun şematik diyagramı. (b) Azot katkılı grafen üretiminin deney aşamalarının görselleri…….58

Şekil 3.17: GNR esaslı PVDF filmlerin üretim aşamaları ve kompozit filmlerin görüntüsü...59

Şekil 3.18: PVDF-HFP bazlı kompozit filmlerin üretiminin deneysel adımlarının şematik gösterimi……60

Şekil 3.19: Üretilen PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin görselleri…….……60

Şekil 3.20: Kitosan esaslı filmlerin üretiminin deney prosedürü aşamaları ve filmlerin görselleri……61

Şekil 3.21: Piezoelektrik nanojeneratörün tasarımın şematik gösterimi…….….62

Şekil 3.22: (a) Piezokapasitif iyontronik filmin tasarımın illüstrasyonu, (b)İyontronik filmin kalınlık ölçümü ve kapasitif sensörün görüntüsü, (c) Piezokapasitif sensörün kapasitif ölçüm analizi için kurulum düzeneği……63

Şekil 3.23: Elektrospin işleminin şematik diyagramı……...64

Şekil 3.24: Elektrospin cihazı ve elde edilen TPU nanofiberlerin görüntüsü……..65

Şekil 3.25: Triboelektrik nanojeneratörün tasarımının illüstrasyonu……...65

Şekil 3.26: (a) Nanojeneratör cihazların elektromekanik karakterizasyonu için özel kurulum test düzeneğinin şematik gösterimi (b) Test düzeneğini görselleri…….66

Şekil 3.27: 12V 100 rpm doğrusal hareketli motor görüntüleri……67

Şekil 4.1: Farklı tavlama sıcaklığı ile hazırlanan azot katkılı grafen nanopartiküllerin (NG) SEM görüntüleri (a), (b)NG-300 (c),(d), NG-600, (e), (f) NG-900……68

Şekil 4.2: Azot katkılı grafen nanopartiküllerin EDS görüntüleri (a) NG-300, (b)NG-600, (c) NG-900……..69

Şekil 4.3: NG-600 ait SEM görüntüleri……70

Şekil 4.4: Azot katkılı grafen nanopartiküllerin XRD desenleri……...….70

Şekil 4.5: GO ve NG-600 nanopartiküllerinin Raman spektrumları…….72

Şekil 4.6: (a) NG-600'un XPS spektrumları, yüksek çözünürlüklü spektrumları (b) C*1s,* (c) N*1s* (d) O*1S*……74

Şekil 4.7: Grafen nanoribbon (GNR) ve MWCNTs nanopartiküllerin XRD desenleri……..76

Şekil 4.8: İnterkalasyon yöntemi kullanılarak sentezlenen GNR'lerin TEM görüntüleri…….77

Şekil 4.9: (a) PVDF-GNR nanokompozit filmlerin XRD desenleri (b)PVDF-GNR nanokompozit filmlerin FT-IR spektrumları (c)PVDF-GNR nanokompozit filmlerinde elektroaktif fazın yüzde oranı……79

Şekil 4.10: PVDF esaslı filmlerin SEM ve AFM görüntüleri (a ve b) PVDF (b ve f) PVDF-GNR 0.5 (c ve g) PVDF-GNR 1 (d ve h) PVDF-GNR 2……....81

Şekil 4.11: Kesit alan SEM görüntüleri (a) PVDF-GNR0.5 (b) PVDF-GNR (c) PVDF-GNR 2……82

Şekil 4.12: PVDF esaslı filmlerin 3B yüzey AFM görüntüleri a) PVDF b) PVDF-GNR 0,5 c) PVDF- GNR 1 d) PVDF-GNR 2……83

Şekil 4.13: PVDF-HFP esaslı filmlerin kristalin analizi grafikleri (a) Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin XRD deseni (b) Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin FT-IR spektrumları (c) Numunelerin elektro-aktif faz fraksiyon değişimi……85

Şekil 4.14: PVDF-HFP esaslı filmler için XRD desenin farklı kristal fazlarının tepe noktası dekonvolüsyonu (a) PVDF-HFP (b) PVDF-HFP/GNR (c) PVDF/IL (d) PVDF-HFP/GNR/IL…….86

Şekil 4.15: PVDF-HFP esaslı filmlerin kesit alan ve yüzey SEM görüntüleri (a-d) Kesit alan (e-h) Yüzey görüntüleri; PVDF-HFP (a,e); (b,f) PVDF-GNR; (c,g) PVDF-HFP/IL (d,h) ; PVDF-HFP/GNR/IL…….88

Şekil 4.16: PVDF-HFP esaslı ince filmlerin 3D ve 2B'lu topografya görüntüleri (a) PVDF-HFP (b) PVDF-HFP/GNR (c) PVDF-HFP /IL (d) PVDF-HFP/GNR/IL…….89

Şekil 4.17: PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin (a) Çekme dayanımı (b) kopma anında uzama değerleri……90

Şekil 4.18: Saf CS, CS-NG 1 ve CS-NG 2 nanokompozitlerin FT-IR spektrumu…….....92

Şekil 4.19: Saf kitosan ve kitosan/azot katkılı grafen nanokompozit SEM görüntüleri (a,b) CS (c,d) CS-NG 1 (e,f) CS-NG 2……93

Şekil 4.20: TPU nanofiberin FT-IR Spektrumu……95

Şekil 4.21: 20 kV voltaj ile farklı akış hızlarında üretilen TPU nanofiberlerin Sem görüntüleri (a) 0,1 mL/h, (b) 0,2 mL/h (c) 0,4 mL/h (d) 0,6 mL/h…….96

Şekil 4.22: Farklı voltaj ve akış hızında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri (e) 17,8 kV, 0,6 m L/h (f) 20 kV, 0,4 m L/h (g) 20 kV, 0,6 m L/h (h) 23 kV, 0,6 m L/h…….97

Şekil 4.23: Kitosan esaslı filmlerin KFPM karakterizasyonu. Yüzey potansiyeli ve yüzey potansiyelinin çizgi taraması…….99

Şekil 4.24: Kitosan esaslı filmlerin yüzey topografyası ve 3B yüzey görüntüleri (a) CS (b) CS-NG 1 (c) CS-NG 2……...101

Şekil 4.25: PVDF-HFP tabanlı filmlerin KPFM karakterizasyonu. a) PVDF-HFP film yüzey topografyası b) PVDF-HFP filmin yüzey potansiyeli c) PVDF-HFP filmin yüzey potansiyel çizgi taraması d) PVDF-HFP/GNR/IL film yüzey topografyası e) PVDF-HFP/GNR/IL filmin yüzey potansiyeli f) PVDF-HFP/GNR/IL filmin yüzey potansiyel çizgi taraması……..103

Şekil 4.26: PVDF-HFP tabanlı filmlerin 3B AFM görüntüleri (a) PVDF-HFP film (b) PVDF-HFP/GNR/IL hibrit film……..104

Şekil 4.27: Piezoelektrik nanojeneratörün piezo-potansiyel oluşum mekanizması……105

Şekil 4.28: Farklı konsantrasyonlardaki PVDF esaslı PENG'lerin açık devre voltajı; a)PVDF b)PVDF-GNR 0.5 c)PVDF-GNR-1 d)PVDF-GNR 2 e) Çıkış voltajının ortalama tepe-vadi değerleri ve farklı PENG'lerin akım tepe değerleri……..106

Şekil 4.29: PVDF-GNR 1 tabanlı piezoelektrik nanojeneratörün çıkış voltajı ve buna karşılık gelen güç yoğunluğunun farklı yük dirençlerinde değişimi……108

Şekil 4.30: Doğrultucu devresi kullanılarak kapasitörün şarj edilmesinin görüntüsü b) PVDF-GNR 1 PENG ile şarj edilen 10 µF kapasitörün voltaj şarj eğrisi…….108

Şekil 4.31: a) PVDF-HFP esaslı filmlerin kapasitanslarının başlangıç ve son değerleri b) İyontronik hibrit sensörün hassasiyet eğrisi…….110

Şekil 4.32: Dinamik basınçta çeşitli test koşullarının elektro-mekanik karakterizasyonu a) Çeşitli basınçlarda hibrit sensörün kapasitans tepkisi b)1 gram ağırlık yükleme-boşaltma kapasitans eğrisi c) 0,4 k Pa basınç altında sensörün dinamik tepkisi, d) Tepki ve toparlanma süresi (1 kPa yükleme basıncı) e) ~20 kPa'da sensör tepkisinin kararlılığı (1000 döngü)……112

Şekil 4.33: PVDF-HFP/GNR/IL ve Kitosan/NG esaslı triboelektrik nanojeneratörün çalışma mekanizması……114

Şekil 4.34: Triboelektrik nanojeneratörlerin elektriksel çıkış performansı a) Çıkış voltajı-zaman grafiği b) Yüzey yük yoğunluğu karşılaştırması c) Çıkış akım değerleri karşılaştırması……...115

Şekil 4.35: a) Farklı mekanik kuvvet altında TENG açık devre voltaj sinyalleri b) Farklı yük dirençlerinde güç yoğunluğu ve çıkış voltajı……..116

Şekil 4.36: a) TENG'in periyodik temas ayırma işlemleri altında kararlılık ve dayanıklılık testi b) Uzun süreli döngüsel çalışmanın belirli bir zaman aralığındaki çıkış voltajı…….117

Şekil 4.37: a) Kondansatörlerin şarj devresi kurulumu b) 22 µF kondansatörün şarj eğrisi c) 47 µF kondansatörün şarj eğrisi……..118

Şekil 4.38: Farklı insan hareketleri ile üretilen PVDF-GNR 1 PENG'in voltaj çıkış sinyalleri a) bilek bükme b) avuç içi dokunuşu c) ayak parmağı dokunuşu……...119

Şekil 4.39: a) Kapasitif sensörün 90^0 bükülme durumunda verdiği tekrarlanabilir kapasite yanıtı b) Sensörün 90^0 katlama durumunda verdiği tekrarlanabilir kapasite yanıtı c) Parmağın çeşitli açılarda büküldüğünde ve düzleştiğinde kapasitif sensörün gerçek zamanlı sinyalleri……121

Şekil 4.40: Geliştirilen sensörün insan fizyolojik sinyallerindeki uygulamaları a) Dirsek bükme b) diz bükme c) insan vücudunun yutma hareketini algılamak için su içme sırasındaki kapasitans değişimi d) gerçek zamanlı nabız sinyali e) karotis artiyeli nabız dalga formunun büyütülmüş karakteristik zirveleri……...122

Şekil 4.41: Geliştirilen sensörün insan-bilgisayar etkileşimindeki uygulamaları a) bir bardağın suyla doldurulması b) farenin tıklanma algılama c) bir hoparlörden gelen ses sinyallerinin algılanması……..123

Şekil 4.42: 65 kg ağırlığında kadının basınç algılayıcı TENG tarafından toplanan yürüyüş bilgileri a)yürüme b) zıplama c) koşma……..125

Şekil 4.43: a) Farklı parmaklara yerleştirilen sensörün elektrik sinyali tespitinin deney düzeneği b) İşaret parmağının hareketine karşılık gelen açık devre voltajı c) orta parmağının hareketine karşılık gelen açık devre voltajı……...126

Şekil 4.44: a) 4 kanallı desenli giyilebilir elektronik deri triboelektrik nanojenatör görüntüsü b) Parmakla dokunma sırasında her kanaldan kaydedilen çıkış voltaj sinyalleri……..127

Şekil 4.45: a) Cerrahi maskenin iç kısmına yerleştirilen sensörün görüntüsü b) Derin nefes alma sırasında TENG'in çıkış sinyali c) Yavaş solunum sırasında TENG'in çıkış sinyali d) Hızlı solunum sırasında TENG'in çıkış sinyali……128

Şekil 4.46: 5 mm minimum bükülme yarıçapında (r) bükülme-serbest bırakma döngüsü boyunca voltaj sinyali……129

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Hava boşluklu ve yüksek dielektrik kompozitli kapasitif basınç sensörü örnekleri……..9

Tablo 2.2: Polimerik nanofiberler yapılı TENG'lerin, performansı ve uygulamaları……...41

Tablo 2.3*:* Giyilebilir nanofiber esaslı mekanik sensörler…….42

Tablo 2.4: Farklı transdüksiyon mekanizmaları ile çalışan giyilebilir sensör, kendi kendine güç sağlayan ve elektronik deri olarak kullanılabilen cihazların performans karşılaştırması…45-46

Tablo 3.1: Kimyasal Malzeme Listesi…….47

Tablo 3.2: Kimyasal Malzeme Listesi (devam)……...48

Tablo 4.1: XRD analizinden elde edilen tabakalar arası mesafe ve kristalit boyutu……...71

Tablo 4.2: GO ve NG'nin Raman Spektroskopisi Verileri……..73

Tablo 4.3: NG-600 örneğinin XPS analizine göre element bileşimi ve N türlerinin bağıl oranları.…….75

Tablo 4.4: PVDF ve nanokompozitlerin AFM analizi…….83

Tablo 4.5: PVDF-HFP esaslı filmlerin kristalin faz fraksiyonları……...86

Tablo 4.6: PVDF-HFP esaslı film örneklerinin elektroaktif faz değerleri……...87

Tablo 4.7: Optik Profilometre ile Ölçülen PVDF-HFP Esaslı Film Yapılarının Pürüzlülük değerleri……90

Tablo 4.8: Kitosan film ve nanokompozitlerin AFM analizi (Yüzey pürüzlülüğün ortalama değerleri R_{ave}, R_q)……102

Tablo 4.9: Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP/GNR/IL filminin AFM analizi (Yüzey pürüzlülüğün ortalama değerleri R_{ave}, R_q)……..104

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

β : Beta
γ : Gama
α : Alfa
ΔC : Bağıl kapasitans
R : Direnç
A : Kesit alanı
ρ : Öz direnç
G : Gösterge faktörü
ε_r : Bağıl statik geçirgenlik
ε_0 : Serbest uzay geçirgenliği
S : Hassasiyet
ΔP : Basınç değişimi
κ : Dielektrik sabiti
d_{ij} : Piezoelektrik yük katsıyı
L_c : Kristalit boyutu
θ : Radyan
λ : Dalga boyu
F_t : Toplam kristallik
R_{ave} : Ortalama yüzey pürüzlülüğü
Ø : İş fonksiyonu
P : Güç yoğunluğu
R_L : Yük direnci

Kısaltmalar	Açıklama
IoT	: Nesnelerin interneti
NG	: Azot katkılı grafen oksit
PENG	: Piezoelektrik nanojeneratör
TENG	: Triboelektrik nanojeneratör
CNT	: Karbon nanotüp
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PET	: Polietilen tereftalat
TPU	:Termoplastik poliüretan
PI	: Poliimid
EDL	: Elektriksel çift katman
GO	: Grafen oksit
IL	: İyonik sıvı
PVP	: Polivinilpirolidon
PVA	: Polivinil alkol
PVDF	: Poliviniliden florür
[EMIM][CI]	: 1-etil-3-metilimidazolium klorür
PVDF-HFP	: Poli(viniliden florür-*ko*-hekzafloropropilen)
PAN	: Poliakrilonitril
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PVC	: Polivinil klorür
PVDF-TrFE	: Poli(viniliden florür-trifloroetilen)
GNR	: Grafen nanoşerit
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
I_{sc}	: Kısa devre Akımı
NG	: Azot katkılı grafen
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
PEO	: Polietilen oksit
PA6	: Poliamid-6
PTFE	: Teflon
NW	: Nanoteller
GQD	: Grafen kuantum noktalar

SEBS : Stiren etilen butilen stiren

LM : Sıvı metal

NF : Nanofiber

CS : Kitosan

HMI : İnsan makine arayüzleri

PAM : Poliakrilamid

rGO : İndirgenmiş grafen oksit

FT-IR : Fourier Transform Infrared Spektroskopi

TEM : Transmisyon elektron mikroskobu

FE-SEM : Taramalı elektron mikroskobu

XRD : X-ışınımı kırınımı

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu

KFPM : Kelvin Prob Kuvvet Mikroskobu

XPS : X Işını Fotoelektron Spektroskopisi

LCR : Multimetre

NJ **:** Nanojeneratör

ÖZET

DOKTORA TEZİ

GİYİLEBİLİR ELEKTRONİK ve SAĞLIK İZLEME için POLİVİNİLİDENFLORÜR ESASLI SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Seçil PEKER ADIGÜZEL

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. Nevra ERCAN

Dijital dönüşüm döneminde, esnek, giyilebilir ve kendi kendine güç üreten sensör sistemlerinin akıllı elektroniklere entegrasyonu, insan-makine arayüzleri ve gerçek zamanlı biyomekanik izleme uygulamaları için öncellikli hale gelmiştir. Bu tez çalışması, mekanik enerji hasadı ve kendi kendine güç sağlayan algılama sistemlerinin geliştirilmesi amacıyla, piezoelektrik (PENG), triboelektrik (TENG) ve iyontronik kapasitif sensörler için grafen esaslı nanokompozitlerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu, optimizasyonu ve uygulanabilirliğini kapsamlı bir şekilde ele almaktadır. Tez çalışmasının ilk basamağında, grafen nanoşeritler (GNR), çok duvarlı karbon nanotüplerin interkalasyon yöntemiyle oksidatif olarak açılmasıyla sentezlenmiştir. Ayrıca, grafen oksitten üre kullanılarak termal tavlama işlemiyle azot katkılı grafen (NG) üretilmiş; yüksek oranda pirolik ve piridin tipi azot içeriği ile malzemenin yüzey potansiyeli ve elektronik özellikleri önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Sentezlenen nanoboyutlu yapılar karakterize edildikten sonra farklı oran ve kombinasyonlarda polivinilidenflorür (PVDF), poli(vinilidenflorür-ko-hekzafloro propilen) (PVDF-HFP) ve kitosan matrislerine katkılanarak elektroaktif faz oranı yüksek, esnek ve dayanıklı nanokompozit filmler elde edilmiştir.

Ağırlıkça %1 GNR katkılı PVDF film, yaklaşık %83 β-faz içeriğiyle 26 V açık devre voltajı ve 16,52 $\mu W/cm^2$ güç yoğunluğu göstererek yüksek piezoelektrik performans sergilemiştir. PVDF-GNR film ile hazırlanan PENG'in biyomekanik enerjiyi elektrik enerjisine etkili bir şekilde dönüştürebildiği belirlenmiştir. Triboelektrik nanojeneratör sistem için, esnek termoplastik poliüretan nanofiber üzerine tribo-pozitif katman olarak kitosan/NG ve tribo-negatif katman olarak PVDF-HFP/ GNR/iyonik sıvı kompozit içeren çok katmanlı hibrit bir

yapı geliştirilmiştir. Heteratom katkılı nanodolguların kullanımı yüzey pürüzlülüğünü, yük transfer verimliliğini ve triboelektrik çıktı performansını iyileştirmiş; ağ. %0,05 NG katkılı kitosan film esaslı TENG cihazı ile 112 V seviyesine ulaşan açık devre voltajı ve 6,42 µA kısa devre akımı elde edilmiştir. Cihaz yürüyüş, koşma, zıplama, parmak bükülmesi ve vuruşlarını ayırt edebilmiş, farklı solunum tiplerine özgü elektrik sinyallerini hassas bir şekilde tespit edebilmiştir.

Ayrıca, PVDF-HFP/ GNR/iyonik sıvı kompozitinin piezokapasitif iyontronik sensör olarak kullanımı incelenmiştir. Geliştirilen hibrit iyontronik sensör, yüksek hassasiyet (1,64 kPa^{-1}), hızlı tepki/geri kazanım süresi (98ms/103 ms), düşük basınç algılama yeteneği (1,29 Pa) ve yüksek mekanik dayanıklılık (1000 döngü) göstermiştir. İyontronik sensör, eklem bükülmesi, nabız, yutkunma gibi biyomekanik ve fizyolojik hareketleri gerçek zamanlı olarak yüksek doğrulukla izleyebilmiş ve elektronik deri uygulamaları için güçlü bir aday olduğunu kanıtlamıştır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması ile, nanoyapı tasarımı, yüzey mühendisliği ve heteroatom katkı yöntemleri sayesinde esnek, düşük maliyetli, yüksek performanslı enerji hasadı ve algılama cihazları geliştirilmiştir. Piezoelektrik polimer matrisler ile GNR ve N-katkılı grafen nanoboyutlu malzemelerin sinerjik etkileşimleri ile triboelektrik ve iyontronik sistem içeren, yeni nesil giyilebilir elektroniklerde kullanılabilecek dayanıklı ve yüksek verimli cihazların geliştirilmesine katkıda bulunulmuştur.

Haziran 2025 , 193 sayfa.

Anahtar kelimeler: Grafen, Piezoelektrik, Triboelektrik nanojeneratör, Piezokapasitif sensör, Giyilebilir elektronikler

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

DEVELOPMENT of POLYVINYLIDENEFLUORIDE BASED SENSORS FOR WEARABLE ELECTRONICS AND HEALTH MONITORING

Seçil PEKER ADIGÜZEL

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Chemical Technologies Department

Supervisor : Prof. Dr.Nevra ERCAN

In the era of digital transformation, the integration of flexible, wearable, and self-powered sensor systems into smart electronics has become a priority for human-machine interfaces and real-time biomechanical monitoring applications. This thesis study comprehensively addresses the design, synthesis, characterization, optimization, and applicability of graphene-based nanocomposites for piezoelectric (PENG), triboelectric (TENG), and iontronic capacitive sensors to develop mechanical energy harvesting and self-powered sensing systems. In the first stage of the thesis, graphene nanoribbons (GNR) were synthesized by oxidatively opening multi-walled carbon nanotubes using the intercalation method. Additionally, nitrogen-doped graphene (NG) was produced using a thermal annealing process with urea from graphene oxide; the material's surface potential and electronic properties were significantly improved due to its high content of pyrrolic and pyridine-type nitrogen. After characterizing the synthesized nanostructures, they were incorporated into polyvinylidene fluoride (PVDF), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP), and chitosan matrices at different ratios and combinations to obtain flexible and durable nanocomposite films with a high electroactive phase ratio.

A PVDF film containing 1% GNR by weight, with approximately 83% β-phase content, exhibited high piezoelectric performance, demonstrating an open-circuit voltage of 26 V and a power density of 16.52 $\mu W/cm^2$. It was determined that the PENG prepared using the PVDF-GNR film can effectively convert biomechanical energy into electrical energy. For a triboelectric nano-generator system, a multi-layered hybrid structure was developed, consisting

of a flexible thermoplastic polyurethane nanofiber substrate with a tribo-positive layer of chitosan/NG and a tribo-negative layer of PVDF-HFP/GNR/ionic liquid composite. The use of heteroatom-doped nanofillers has improved surface roughness, charge transfer efficiency, and triboelectric output performance; a TENG device based on a chitosan film with 0.05% NG content achieved an open-circuit voltage of 112 V and a short-circuit current of 6.42 μA. The device was able to distinguish between walking, running, jumping, finger bending, and striking motions and accurately detect electrical signals specific to different breathing patterns.

Additionally, the use of the PVDF-HFP/GNR/ionic liquid composite as a piezoelectric iontronic sensor has been investigated. The developed hybrid iontronic sensor demonstrated high sensitivity (1.64 kPa^{-1}), fast response/recovery time (98 ms/103 ms), low pressure detection capability (1.29 Pa), and high mechanical durability (1000 cycles). The iontronic sensor has been able to monitor biomechanical and physiological movements such as joint bending, pulse, and swallowing in real time with high accuracy, proving itself a strong candidate for electronic skin applications.

In conclusion, through this thesis study, flexible, low-cost, high-performance energy harvesting and sensing devices were developed by designing nanostructures, employing surface engineering, and utilizing heteroatom doping methods. The synergistic interactions between piezoelectric polymer matrices and GNR and N-doped graphene nanoscale materials have contributed to the development of durable and highly efficient devices for next-generation wearable electronics incorporating triboelectric and iontronic systems.

January 2025, 193 pages.

Keywords: Graphene,Piezoelectric, Triboelectric nanogenerator, Piezocapacitive sensor, Wearable electronic

1. GİRİŞ

Bugün, fiziksel, dijital ve biyolojik dünyaların entegrasyonunu sağlayan ve tüm disiplinleri, ekonomileri ve endüstrileri etkileyen bir dizi yeni teknolojiyle tanımlanan dördüncü sanayi devrimindeyiz. Nesnelerin interneti (IoT), büyük veri, bulut bağlantılı robotlar, yapay zekâ, nanoteknoloji, kuantum hesaplama ve eklemeli imalat, yeni nesil endüstriyi mümkün kılan temel teknolojilerden bazılarıdır.

Bu teknolojilerden, nesnelerin interneti'nin (IoT) son dönemdeki gelişimi, giyilebilir elektroniklerin yeni pazarlar ve ürünler ile küresel ekonominin bir sonraki dalgasını yönlendirmesini sağlamıştır. Küresel giyilebilir teknoloji pazarı, tüketicilerin akıllı giyilebilir ürünlere artan ilgisi sayesinde hızla büyümektedir. 2022 yılında yaklaşık 62 milyar ABD dolarına ulaşan pazar büyüklüğünün, 2024'ten 2030'a kadar %14,6'lık bileşik yıllık büyüme oranı ile artması beklenmektedir. Giyilebilir teknoloji pazarının büyümesinde, giyilebilir sensör teknolojilerindeki gelişmeler önemli bir rol oynamaktadır. Esnek ve gerilebilir mekanik sensörler, gelecekteki giyilebilir elektronikler için en hızlı gelişen araştırma alanlarından biri olarak öne çıkmaktadır. Sensörler ile, insan-makine arayüzleri, yumuşak robotik, yapay deriler, insan aktivitesi, sağlık hizmeti izleme, sanal gerçeklik, oyun ve spor performansı takibi gibi çok yönlü uygulama olanakları bulunmaktadır. Bu geniş uygulama yelpazesinin arkasındaki temel güç, transdüksiyon mekanizmalarında yatmaktır. Mekanik bir hareketi, basıncı veya gerinimi elektriksel sinyale dönüştüren bu mekanizmalar, piezoelektrik, piezorezistif, kapasitif, piezoiyonik ve triboelektrik olmak üzere ana kategorilere ayrılır. Özellikle triboelektrik mekanizmalar, giyilebilir sensör teknolojilerinin gelişimde kritik bir rol oynamaktadır. Bunun en önemli nedeni, akıllı ve giyilebilir elektronik teknolojisinin hızla gelişmesiyle birlikte esnek ve sürdürülebilir güç kaynağı ünitelerine olan talebin artmasıdır. Bununla birlikte, bugüne kadar en yaygın kullanılan taşınabilir enerji kaynağı olan geleneksel piller, giyilebilir elektroniklerin ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır. Geleneksel piller katı, karmaşık ve ağır bir yapıya sahip olmalarının yanı sıra sürekli şarj edilmeleri ve/veya değiştirilmeleri gerekmektedir. Geleneksel pillerin sınırlı ömürleri de göz önünde bulundurulunca, giyilebilir elektronik cihazların esnek, hafif, vücuda ve kıyafetlere entegre olabilme gereksinimlerini karşılayamamaktadır.

Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, en ümit verici çözümlerden biri olan akıllı ve giyilebilir elektronikleri çalıştırmak için insan hareketi ve çevredeki mekanik enerjiyi toplamak amacıyla nanojeneratörler (NJ) gibi yenilikçi enerji dönüşüm sistemleri geliştirilmiştir. Enerji dönüşüm teknolojileri alanında, fotovoltaik ve termoelektrik prensipler ile çalışan nanojeneratörlerin yanı sıra, piezoelektrik, triboelektrik ve piroelektrik prensiplerle çalışan nanojeneratörler giyilebilir elektronik ve sensörlerin sürdürülebilir bir şekilde çalışmasında önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle piezoelektrik nanojeneratörler (PENG'ler) ve triboelektrik nanojeneratörler (TENG'ler), insan vücut hareketi, araç hareketi, su/hava akışı ve akustik dalga gibi farklı mekanik uyaranları verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürme konusundaki yeteneklerinden dolayı giyilebilir elektronikler için umut vadetmektedir. PENG, piezoelektrik etkiye dayanarak piezoelektrik malzemeler içindeki gerilimi elektriğe dönüştürürken, TENG, temas elektrifikasyonu ve elektrostatik indüksiyonun birleşik etkisiyle mekanik enerjiyi toplar. Triboelektrik nanojeneratörler (TENG), düşük akım ve yüksek voltaj çıkışları üretme yetenekleri sayesinde, mekanik uyaranlara tepki verme ve küçük elektronik uygulamaları için ideal bir çözüm sunmaktadır. Ancak, vücut ile birlikte esneyen, bükülen, mekanik olarak dayanıklı ve gerilebilir, yumuşak giyilebilir işlevsel cihazlar yapma konusunda zorluklar devam etmektedir. Giyilebilir esnek sensörlerin başarılı bir şekilde geliştirilmesinin önünde de temel zorluklar bulunmaktadır. Bunlar; güçlü bir çıkış performansı, dayanıklılık, ölçeklendirilebilir ve uygun maliyetli üretim olarak sınıflandırılabilir. Bununla birlikte, TENG'ler için yalnızca tek bir malzeme ve katman aracılığıyla, yüksek dielektrik sabiti, büyük elektron afinitesi ve aktarılan yük yoğunluğunu artırmak için geniş yüzey alanı gibi çeşitli parametreleri karşılamak hala zordur. Elektron taşıma (karbon nanotüp (CNT), karbon siyahı,) ve tutma/yakalama (molibden disülfür, grafen oksit, polistiren, poliimid) malzemeleri büyük hacimsel yük yoğunluğu için yeterince optimize edilmemiştir. Ayrıca çok katmanlı yapılar üzerine yapılan birçok çalışma, bunların sert karakteristikleri nedeniyle giyilebilir uygulamalar için uygun olmadığını göstermiştir.

Yukarıda belirtilen zorlukları çözmek için bu tez çalışmasında, yüksek piezoelektrik ve triboelektrik işlevli malzemeler, kolay üretim yöntemleri ile esnek/verimli yapılar tasarlanarak mekanik enerji hasadı ve kendi kendine güç sağlayan algılama için giyilebilir sensörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamındaki çalışmalarda, basınç algılama ve enerji hasadı uygulamaları için elektromekanik dönüşüm yeteneklerine sahip fonksiyonel malzemelerin üretimi ve karakterizasyonuna odaklanılmıştır. Enerji hasadı ve algılama uygulamaların

arkasındaki mekanizmayı anlamak, yüksek performansa sahip piezoelektrik/triboelektrik nanojeneratörler ve sensörler tasarlamak için tez üç ana bölüme ayrılmıştır ;i) giyilebilir sensör ve PENG/TENG'lerde kullanılan, yüksek esneklik, gerilebilirlik, basit üretim süreçleri, hafif tasarım gibi özellikleri ile metal veya yarı iletkenlere dayalı geleneksel sensörlere kıyasla çeşitli avantajlar sunan, grafen tabanlı nanomalzemelerin tasarımı, üretimi ve optimizasyonu; sentezlenen nanoyapıların (grafen nano şerit ve azot katkılı grafen oksit) piezoelektrik ve triboelektrifikasyon etkilerine dayalı enerji hasadı yapan nanojeneratörlerin geliştirilmesinde kullanılması ve bunların çıkış performanslarının incelenmesi, ii) yüksek hassasiyet ve esnekliğe sahip kapasitif basınç sensörleri için piezoiyonik algılama mekanizmasının kullanıldığı hibrit iyontronik filmlerin optimum kombinasyonun eldesi, iii) TENG'in elektriksel çıkış performanslarının iyileştirmek için fonksiyonel katman ve moleküler katkılama prosesinden yararlanılmasıdır. Sensör ve TENG cihazlarının insan vücuduna uygulanarak performansları incelenmiştir.

Gelişmiş algılama ve elektriksel çıktıda iyileşmeler, matris ve nano dolgu malzemelerinin optimum oranda harmanlanması ile elde edilen kompozit sistemler malzeme işlevselliğini geliştirirken, yük yoğunluğu, dielektrik, yüzey morfolojileri, mekanik mukavemet ve/veya sürtünme özelliklerini de etkilemektedir. Bununla birlikte, TENG'lerin arayüz temas alanını, basınç dağılımını ve elektriksel performansını optimize etmek için nano dolgu maddelerin geometrisi, yüzeylerinde yer alan atom ve fonksiyonel gruplar büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, bu tez çalışması ile literatürde araştırılmamış olan esnek/gerilebilir triboelektrik nanojeneratör cihazların geliştirilmesinde heteroatom etkisi de araştırılmıştır.

Doktora tez çalışmasının literatüre sunduğu genel katkılar şu şekilde özetlenebilir:

- Piezoelektrik nanojeneratör uygulamaları için nanomalzeme katkılı piezoelektrik polimer kompozitler geliştirilerek piezoelektrik performanslarının incelenmiş ve optimizasyonu yapılmıştır.
- Yüksek hassasiyete sahip esnek kapasitif basınç algılama mekanizması için hibrit iyontronik malzemeler geliştirilmiştir. Kolay ve tekrarlanabilir üretim kolaylığı ile yüksek hassasiyetli ve geniş algılama aralığına sahip grafen nano şerit-iyonik sıvı takviyeli malzemeler geliştirilmiştir.
- TENG sistemleri için yüksek tribo-pozitif fonksiyonel ara katmanlar oluşturulmuştur. TENG'in çıkış performansını artırmak için pozitif yüklü katmanların yeni bir sınıfı

olarak azot katkılı grafen -kitosan nanokompozit filmi kullanılmıştır. Nano dolgu maddesinin heteroatom katkısı ile mikro/nano ölçekli yüzey topolojisi üzerindeki etkilerinin TENG'in elektrik performansını artıran kompozit sistemler olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Sonuç olarak tez çalışması ile, düşük maliyetli yüksek hassasiyet, kararlılık, hızlı tepki ve dayanıklılığa sahip algılama malzemeleri hazırlanmıştır. PENG/TENG'in elektriksel çıktı kapasitesini artıran fonksiyonlaştırılmış molekül grupların ve ayarlanabilir yüzey yük yoğunlukları içeren piezoelektrik/triboelektrik arayüzler geliştirilmiştir.

Doktora çalışması, nanometre ölçeğinde yapılacak modifikasyonlarla yeni işlevsellikler kazandırılarak PENG ve TENG'lerin uygulama alanlarını önemli ölçüde genişletebileceğini göstermiştir. Ayrıca, elde edilen sonuçlar geliştirilen kapasitif basınç sensörünün esnek, yüzeylere kolayca adapte olabilen ve düşük üretim maliyetli bir elektronik cildin gerçekleştirilmesi için potansiyel olarak iyi bir başlangıç noktası olduğunu göstermektedir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1.TRANSDÜKSİYON MEKANİZMALARI

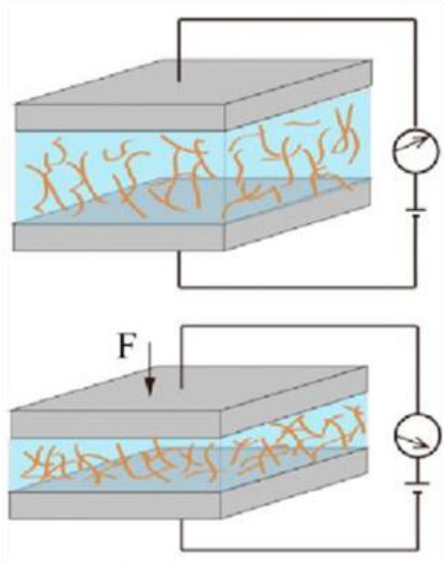
Giyilebilir mekanik sensörler, insan vücudu tarafından üretilen mekanik bir uyarıdan veya harici bir kuvvetten okunabilir bir sinyal üreten sensörler olarak tanımlanabilir. Sensörler ölçülen fiziksel niceliğe orantılı olarak farklı enerji biçimlerini elektrik sinyallerine dönüştürebilir [1]. Transdüksiyon mekanizması, biyomedikal, çevre, yaşam bilimi ve enerji hasadı başta olmak üzere çeşitli algılama uygulamalarında sinyallerin birebir dönüştürülmesinde kullanılır. Farklı tipteki uyaranları tespit etmek ve bunlara yanıt vermek için temel transdüksiyon mekanizmaları gereklidir. Sensörlerde yaygın olarak kullanılan transdüksiyon mekanizmaları arasında, piezorezistif, kapasitif algılama, piezoiyonik, piezoelektrik ve triboelektrik yer almaktadır [2].

2.1.1.Piezorezistif Etki

Piezorezistif etki, ilk olarak 1856'da Lord Kelvin'in mekanik bir gerilim uygulandığında bakır ve demirin elektriksel direncinin değiştiğini bulmasıyla keşfedilmiştir [3]. Piezorezistif etki, mekanik bir uyarı uygulandığında bir malzemenin direncindeki değişme dayanır. Bu olgu, elektriksel çıktıdaki değişimlere yansıyabilir. Diğer bir ifade ile, sensör mekanik bir kuvvete maruz kaldığında gerilimi belirlemek için elektrik direncindeki değişiklikleri dikkate alır. Bu davranış, elektrik akımına karşı direnç (R) gösteren iletken malzemelerin karakteristiğidir [4]. Elektriksel direnç Eşitlik 2.1'de gösterildiği gibi, iletkenin özdirenci (ρ) ile uzunluğunun (L) kesit alanına (A) oranı ile ifade edilir.

$$R = \frac{\rho \times L}{A} \tag{2.1}$$

Sonuç olarak, malzemenin özdirencinde veya boyutlarında yapılan değişiklikler elektrik direncini etkiler. Örneğin, iletken uzunluğun artırılması direncin artmasına neden olurken, kesit alanın artırılması direncin azalmasına neden olur. Ayrıca, farklı özdirençlere sahip malzemelerin seçilmesi, devrenin direncini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu ilişkileri anlamak, verimli elektrik sistemleri tasarlamak ve çeşitli uygulamalarda performansı optimize etmek için önemlidir.



Şekil 2.1: Piezorezistif transdüksiyon mekanizması [6].

Piezorezistif transdüksiyon mekanizması Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Elektriksel dirençteki fraksiyonel değişim ile gerinimdeki değişimin (ε) oranı olan gösterge (ölçü) faktörü (G), sensörlerin hassasiyetini ifade etmek için kullanılır [5]. Bu oran, gerinim ölçer sensörünün uygulanan gerilim ile dirençteki meydana gelen değişiklikleri ne kadar iyi algıladığını gösterir. Gösterge faktörü, sensörün performansını değerlendirmek ve optimize etmek için kritik bir parametre olarak işlev görür. Düşük gerilim sınırındaki gösterge faktörü Eşitlik 2.2'de tanımlanmıştır. Bu örnekte, R_o bir uyarının yokluğunda ölçülen direnci ΔR, R ve R_0 arasındaki değişimi temsil eder [6]. Ölçü faktörü, metaller için yaklaşık 2 ve yarı iletkenler için yaklaşık 100'dür.

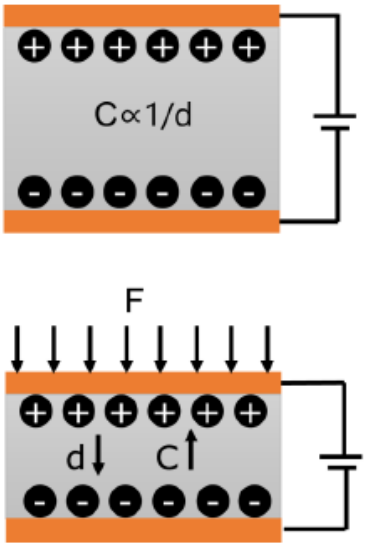
$$G\ \varepsilon = \frac{\Delta R}{R_0} \tag{2.2}$$

2.1.2. Kapasitans

Kapasitif sensörler, oluşturdukları elektrik alan etkisi ile nesnelerin hızını, miktarını, konumunu algılayabilen, dielektrik malzeme ile ayrılmış iki iletken yüzeyden oluşan cihazlardır. Basınç uygulandığında, dielektrik malzeme kapasitans değişikliklerine yol açan deformasyona uğrar. Kapasitif sensörler, enerjiyi elektrik yükü olarak depolamak için kullanılır. Depolama kapasitesi, kapasitans (C) olarak bilinir ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$C=\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 A}{d} \tag{2.3}$$

Burada ε_o serbest uzay geçirgenliği, ε_r dielektrik tabakanın bağıl statik geçirgenliği, A elektrotların etkin alanı ve d iki plaka arasındaki mesafedir. Kapasitif sensörler, kuvvet veya basınç tarafından değiştirilebilen geometrik parametreler A ve d'ye göre, harici bir mekanik uyarının neden olduğu kapasitans değişikliğine yanıt olarak bir elektrik sinyali üreten piezokapasitif sensörler gibi davranabilir. (Şekil 2.2)



Şekil 2.2: Kapasitif transdüksiyon mekanizması [8].

Serbest uzay geçirgenliği değeri genellikle sabit bir değer olduğu için, kapasitans değeri εr, A ve d değerlerindeki değişimlerine bağlıdır. ε_r, mikro yapılandırılmış malzemelerdeki veya gömülü dolgu maddelerindeki kuvvetleri tanımlamak için kullanılabilirken, d'deki değişimler genellikle normal kuvvetleri, kayma kuvvetlerini ve gerinimi ölçmek için kullanılır. [7,8]. Verilen eşitliğe göre, kapasitif basınç sensörlerinin kapasitansı yalnızca bileşenlerin geometrik ve elektriksel özelliklerine bağlıdır ve uygulanan voltajdan bağımsızdır [9]. Bununla birlikte elektriksel çift katman (EDL) ve psödokapasitif etkilerden de bağımsızdır.

Elektrot/elektrolit arayüzündeki EDL oluşumu 1879'dan beri bilinmektedir [10]. Elektrot ve elektrolit arayüzü deneysel olarak bir kapasitör gibi davranmaktadır. Uygulanan bir voltajda, yükler ve dipoller elektrot ve elektrolit yüzeylerinde bulunur. Genel olarak, EDL elektrot/elektrolit arayüzündeki dipollerin ve yüklü türlerin özelliklerini verir. EDL tipik olarak μF seviyesinde çift katmanlı bir kapasitans ile karakterize edilir [11]. Piezokapasitif sensörün hassasiyeti aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir. Kapasitans değişimi (ΔC), uyarı verilmeden önceki başlangıç kapasitansı (C_0) ve ΔP ise basınç değişimidir.

$$S=\frac{(\Delta C/\ C_0)}{\Delta P} \tag{2.4}$$

2.1.2.1. Kapasitif Basınç Sensörlerinde Performans İyileştirme Yöntemleri

Kapasitif basınç sensörleri, bölüm 2.1.2'de belirtilen Eşitlik 2.3'de verilen paralel plaka kapasitansı ilkesine göre çalışmaktadır. Yapısal olarak iki elektrot arasında bulunan dielektrik tabakadan oluşan kapasitif basınç sensörü, sıkıştırma esnasında deforme olur. Uygulanan sıkıştırma, dielektrik malzemenin kalınlığında ve dielektrik geçirgenliğinde bir değişikliğe neden olarak kapasitans değerinin artmasına neden olur. Hassas ve performansı iyileştirilmiş kapasitif sensörler geliştirmek için üretim sırasında iki strateji kullanılmaktadır. Bunlar;

- Dielektrikler, alt tabaka ve/veya elektrot için uygun malzeme seçimi
- Mikro yapıların ve iletken dolguların dahil edilmesidir.

Kapasitif basınç sensörlerinin, hassas, esnek ve sıkıştırılabilir olma kabiliyetini artırmada malzeme seçimi kritik bir rol oynamaktadır. Geleneksel basınç sensörlerinde, alt tabaka olarak sert metaller veya yarı iletken malzemeler kullanılırken gelişmiş piezo kapasitif basınç sensörlerinde esnek polimer esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Esnek malzemeler kapasitif sensörün farklı yüzeylerle daha uyumlu olmasını sağlarken sağlık izleme ve giyilebilir cihazlardaki uygulamalarını da genişletmektedir [12]. Yaygın olarak kullanılan polimer malzemeler arasında polidimetilsiloksan (PDMS) [13], polietilen tereftalat (PET) [14], poliimid (PI) [15], ve termoplastik poliüretan (PU) [16] bulunur. Ma ve diğ. (2020) PDMS yüzeyine altın püskürterek elde ettikleri elektrot ile yüksek hassasiyete sahip kapasitif basınç sensörü üretmişlerdir. Sensörün hassasiyeti 0-2,5 kPa doğrusal basınç aralığında 4,9 kPa^{-1}, 50 milisaniye tepki süresi, <1,7 Pa tespit sınırı, 5000 yükleme- boşaltma döngü kararlılığıdır [17]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise daha yüksek hassasiyet ve performansın dielektrik malzemeler ile mümkün olduğunu göstermektedir. Dielektrik malzemenin yüzeyindeki ve içindeki hava boşlukları etkili sıkıştırma modülünü azaltır. Örneğin, mikro desenli yüzeyler [18] köpükler [19], nanotel ağlar [20] ve aralık katmanı [21] gibi yöntemler dielektrik malzemelere hava boşlukları eklemek için kullanılmıştır. Kapasitif basınç sensörlerinin hassasiyetini artırmak için bir diğer etkili yöntem ise, iletkenlerin ve/veya yüksek bağıl dielektrik sabitine (κ) sahip dolgu maddelerinin dielektrik kompozit oluşturmak için dielektrik tabakaya dahil edilmesidir. En yaygın kullanılan iletken dolgu maddeleri arasında metaller (altın, gümüş, bakır vs.) veya karbon esaslı malzemeler bulunmaktadır. İletken dolgular nanopartikül, nanotel, nanotüp vb. gibi farklı geometrik formlarda kullanılmaktadır.

Yüksek dielektrik sabitine sahip kompozit örnekleri ve karşılık gelen sensör hassasiyetleri Tablo 2.1'de sunulmuştur.

Tablo 2.1: Hava boşluklu ve yüksek dielektrik kompozitli kapasitif basınç sensörü örnekleri

Üretim Yöntemleri	Dolgu	Matris	Yapı	Dielektrik Sabiti (κ)	Hassasiyet	Referans
Kompozit	Ag Np	PDMS	Köpük	-	0,11kPa^{-1}(<1 kPa)	22
Kompozit	Grafen	PU	Buruşuk	76	1,9 kPa^{-1} (<3 kPa)	23
Kompozit	Karbon siyahı	PDMS	Köpük	30	0,35 kPa^{-1} (<0.2 kPa)	24
Kaplama	Parilen	PI	Nano Mesh	-	0,077 kPa^{-1} (<1 kPa)	25
Kaplama	Kalsiyum bakır titanat (CCTO)	PU	Köpük	18	0,73 kPa^{-1} (<1.6 kPa)	26
Kompozit	Ötektik Galyum-İndiyum (EGaIn)	Ecoflex (Silikon elastomer)	Köpük	6-12	0,292 kPa^{-1} (<1 kPa)	27
Kompozit	f-CNT	Ecoflex (Silikon elastomer)	Köpük	-	1,52kPa^{-1} (<1 kPa)	28

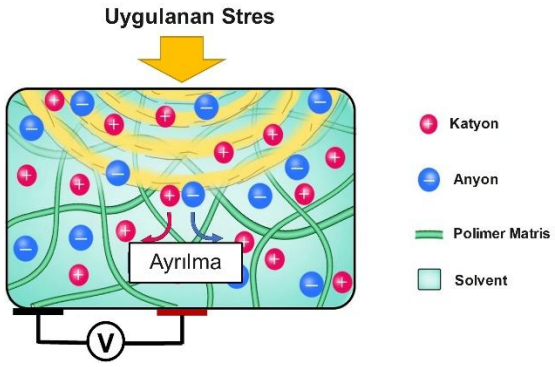
Kapasitif sensörlerin performansını iyileştirme yöntemlerinden bir diğeri, nano-mikro desenleme yöntemidir. Nano- mikro desenleme, kalıplama, gravür ve klasik litografi gibi farklı yöntemler kullanılarak dielektrik bir tabaka üzerinde kontrollü nano/mikron boyutlu desenlerin oluşturulmasıdır [29]. Nano-mikro desenlemede çeşitli yapılar kullanılabilir. Sütunlar, tümsekler, piramitler ve rastgele desenler, yüksek hassasiyetli kapasitif basınç sensörleri için en sık kullanılan nano-mikro desenlerdir. Nano-mikro desenli dielektrikler gözenekli dielektriklere benzer şekilde çalışır. Nano-mikro desenleme, elektrotlar ile dielektrik tabaka arasında hava boşluğu oluşturur. Bu nedenle yapının sertliği önemli ölçüde azalır. Uygulanan

bir yük değişimi altında kapasitans kalınlığı desensiz yapıya kıyasla daha belirgin hale gelir ve bu durum daha büyük kapasitans değişimi oluşturur [30].

Guo ve diğ. (2019) dielektrik tabaka olarak poli (viniliden florür-*ko*-trifloroetilen) kopolimeri P(VDF-TrFE) ve bakır (Cu) folyo elektrot esaslı, birbirine kenetlenmiş asimetrik nano-konilerden oluşan kapasitif bir basınç sensörü geliştirmiştir. Eloksallı alüminyum oksit şablonundan son derece düzenli ve kontrol edilebilir bir şekilde koni biçimli yapılar elde edilmiş, üretilen kapasitif basınç sensörünün yüksek bir hassasiyete (6,583 kPa^{-1}) sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, dielektrik katmanın mikro desenlenmesi sayesinde basınç sensörünün hassasiyetinin 10 kattan fazla artırıldığı belirtilmiştir [31]. Yapı tasarımı ile ilgili bir diğer çalışma 2020 yılında Chen ve diğ. tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmalarında mekanik ve fizyolojik olarak cilde benzeyen, PSeD-U elastomerleri, poli (sebakoil digliserit) (PSeD)-graft-2-üreido-4[1H]-pirimidinon (UPy) hazırlanmıştır. Mikro ölçekli piramit yapılar ile, hızlı tepki süresiyle düşük basınçlarda (P <2 kPa) 0,16 kPa^{-1} ve daha yüksek basınçlarda (2 kPa <P <10 kPa) 0,03 kPa^{-1} hassasiyete ulaşıldığı bildirilmiştir [32]. You ve diğ. (2018) geniş alanlı bir kumaşla etkileşime girebilen esnek, elastik bir kompozit elyaf oluşturmak için elektrospin yöntemini esnek kapasitif sensör elde etmek için kullanmışlardır. İletken elektrotlar ve dielektrik katmanlar, nikel (Ni) ile kaplanmış pamuk ipliğinden ve grafen oksit (GO) ile katkılanmış üç boyutlu (3B) gözenekli elastik PU nanofiberlerden yapılmıştır. Sensörün, 50 ms'den daha kısa bir hızlı tepki süresi ve 0,3 N'a kadar düşük yükleme kuvveti aralığında 1,59 N^{-1}'lik yüksek bir hassasiyet gösterdiği bulunmuştur [33].

2.1.3. Piezoiyonik Etki

Piezoiyonik etki, biyolojik mekanizmalarda olduğu gibi mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren yeni bir çalışma alanı olarak dikkat çekmektedir. Bu kavram, hücre zarları boyunca iyon hareketine dayanan beyin içindeki bilgi iletimi gibi doğal süreçlerde görülmektedir. Piezoiyonik etki, malzeme içerisinde bir basınç gradyanı yaratan ve sonuç olarak iyon akısı oluşumuna yol açan harici bir mekanik uyaranın uygulanmasını içeren bir çalışma mekanizmasıyla (Şekil 2.3) tanımlanabilir. Diğer ifadeyle, bir (çözücü infüzyonlu polimerik) malzemede uygulanan mekanik bir strese yanıt olarak anyonik ve katyonik türlerin geçici olarak ayrılması ve bunun sonucunda bir voltaj veya akım oluşmasıdır [34].



Şekil 2.3: Piezoiyonik Etki Mekanizması [34].

Şekil 2.3 çeşitli bileşenlere; (i) çözünmüş iyonlar, (ii) zincirler arasına nüfus etmiş bir çözücü, (iii) polimer matris sahip piezoiyonik sistemini göstermektedir [34]. İyonlar, element iyonları (Na^+ ve CI^- gibi) formunda olabilen ve/veya yük taşıyan polimerik zincirler halinde olabilen hem anyonik hem de katyonik türlerden oluşur. Piezoiyonik etki, voltaj veya akım şeklinde uygun bir dış devre ile ölçülebilir [34]. Piezoiyonik sensörler, kendi kendine güç sağlama ve biyouyumlu olma yeteneğine sahip esnek malzemelerden yapılmıştır ve bu da onları tıbbi uygulamalar ve giyilebilir teknolojiler için uygun hale getirir [35].

Piezoiyonik etkiye dayalı sensörlerin en büyük avantajı, deformasyonla ortaya çıkan iyonik hareket sayesinde transdüksiyonun tamamen elektrokimyasal bir işlemle sağlanması nedeniyle harici bir güç kaynağına ihtiyaç duymamasıdır. 2016 yılında yayınlanan çalışmalarında Liu ve diğ. elektrolit olarak altın (Au) ve klor (Cl) parçacıkları içeren iyonik bir sıvı ve alt tabaka olarak Nafion'dan elde edilen bir iyonik polimer metal kompozit (IPMC) membran kullanmışlar, insan aktivitelerini takip edebilen giyilebilir ve kendi kendine çalışan bir sensör geliştirdiklerini bildirmişlerdir. Membran iki iletken elektrot arasına yerleştirilerek vücuttaki çeşitli elektrik sinyallerini algılamıştır. Sensör ile çeşitli yönlerdeki bilek hareketlerini ve oturan kişinin farklı duruş pozisyonları izlenmiş ve sensör sayesinde 1,3 mV'luk çıkış voltajı 50 ms'lik tepki süresi ve uygulanan dış uyaranın yönünün belirlenebildiği bildirilmiştir [36].

Piezoiyonik etki, elektrot ve elektrolit malzemelerinden önemli ölçüde etkilendiğinden, yapı ve özellik ilişkisinin iyi tanımlanması önemlidir. Bu hedefe ulaşmak için öncellikle yüksek iyon depolama kapasitesine sahip elektrot malzemeleri, yüksek iyon taşıma özelliğine sahip elektrolit malzemeleri ve kararlı elektrolit/elektrot arayüzlerinin geliştirilmesi gerekmektedir [37]. Bu kapsamda, son yıllarda iyonojeller ve iyontronik filmler, iyonik sıvılar (IL'ler) ve polimer matrisinden oluşan hibrit malzeme grupları araştırılmaktadır. Yüksek esneklik ve

mekanik tokluk, iyonik iletkenlik gibi üstün mekanik özelliklere sahip bu malzemelerin, esnek kapasitörler, elektronik deri, giyilebilir sensör ve sağlık izleme gibi farklı kullanım alanları mevcuttur [38].

2.1.3.1. İyonik Sıvılar (IL)

Yeni bir organik bileşik sınıfı olan iyonik sıvılar (IL'ler), erime noktaları 100^0C altında olan, moleküler tasarım yoluyla ile farklı özelliklere sahip organik iyonları içeren tuzlardır [39]. IL tasarımlarında, imidazolium, pirolidinium ve kuaterner amonyum tuzları gibi organik tuzlar ve bunların türevleri genellikle katyonlar olarak kullanılırken, bis (triflorometansülfonil)imid, metansülfonat, trisiyanometanid ve hekzaflorofosfat çoğunlukla anyon olarak kullanır [41].

İyonik sıvılar (IL), düşük buhar basıncı, geniş sıvı hal sıcaklık aralığı, mükemmel kimyasal ve termal kararlılık, kapsamlı bir elektrokimyasal potansiyel davranış, yüksek iyonik iletkenlik, çeşitli organik ve inorganik çözücülerde iyi çözünürlük kabiliyetleriyle birçok avantajlı özelliğe sahiptir. IL'lerin bu özellikleri sayesinde piezoiyonik algılama uygulamaları için umut verici malzemelerdir. Esnek ve giyilebilir elektroniklerde, IL'ler farklı polimer matrisler içerisinde kullanılmıştır. IL'ler, polivinilpirolidon (PVP), polivinil alkol (PVA) ve termoplastik poliüretanlar (TPU) dahil olmak üzere çeşitli polimer matrislerine ve harici mekanik uyaranlara yanıt olarak voltaj çıkışı sağlayan cihazların üretiminde kullanılan kumaşlara yerleştirilmiştir. IL katkılanmış cihazlar, bilek nabız takibi ve karmaşık el hareketi tanıma gibi insan hareketlerinin tespitinde iyi bir performans gösterdiği görülmüştür [40]. Bir çalışmada, 1-etil-3-metilimidazolium bis (triflorometilsülfonil) imidin ([EMIM](NTf$_2$]) termoplastik poliüretan (TPU) matrisine katkılanması ile piezoiyonik bir giyilebilir sensör üretilmiştir. Sensör, büyük ölçekli hareketlerden ince fizyolojik sinyallere kadar insan faaliyetlerinin gerçek zamanlı olarak izlenebildiğini göstermiştir [41].

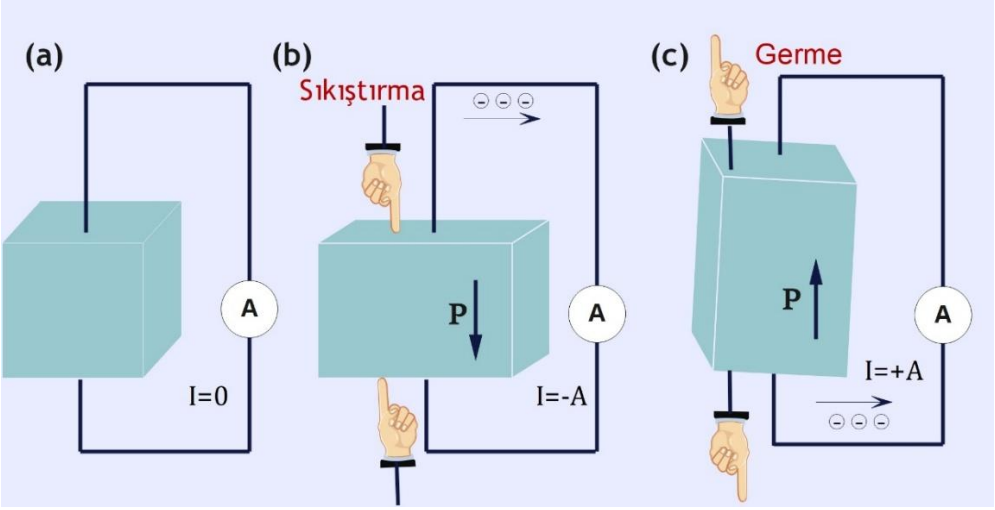
Cho ve diğ. (2017) yapmış oldukları çalışmada, düşük basınçlarda (<400 Pa) yüksek hassasiyete (~41 kPa^{-1}) sahip poli (viniliden florür-*ko*-hekzafloropropilen) (PVDF-*ko*-HFP) ve [Emim][TFSI] iyonik jel çözeltisi esaslı bir basınç sensörü geliştirmişlerdir. Cihazın birkaç Paskaldan 50 kPa'ya kadar geniş bir algılama aralığı, <20 ms'lik hızlı tepki süreleri ve 0,25 V'luk düşük çalışma voltajıyla üstün basınç algılama performansı gösterdiği bildirilmiştir [42]. Li ve diğ. (2021) piezoiyonik basınç sensöründe iyonik polimer performansı karşılaştırması için, üç tip iyonik polimer malzemeyi; Nafion, poli (viniliden florür) /iyonik sıvı (PVDF/IL) kompozit, termoplastik poliüretan/iyonik sıvı (TPU/IL) kompozit, belli bir basınç altında

algılama özelliklerini incelemişlerdir. IL içeriğinin ağırlıkça %30'dan %50'ye çıkarılması, TPU esaslı sensörde 17,74 mV MPa^{-1}'den 51,97 mV MPa^{-1}'e ve PVDF esaslı sensörde 44,33 mV MPa^{-1}'den 101,20 mV MPa^{-1}'e bir artış gösterdiği bildirilmiştir [43].

2022'de yayınlanan bir çalışmada Peng ve diğ. poli (etilen glikol) diakrilat (PEGDA700) ile çapraz bağlanmış iki monomer 2-hidroksietil akrilat (HEA) ve 1,7,7-trimetilbisiklo (2.2.1) hept-2-ilester, ekzo-2-propenoik asit (IBOA) içeren gözenekli iyonojel esnek sensörleri (PIFS) geliştirmişler ve bu matriste iyonik sıvı olarak 1-etil-3-metilimidazolium klorür ([EMIM]Cl) kullanmışlardır. Sensörün dinamik yükleme testleri sırasında kararlı sinyallerin elde edilmesini sağlayan basınca karşı yüksek bir hassasiyet ve düşük bir histerezis sunduğu bildirilmiştir. Ayrıca iyonik sıvıların uçucu olmayan özelliklerinden dolayı mükemmel bir çevresel kararlılıkta olduğu da belirtilmiştir. Çalışmanın ilginç sonuçlardan biri de bu malzemenin Dijital Işık İşleme (DLP) 3B yazıcıyla kullanılabilmesidir; bu da yüksek ölçeklendirilebilirliğe ve düşük bir Young modülüne sahip sistemlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır ve piezoiyonik giyilebilir sensör olarak insan hareketini izleyebildiği belirtilmiştir [44].

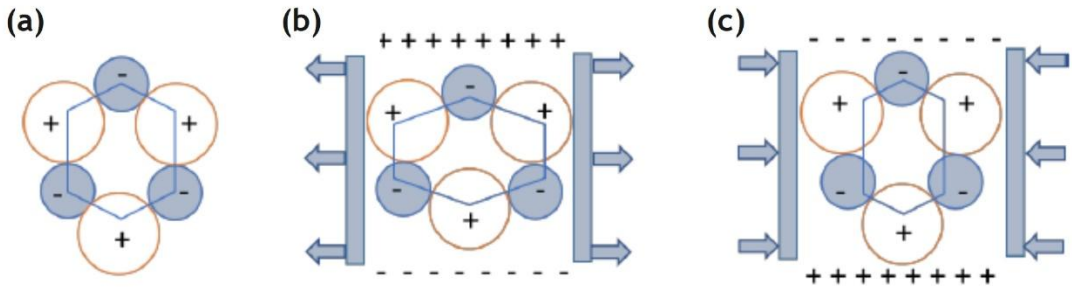
2.1.4.Piezoelektrik Etki

Piezoelektrik etki, belirli kristalin ve seramik malzemelerin mekanik stres veya basınca maruz kaldıklarında elektriksel potansiyel üretebilme yeteneğini ifade etmektedir. Bu etki ilk olarak 1880 yılında Fransız fizikçiler Pierre ve Jacques Curie tarafından keşfedilmiştir. Curie kardeşler, bazı kristal yapıların mekanik baskıya maruz kaldıklarında elektrik yükleri biriktirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu etki, malzemenin içindeki polarizasyon yoğunluğundaki değişikliklerle ilişkilidir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi uygulanan kuvvet, malzeme içinde bir voltaj oluşturur, bu voltaj elektriksel sinyal olarak ortaya çıkar. Piezoelektrik malzemeler aynı zamanda ters piezoelektrik etki de gösterebilir; yani elektrik alan uygulandığında mekanik bir deformasyon oluşabilir. Bu etki, 1881'de Lippmann tarafından gösterilmiştir. Bu ters etki daha sonra Curie kardeşler tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır [45]. Bu etkiler, piezoelektrik malzemelerin kristal yapısı açısından ayrıntılı olarak açıklanabilir. Kristal kafeslerde negatif ve pozitif yükler arasında bir denge vardır. Mekanik bir strese veya titreşime maruz kaldığında, denge bozulur, negatif ve pozitif yükler ayrılır.



Şekil 2.4: Doğrudan piezoelektrik etkinin grafiksel gösterimi. a) Harici bir gerilim uygulamadan önce piezoelektrik malzeme, b) Malzemenin sıkıştırılması ile bir polarizasyon indüklenir. Yüzey yükleri, negatif akım olarak ölçülebilen harici devre aracılığıyla uzaklaştırılır, c) Malzeme gerilme altında, indüklenen polarizasyon zıt işarete sahiptir.

Bu süreç, yüklerin elektriksel dengesini bozarak, dipollerin düzensiz bir şekilde düzenlenmesine ve elektrotlar tarafından toplanabilen bir yüzey yük yoğunluğu oluşmasına neden olur. Şekil 2.5'de, çekme ve sıkıştırmanın bir piezoelektrik kristalin moleküler yapısı üzerindeki etkisini göstermektedir. Mekanik kuvvet uygulandıktan sonra, yüklerin konumu kuvvet yönü boyunca değişir, negatif ve pozitif yüklerin dengesizliğine ve elektrotlar tarafından toplanabilen bir yüzey yük yoğunluğunun oluşmasına yol açar [46].



Şekil 2.5: Nötr moleküldeki yüklerin bozulması a) mekanik kuvvet uygulanmadığında, b) çekme uygulandığında, c) baskı uygulandığında [47].

Piezoelektrik sensörler, malzeme üzerindeki bir gerilimin, elektrotlarda toplanan ve algılanan bir polarizasyon oluşturabildiği piezoelektrik etki yoluyla çalışır. Eşitlik 2.5'te gösterildiği gibi tüm elastik malzemeler için, bir gerilim, T_i, elastik uyumla, s_{ij}, ilişkili olarak bir malzemede bir gerinime, S_i, neden olur.

Gerilme ve gerilme simetrik tensörler olduğundan ve bir kural olarak, aşağıdaki ilişkilerin daraltılmış matris formlarını göstermek için yüksek mertebeden tensörler yerine Voigt gösterimi kullanılır.

$$S_i = s_{ij} * T_i \tag{2.5}$$

Piezoelektrik malzemelerde uygulanan gerilim, malzemenin doğasında bulunan merkez simetrisinin eksikliğinden dolayı bir elektriksel polarizasyon yükü üretebilir ve bu da bir dielektrik yer değiştirmeye neden olabilir. Bu, piezoelektrik yük katsayısı d_{ij} (Eşitlik 2.6) aracılığıyla oluşan gerinimle ilişkilendirilebilir; birimi Coulomb/Newton'dur; burada *i*, stres uygulama eksenini, (x, y, z) j ise piezoelektrik malzemenin polarizasyon veya hizalama eksenini ifade eder. d_{33} değeri uzunlamasına piezoelektrik yük katsayısı olarak ve d_{31} enine piezoelektrik yük katsayısı olarak adlandırılabilir [47].

$$D_i = d_{ij} * T_i \tag{2.6}$$

Piezoelektrik malzemeler aynı zamanda ters piezoelektrik etki de gerçekleştirebilir; burada gerilim, S_i, uygulanan bir elektrik alanı, E_i tarafından da üretilebilir, bu da piezoelektrik yük katsayısı, d_{ij} ile ilişkilidir, birimi metre/volt 'tur. (Eşitlik 2.7)

$$S_i = d_{ij} * E_i \tag{2.7}$$

Bu malzemelerin mekanik ve elektriksel özellikleri birbirine bağlı olduğundan, gerilme, gerinim, elektrik alanı, elektriksel yer değiştirmeyi (Eşitlik 2.8 ve 2.9) birleştiren tensör ilişkisini tanımlayan genel durum denklemlerini elde etmek için Eşitlik 2.6 ve 2.7'i birleştirebilir; burada gerilim veya elektrik alanının üst yazısı bu değerlerin sabit tutulmasını temsil eder.

$$D_i = d_{ij} * T_i + \varepsilon^T_{ij} * E_i \tag{2.8}$$

$$S_i = s^E_{ij} * Ti + d_{ij} * E_i \tag{2.9}$$

Piezoelektrik yük katsayısı, d_{ij} özellikle harekete geçirme amaçları için tasarlanmış malzemeleri karşılaştırmak için değerlidir. Buna karşılık, piezoelektrik voltaj katsayısı, *g*, bir malzemenin voltaj üretme yeteneğini karakterize etmek için kullanılır [48].

Piezoelektrik yük ve voltaj katsayıları, Eşitlik 2.10 'da gösterildiği gibi malzemenin bağıl geçirgenliği K ile ilişkilidir; burada ε_0 serbest uzayın geçirgenliğini temsil eder:

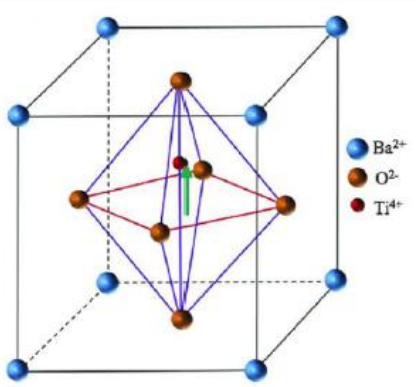
$$g_{ij}=d_{ij}/(K*\varepsilon_0) \quad (2.10)$$

Bu ilişkiler, piezoelektrik kompozit sensör ve cihazların geliştirilmesi için bir temel oluşturmaktadır.

2.1.4.1.Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrik özellik ilk olarak kuvars, topaz, Rochelle tuzu ve şeker kamışı gibi doğal kristal malzemelerde bulunduğu tespit edilmiştir [49]. Kolajen, tendon, odun ve ipek gibi bazı doğal organik malzemeler de moleküler yapılarında veya dokularında dipollerin tek eksenli kutupsal yönelimi nedeniyle piezoelektrik davranış sergilemektedir [50]. Piezoelektrik malzemeler (kuvars) ilk olarak, I. Dünya Savaşı sırasında sonar cihazların üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır. Bu ilk başarılı uygulamanın bir sonucu olarak, son yüzyılda piezoelektrik malzemelerin geliştirilmesine olan ilgi artmış ve yüksek performanslı piezoelektrik malzemelere olan talep te hızla artmıştır. Sentetik piezoelektrik seramikler, kısa bir süre içinde doğal piezoelektrik kristallerle karşılaştırıldığında çok daha yüksek bağlantı katsayılarına sahip olmaları nedeniyle en çok araştırılan ve yaygın olarak kullanılan piezoelektrik malzemeler haline gelmiştir. En çok çalışılan sentetik piezoelektrik seramikler, baryum titanat (BTO) ve kurşun zirkonyum titanattır (PZT) [51,52].

Piezoelektrik özellik, merkez simetrili olmayan perovskit kristal yapılarından kaynaklanır. Örneğin, BTO kristallerinde, merkezden uzak Ti^{4+} iyonu her birim hücre içinde kalıcı bir dipol oluşturur (Şekil 2.6). Perovskit seramikler, mekanik kuvvet tarafından %0,1'den az gerinimle ölçülebilir bir piezoelektrik yük üretebilir. Ayrıca, harici bir elektrik alan uygulandığında %0,1'e kadar gerinim oluşturabilirler.



Şekil 2.6: Baryum titanat perovskit birim hücresinin yapı şeması [53].

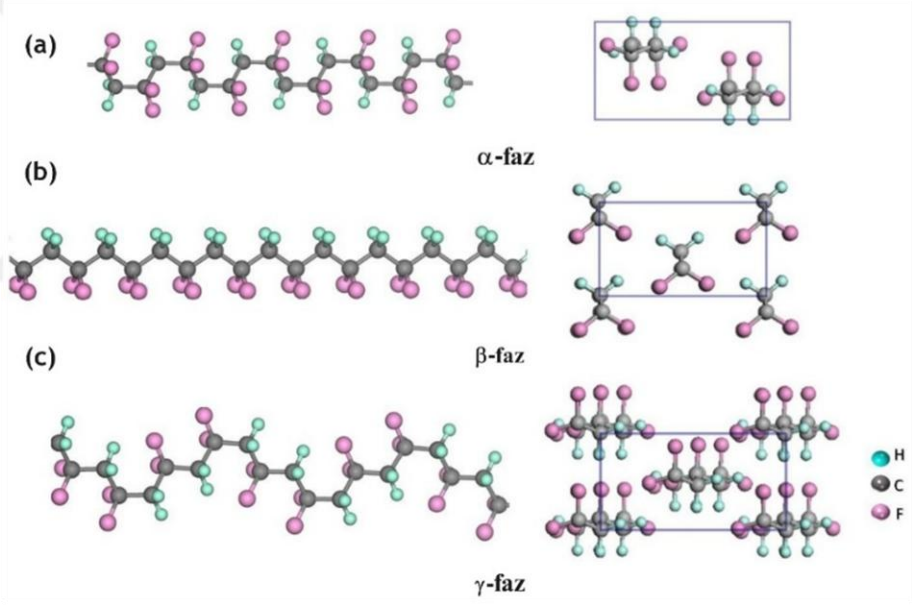
Son zamanlarda, piezoelektrik seramiklerin araştırma ve geliştirme çabaları iki ana yönde yoğunlaşmıştır. İlk olarak, çeşitli metalik elementlerle perovskit seramiklerin katkılama ve sentez yöntemlerinin geliştirilmesine odaklanılmıştır. Bu yaklaşım, piezoelektrik kuplaj katsayısı, dielektrik sabiti, Curie sıcaklığı, sertlik gibi istenen özelliklerin elde edilmesine olanak tanımaktadır [53]. Seramiklerin piezoelektriği kristalografik birim hücrelerindeki moleküler dipolden kaynaklanır ve elektromekanik kuplaj yeteneği malzemenin toplam polarizasyonuna bağlıdır. Bu nedenle, yüksek hizalanmış dipollere sahip yönlendirilmiş bir yapı önemli ölçüde iyileştirilmiş piezoelektrik performansa sahip olur. Ayrıca, polar moleküler yapıları nedeniyle piezoelektriklik gösteren bazı sentetik polimerler de vardır. Bu polimerler, iskeleti boyunca polar kovalent bağlarla oluşan moleküler dipoller içerir ve toplam polarizasyon bu polimer zincirlerinin hizalanmasına bağlıdır ve bu özellikleri ile sensörler alanında kullanımlarının daha uygun olduklarını göstermektedir [54]. Polimerlerin sensörler için uygun malzemeler olduğuna dair bir diğer kanıt ise, düşük sertlikleri ve dielektrik sabitleri nedeniyle yüksek voltaj hassasiyetine sahip olmalarıdır. Piezoelektrik polimerlerden üretilen sensörler ve aktüatörler daha esnek, hafif, kırılmaya karşı dirençlidir ve karmaşık şekillere veya büyük ölçeklere kolayca dönüştürülebilir. Ayrıca, yüksek dielektrik sabiti ($\varepsilon>6$) ve yüksek esneklikleri ile polimerler seramiklerden daha büyük uygulanan elektrik alan üst sınırına sahiptir. Tüm bu avantajlar nedeniyle piezoelektrik polimerler biyolojik ve tıbbı uygulamalardan sensör teknolojilerine kadar geniş bir yelpazede uygulanmaktadır [55].

Polimerlerdeki piezoelektrik mekanizma, iç yapıları, amorf- kristalin alanlarıyla ilişkilidir. Piezoelektrik özelliğe sahip yarı kristalin polimerlere örnek olarak PVDF ve PVDF kopolimerleri, poliamid 11, selüloz, kolajen, kitin ve kitosan verilebilir [56,57]. Amorf

polimerler arasında poliakrilonitril (PAN), polimetilmetakrilat (PMMA) ve PVC bulunmaktadır [58,59].

- ***Poli (viniliden florür) (PVDF) ve kopolimerleri***

PVDF, termoplastik yarı kristalin bir polimer olup ve kolay işlenebilirliği, uygun maliyeti nedeniyle sensör çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. PVDF ve kopolimerleri güçlü piezoelektrik özelliklerinin yanı sıra ferroelektrik ve piroelektrik özellikler de sergilemektedir. PVDF molekülünde her tekrarlanan (-CH_2-CF_2-) birimi kalıcı bir dipol görevi görür. Şekil 2.7'te görüldüğü gibi PVDF, farklı işleme yöntemlerine bağlı olarak beş kristalin (α, β, γ, δ, ve ε) faz oluşturabilir. Bu fazlar arasında en sık gözlemlenen ve araştırılan üç faz; polar olmayan α fazı, polar β fazı ve daha az polar davranış sergileyen γ-fazıdır.



Şekil 2.7: PVDF'nin kristal fazları: (a) α-fazı, (b) β-fazı ve (c) γ-fazı

α-fazında, PVDF polimer zincirleri trans-gauche-trans-gauche (*TGTG'*) konformasyonunda kristallenir ve kristalografik birim hücrede anti paralel bir yönelimde hizalanır. Bu zincir konformasyonu ve hizalanması birim hücrenin sıfır polarizasyonuna yol açar, bu nedenle α-faz PVDF piezoelektriklik davranışa sahip değildir. β-fazı, PVDF'deki fazların en polar olanıdır ve en yüksek piezoelektriklik özelliğe sahiptir. β-fazında, PVDF polimer zincirleri bir *all*-trans konformasyonunda (TTTT) kristallenir ve paralel bir yönelimde hizalanır. Bu düzlemsel konformasyon ve paralel hizalama, tüm moleküler dipolleri aynı yöne yönlendirir ve büyük bir

toplam polarizasyona ulaşmasına neden olur. γ-fazı, genellikle α-fazı ve β-fazı PVDF arasında bir ara durum olarak görülen daha az yaygın görülen bir fazdır. γ-fazında, PVDF polimer zincirleri trans x3-gauche-trans x3-gauche (T_3GT_3G') konformasyonunda kristallenir ve birim hücrede paralel bir yönelimde hizalanır [60-62]. Bu kısmi düzlemsel konformasyon, β-fazında görülen polarizasyondan daha küçük bir polarizasyona yol açar ve sonuç olarak daha zayıf bir piezoelektrikliğe neden olur. Bu fazlar arasında, α-fazı en düşük konformasyonel enerjiye sahiptir ve bu nedenle PVDF'nin en yaygın fazıdır. Polimer eriyiklerinden ve PVDF'nin bazı çözücüler ile elde edilen filmlerinden doğrudan kolayca oluşturulabilir. Ancak, β-fazı ve γ-fazı elektriksel olarak en aktif fazlar olduğundan, bu polar fazların oluşumunu teşvik etmek için PVDF'nin faz dönüşüm davranışını araştırmaya yönelik birçok çalışma yapılmıştır [63].

Ayrıca, PVDF'in yapısına farklı monomerlerin dahil edilmesi de polimerin kristalizasyonunda oldukça etkilidir. Trifloroetilen (TrFE) ve/veya hekzafloropropilen (HFP) monomerlerinin polimer yapısına dahil edilmesi, PVDF'in dipol momenti üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve dolayısıyla kristalin özelliklerini de etkiler. Örneğin, PVDF-HFP'nin kalıcı polarizasyonu, mevcut kopolimerin bileşimine bağlıdır. PVDF'nin 5-8x10^{-30}C.m'lik bir elektriksel dipol momenti varken PVDF-HFP'nin dipol momenti, C-C bağı arasındaki azalan moment nedeniyle daha düşüktür [64]. TrFE monomerinin dahil edilmesi kristalinitenin artması ve büyüme yönelimin iyileştirilmesini sağlar. Büyüme yönelimi, kristallerin belirli bir yön veya düzlemde nasıl büyüdüğünü ifade eder. Bu bağlamda, TrFE monomerinin eklenmesi, kristallerin yapısının daha düzenli ve yönlendirilmiş bir şekilde oluşmasına katkıda bulunarak, malzemenin genel kristal yapısını ve özelliklerini iyileştirmektedir. Bununla birlikte, TrFE'nin %11 veya daha yüksek oranda kopolimer bileşiminde bulunması, Curie sıcaklığının altında α-fazının oluşumunu kısıtlayan flor atomları tarafından üretilen kusurlara neden olduğu da gözlemlenmiştir [65].

2.1.4.2.Piezoelektrik PVDF'in Geliştirilmesi

Daha önce belirtildiği gibi, piezoelektrik uygulamaları için en çok tercih edilen β-fazının oluşumunu destekleyen bir yöntem geliştirmek için çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Elektriksel kutuplama, germe veya çekme, tavlama ve nano dolgu katkılama gibi yöntemler kullanılarak PVDF'de bulunan kristalin fazları dönüştürmek mümkündür. Bu teknikler, sıcaklık ve dönüşümü yönlendiren mekanizmanın büyüklüğü gibi diğer parametrelerle birlikte uygulandığında, farklı kristalin fazların oluşumuna yol açabilir. Bu süreçler, malzemenin

piezoelektrik özelliklerini optimize etmek ve istenen performans özelliklerini elde etmek için kritik öneme sahiptir.

- ***Çekme (Drawing) ile İndüklenen Faz Dönüşümü***

β-faz PVDF, bir polimer zinciri için en geniş konformasyon olan zikzak bir konformasyona sahip olduğundan, yaygın uygulamalardan biri, diğer fazlardan β-faza geçişini teşvik etmek için mekanik kuvvet uygulanmasıdır. Bu çekme yöntemi farklı çekme hızlarında, sıcaklıklarda ve uzamalarda yaygın olarak araştırılmış ve hızla endüstriyel uygulamalarda yüksek β-fazlı PVDF eldesi için en yaygın kullanılan üretim tekniği haline gelmiştir [66]. PVDF'yi yüksek sıcaklıkta %300-500 uzamaya kadar çekildiğinde, polimer zincirleri tüm-trans konformasyonuna zorlanır ve çekme yönü boyunca hizalanır. Bu çekme işlemi, elde edilen PVDF'nin kristallik derecesini büyük ölçüde artırır ve büyük bir β-fazı oranı oluşmasını sağlar. Ancak, bu çekme yöntemi kullanılarak elde edilen β-fazının, polimer zincirlerinin çekme kuvvetine dik yönde rastgele yönlendirilmiş olması nedeniyle piezoelektrik etkiler gösteren PVDF üretilemez.

- ***Termal Metotlar***

PVDF'nin kristallenme davranışına ilişkin araştırmalarda, çözeltiden döküm sırasında buharlaşma sürecinin kristalin bileşimini etkilediği gözlemlenmiştir. Özellikle, son faz bileşimini etkileyen parametreler arasında çözücünün buharlaşma hızı, buharlaşma sıcaklığı ve çözücü seçimi yer almaktadır. 1994 yılında Gregorio ve diğ. dimetilasetamitten (DMAc) ile çözünmüş PVDF'in kristalizasyon işlemi sırasında çözücünün düşük sıcaklıklarda uzaklaştırıldığında yüksek bir β-fazı fraksiyonunda kristallendiği bildirmiştir. Uygulanan sıcaklık 70℃'den düşük olduğunda PVDF filminin %80'in üzerinde bir β-fazı fraksiyonuna ulaşabileceği görülürken, 120℃'nin üzerindeki sıcaklıklarda kurutulan PVDF filmlerinin %20'den daha düşük bir β-fazı fraksiyonuna sahip olduğu gözlenmiştir [67]. PVDF eriyikleri veya PVDF filmleri üzerinde doğrudan uygulanan ısıl işlem yöntemleri, piezoelektrik PVDF'nin hazırlanmasına yönelik çalışmalardandır ve bu işlemler ile polar PVDF için optimum kristallenme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Lovinger ve diğ. (1983) yüksek polar fazlı PVDF hazırlamak için izotermal bir kristallenme yöntemi bildirmiştir [68]. PVDF eriyiği yüksek sıcaklıkta kristallendirildiğinde γ-fazının oluşumu gözlemlenmiştir. Osaki ve diğ. (1975) γ-fazı baskın PVDF'in 170℃'de izotermal kristallenme ile eriyikten elde edildiğini görmüşlerdir [69]. Soğutma ve tavlama işlemlerinin de polar faz geçişini desteklediği

bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada PVDF eriyiklerinin 210°C'den -50 °C'ye hızlı bir şekilde soğutulmasının β-fazının oluşumunu sağladığı görülmüştür [70]. Kang ve diğ. (2008) çalışmalarında ise elektro eğirme kaplamalı PVDF filmlerinin ferroelektrik davranışının, (β-faz fraksiyonunun artması nedeniyle) 150℃'de yapılan bir tavlama işlemi sonucunda büyük ölçüde arttığını bildirmiştir [71]. Bu ısıl işlemlere ek olarak, yüksek basınç altında ve özel alt tabakalar üzerinde biriktirme işlemlerinde de β-faz oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir.

- ***Elektriksel Kutuplama***

Yüksek sıcaklıkta elektriksel kutuplama işlemi genellikle PVDF'de faz geçişlerini başlatmak için mekanik çekmeye alternatif bir yöntem olarak bildirilmiştir. Bu yöntemde, geleneksel çekme yönteminde kullanılan mekanik kuvvetler yerine harici bir çekme kuvveti olarak elektrik alanı kullanılır. Moleküler dipoller, güçlü bir elektrik alanı uygulandığında gerilebilir ve yeniden yönlendirilebilir. Bu nedenle, elektriksel kutuplama işlemi, hazırlanan PVDF filmlerinin piezoelektrik tepkilerini maksimum düzeye çıkarmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [72]. Genel olarak, elektriksel kutuplama yöntemi daha yüksek sıcaklıklarda ve elektrik alanlarında daha etkilidir, ancak elektrik arızası nedeniyle numunenin bozulma riski de bulunmaktadır. Elektriksel kutuplama ile γ ve δ fazlarının β fazına geçişi de görülmüştür [73]. Bu iki faz, α ve β fazları arasındaki yüksek enerjili ara durumlar olduğundan, geçişin daha düşük elektrik alanında ve sıcaklıkta gerçekleştirilmesi daha kolaydır.

Mekanik kuvvetler yerine elektrik alanının kullanılması, PVDF'in film formunda yüksek esnekliğine olanak tanımasına rağmen, iç gerilimin varlığı, bu filmlerdeki termal gevşeme sorununu sürdürmektedir. Bu nedenle, elektrik kutuplama yöntemi, elektrik alanlarının uygulanmasının sağladığı esneklik sayesinde PVDF ürünlerinin fiziksel formunu bir miktar değiştirebilir ancak düşük termal kararlılığın neden olduğu sorunları çözmemektedir.

- ***Kompozit Yöntemi***

Hidratlı tuz, nano ölçekli dolgu maddeleri ve polimerler gibi birçok katkı maddesinin PVDF'nin kristallenme davranışı üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu yöntem, katkı maddelerinin genellikle PVDF çözeltilerinde karıştırıldığı çözeltiden döküm tekniği ile hazırlanan PVDF filmlerinin özelliklerine odaklanmıştır. β-fazının hazırlanması için ağırlıkla çalışılmış katkı maddeleri, magnezyum klorür hekzahidrat ve nikel seryum nitrat hekzahidrat gibi hidratlı metal tuzlarıdır [74-75]. Metal tuzu kaynaklı β-faz oluşumunun mekanizması,

PVDF ile eklenen tuz arasındaki güçlü arayüz etkileşimlerine bağlıdır. Bu tür arayüz etkileşimleri, iyon-dipol etkileşimleri ve PVDF ile tuzların su molekülleri arasındaki hidrojen bağları tarafından oluşturulur. Tüm-trans konformasyonuna sahip PVDF zincirlerinin tek bir moleküler tabakası, su molekülü ile florür atomları arasındaki etkileşimler nedeniyle tuz yüzeylerine adsorbe edilir. Bu tür moleküler tabakalar, ilk kristal çekirdekleri olarak hizmet eder ve polimer zincirleri, β-fazını oluşturmak için aynı konformasyona sahip bu çekirdeklerin etrafında kristallenir [76].

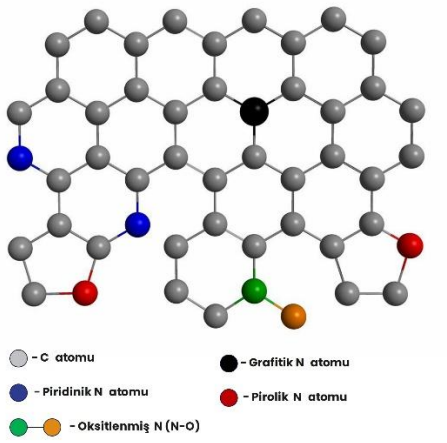
TiO_2, BTO ve ferrit nanopartikülleri β-faz PVDF oluşumu için çekirdeklenme ajanları olarak kullanılır [77-79]. Nanopartiküller etrafındaki β-fazının çekirdeklenmesi, nanopartiküller üzerindeki negatif elektrostatik yükler ile açıklanmaktadır. Bu negatif yüklü yüzeyler ile PVDF zincirlerinin pozitif yüklü CH_2 segmentleri arasında güçlü moleküler etkileşimler meydana gelir ve böylece arayüzde β-fazının ilk kristal çekirdekleri oluşur [80]. Nanopartiküller tarafından başlatılan β-faz çekirdeklenme süreci, hidratlı tuzlar tarafından desteklenen sürece benzer bir şekilde işlemektedir. Ancak, BTO ve ferrit nanopartiküllerinin kullanımı, dolguların üstün özelliklerinden dolayı hidratlı tuzların kullanımına kıyasla büyük avantajlara sahiptir. BTO gibi piezoelektrik seramik nanopartiküllerinin dahil edilmesi, PVDF'nin dielektrik ve piezoelektrik özelliklerini ayarlayabilir ve algılama, enerji depolama ve enerji hasadında daha iyi performanslar sergileyebilen piezoelektrik nanokompozitler geliştirilmesini sağlar.

Son yıllarda, karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen oksit (GO) ve nanokiller gibi yüksek mukavemetli nano dolgu maddeleri de PVDF nanokompozitleri için takviye malzemesi olarak kullanılmış ve PVDF'nin kristalizasyonunda etkili oldukları görülmüştür. El Achaby ve diğ. (2012), PVDF-DMF çözeltisine grafen oksit eklenmesinin çözeltiden döküm filmlerde β-faz oluşumunu arttırdığını bildirmiştir [81]. Sonuçlar, β-fazı baskın bir PVDF filmin ağ. %2 grafen oksit dolgusu ile doğrudan çözeltiden dökümünden elde edildiğini göstermiştir. Bununla birlikte yüksek mukavemetli nano dolgu maddelerinin eklenmesi, nano dolguların fonksiyonlaştırılması ve farklı nano dolguların birlikte kullanılması hem PVDF'nin mekanik özelliklerini iyileştirebilir hem de çok işlevli nano kompozitlerin üretimi için yeni yöntemlerdir.

Bu nano dolgular arasında üstün özellikleri ile grafen nanoşeritler (GNR) ve azot katkılı grafen yer almaktadır. Grafen nanoşeritler (GNR'ler), grafit kafes yapısına sahip yarı-tek boyutlu (1B) bir malzemedir. GNR'ler yüksek mobilite, akım taşıma kapasitesi, büyük bant

aralığı gibi çok yönlü elektronik özelliklere sahiptir ve buna bağlı olarak nanoelektronik uygulamalar için umut verici malzemelerdir. GNR'ler, sonokimyasal, gaz fazı aşındırma, plazma aşındırma ve karbon nanotüplerin (CNT) uzunlamasına açılması gibi çeşitli teknikler kullanılarak elde edilir [82]. Bu yöntemler arasında, CNT'lerin güçlü bir asit ortamında oksidanlarla uzunlamasına açılması, GNR'lerin düşük maliyetli ve ölçeklenebilir sentezini elde etmenin en etkili yollarından biridir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT'ler) yan duvarlarının açılması, MWCNT'ler arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin potasyum nitrat (KNO_3) ve sülfirik asit (H_2SO_4) ile ön işlem uygulanarak azaltılmasını ve MWCNT'leri açmak için oksitleyici madde olarak potasyum permanganat ($KMnO_4$) kullanımını içermektedir [83].

Nano dolguların fonksiyonlaştırılmasında kimyasal katkılama sıklıkla kullanılmaktadır. Kimyasal katkılama, karbon nanotüp ve grafen yapılarının elektronik özelliklerini ayarlamak için etkili bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Kimyasal olarak katkılanmış grafeni elde etmenin genellikle iki yolu vardır. Bu yöntemler 1) gaz, metal veya organik moleküllerin grafen yüzeyine adsorpsiyonu 2) Azot (N), kükürt (S), fosfor (P) ve bor (B) atomları gibi heteroatomları grafenin karbon kafesine sokan ikame edici bir katkılamadır [84]. Her iki yöntemle de grafenin elektronik özellikleri ayarlanabilir, ancak heteroatom katkılamanın elektrokimyasal enerji depolama ve enerji dönüşüm tabanlı uygulamalar için özellikleri uyarlamada daha etkili olduğu bulunmuştur [85]. Grafenin temel yapısı (bal peteği) büyük ölçüde korunurken, karbon atomlarının bir kısmının azot, kükürt, bor, fosfor gibi farklı elementlerle değiştirildiği heteroatom katkılı grafen yaklaşımı, grafeni hedeflenen uygulamalar doğrultusunda optimize etmeye olanak sağlarken, grafenin elektron yoğunluğu, kimyasal reaktivitesi, yüzey alanı ve diğer özellikleri üzerinde de etkilidir [86].

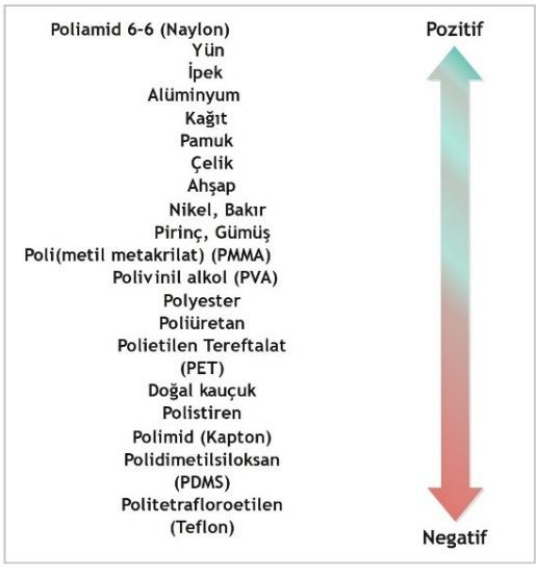


Şekil 2.8: Azot katkılı grafenin (NG) şematik yapısı

Heteroatom katkılı grafenlerden, azot (N) katkılı grafen hem enerji depolama hem de elektrokimyasal kataliz için gelişmiş elektrokimyasal özellikler sunar; bu katkı, komşu karbon atomlarının spin yoğunluğunu ve yük dağılımını etkileyerek, grafen yüzeyinde bir "aktivasyon bölgesi" oluşturur. Genellikle karbon kafesinde grafitik N, piridinik N ve pirolik N olmak üzere üç ortak bağlanma konfigürasyonu gözlemlenir [87]. Azot katkılı grafendeki farklı azot bağı yapılandırmalarının türleri ve miktarları, azot kaynağının yanı sıra sentez yöntemine de bağlıdır. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), çeşitli öncü malzemeden ve farklı koşullar altında yüksek kalitede ve büyük ölçekli üretim sağlaması nedeniyle azot katkılı grafen (NG) oluşturmak için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bununla birlikte N_2, NH_3, melamin veya üre kullanılarak grafen oksidin hidrotermal tavlanması, azot gazı altında plazma işlemi ve NH_3 altında bilyalı öğütme dahil olmak üzere azot katkılı grafen üretmek için kullanılan farklı tekniklerde vardır. Verimli, basit ve ölçeklendirilmesi kolay olan hidrotermal yöntem, son yıllarda NG sentezlemek için yaygın olarak benimsenmiştir.

2.1.5. Triboelektrik Etki ve Mekanizması

Triboelektrik etki, iki farklı malzemenin birbirleriyle temas ettikten sonra elektronların transferini tanımlar. Bu etki, malzemelerin birinin (alıcı) elektron kazanmasına neden olurken diğerinin (bağışçı) eşit sayıda elektron kaybetmesine neden olur. Bu yük transferi yalnızca iki malzemenin arayüzünde gerçekleşir ve bir dipol tabakası oluşturur. Bu dipol tabakasına triboelektrik potansiyel tabaka denir [88].



Şekil 2.9: Elektronları kolayca kaybetme (pozitif) ve elektron kazanma (negatif) eğilimi gösteren malzemeler için triboelektrik seri [88].

1757'de İsveçli fizikçi Johan Wilcke tarafından ilk triboelektrik malzeme serisi düzenlenmiş, seride seçilen malzeme türleri, yukarı taraftaki malzemelerin daha pozitif yüklü, aşağı taraftaki malzemelerin ise daha negatif yüklü eğiliminde olmasına göre sıralanmıştır. Triboelektrik özellik triboelektrik yük yoğunluğu ile ilişkilidir. Bu yük yoğunlukları, malzemelerin birbirleriyle temas ettiğinde yük aktarma eğilimini belirler. Araştırmacılar, yük yoğunluğu değerlerine dayanarak, malzemelerin pozitif triboelektrik malzemelerden negatif triboelektrik malzemelere doğru düzenlendiği farklı triboelektrik seriler oluşturmuşlardır [89]. 2016 yılında yayınlanan triboelektrik seri Şekil 2.9'de gösterilmektedir.

Tüm bu bilgiler ışığında, triboelektrik kavramı, iki farklı malzemenin birbirine sürtünmesiyle yüzeylerinde yük oluşumunu ifade eden triboelektrifikasyon ile, iki elektrot arasında harici bir yük aracılığıyla elektronların potansiyel farklarını dengelemek amacıyla akmasıyla karakterize edilen elektrostatik indüksiyonun birleşimin sonucudur. Triboelektrik etki metal-metal, metal-yarı iletken, metal-polimer, polimer-polimer etkileşimi sırasında meydana gelir. Bu etkileşim sırasında, elektron kaybetme veya kazanma eğilimlerine bağlı olarak tribo-pozitif ve tribo-negatif olarak kategorize edilebilir. Tribo-pozitif malzemeler elektron kaybetme eğilimindeyken, tribo-negatif malzemeler elektron kazanma eğilimindedir [90]. Yükler, sürtünme ve yapışma yoluyla elektron, iyon ve/veya moleküllerin transferi yoluyla üretilir.

2.2. ENERJİ HASADI

Enerji hasadı, çevrede bulunan ortam enerjisinin otonom elektronik cihazlara veya devrelere güç sağlamak amacıyla sürdürülebilir elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Geleneksel fosil enerji kaynakları hızla tükenirken kullanılmayan enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek güç elde etmek sürekli artan enerji talebi konusunda umut vadetmektedir. Son zamanlarda, akıllı giyilebilir elektroniklerin hızla gelişmesi ile birlikte, buna karşılık gelen esnek ve sürdürülebilir güç kaynağı birimlerine olan talepte sürekli artmaktadır. Şimdiye kadar yaygın olarak kullanılan taşınabilir enerji kaynağı olan geleneksel kimyasal piller, katı ve karmaşık yapıları, büyük boyutları, şarj problemleri ve kısa ömürleri gibi önemli dezavantajları nedeniyle giyilebilir elektroniklerin gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Enerji toplayıcıları, güneş enerjisinden [91] termal enerjiye [92], mekanik enerjiye [93] ve biyokimyasal reaksiyonlara [94] kadar çeşitli uyaranları elektrik çıktısına dönüştürebilir. Ancak, bu uyaranların tamamı gün boyunca sürekli mevcut değildir. Güneş enerjisi bol miktarda

bulunmasına rağmen, büyük ölçüde gündüz saatlerine ve hava koşullarına bağlıdır; termal enerji ise düşük dönüşüm
verimliliği sunmakta ve genellikle büyük boyutlu toplayıcılar gerekmektedir. Ayrıca, biyokimyasal reaksiyonlarda düşük güç çıkışları sağlamaktadır. Yukarıda belirtilen geleneksel enerji kaynaklarının dezavantajlarını aşmak ve diğer enerji toplayıcılarına kıyasla sunduğu üstün özellikler nedeniyle, mekanik enerji hasadı son yıllarda daha da önemli hale gelmiştir. Mekanik enerji toplayıcılar, insan hareketi, kalp atışı, titreşim, ses, rüzgâr ve okyanus dalgaları gibi çevredeki ortamdan atık biyomekanik enerjiyi yakalayabilen kendi kendine güç sağlayan sistemlerdir.

Nanoteknolojiye dayalı mekanik enerji hasadı iki temel nedenden yoğun ilgi ve dikkat çekmektedir; (i) taşınabilir cihazlar, sensörler ve çok düşük elektrik gücü tüketen implante edilebilir biyomedikal cihazlar olarak kendi kendine güç sağlayan elektronikleri gerçekleştirme potansiyeli ve (ii) fosil yakıtlara dayalı enerji kaynaklarına olan küresel bağımlılığı azaltma potansiyelidir.

Elektromanyetik, elektrostatik ve piezoelektrik yöntemlere dayalı farklı ortam enerjisi toplama teknolojilerini araştırılmaktadır. Nanojeneratörler (NJ'ler) olarak adlandırılan bu teknolojiler, nesnelerin interneti (IoT) olan akıllı elektronikleri çalıştırmak için çevredeki ve ortamdaki enerji kaynaklarını toplar. Bunlar arasında piezoelektrik nanojeneratörler (PENG'ler) ve triboelektrik nanojeneratörler (TENG'ler), insan vücudu hareketi, araç hareketleri, su akışı, hava akışı ve akustik dalga vb. dahil olmak üzere farklı mekanik enerji biçimlerini verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürme konusunda mükemmel bir yetenek sergilemektedir [95]. Düşük maliyet, basit yapılandırma, hafif tasarım, çevre dostu ve geniş uygulanabilirlik alanları gibi avantajları nedeniyle çeşitli esnek nanojeneratörler aktif araştırma konularından biridir.

2.2.1.Nanojeneratörlerin Prensipleri

Nanojeneratörler, mekanik enerjiyi etkili bir şekilde elektrik enerjisine ve/veya elektrik sinyaline dönüştüren yenilikçi bir teknolojidir. Bu özellikleri sayesinde, enerji bilimi, çevre koruma, giyilebilir elektronik, kendi kendine güç sağlayan sensörler, tıp, robotik ve yapay zekâ gibi çeşitli alanlarda geniş bir uygulama yelpazesi sunmaktadır [96].

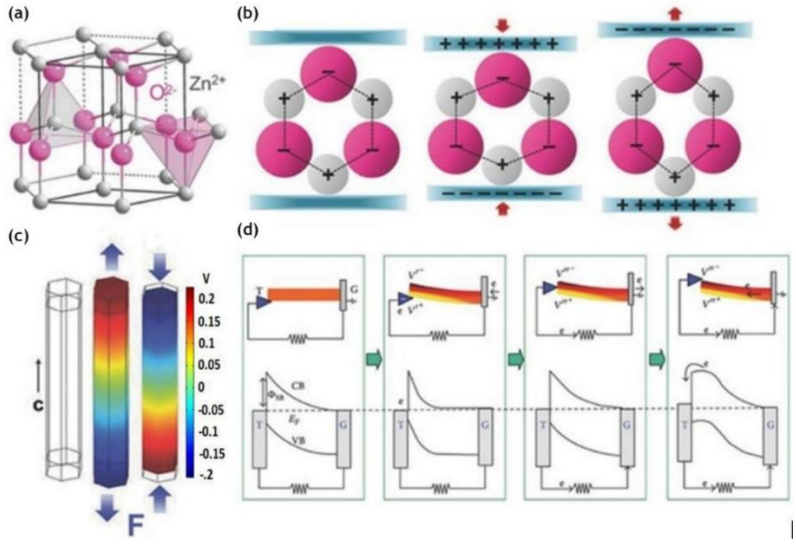
Bu malzemelerin, çevresel enerjileri sürdürülebilir bir biçimde elektrik enerjisine dönüştürme yetenekleri, onları modern enerji çözümleri için önemli bir alternatif haline getirmektedir. TENG'ler, temas elektrifikasyonu ve elektrostatik indüksiyon etkilerinin

birleşimine dayanır. İki farklı malzeme temas ettirildiğinde, malzemelerin farklı elektron afiniteleri nedeniyle malzeme yüzeylerinde elektrostatik yükler oluşur. Daha sonra iki malzeme ayrıldığında, oluşan voltaj elektronların iki elektrot arasında akmasını zorlar ve TENG'de alternatif bir akım oluşturur. Piezoelektrik nanojeneratör (PENG) de ise, mekanik stres uygulandığında piezoelektrik malzeme polarize olur ve piezo potansiyel yaratır. Nanojeneratörlerin çalışma mekanizması ve ardındaki fizik Maxwell denklemleri kullanılarak açıklanabilir [97].

Hem piezoelektrik nanojeneratörün hem de triboelektrik nanojeneratörün çıktısı, polarize yükler ve indüklenen zamanla değişen elektrik alanı tarafından yönlendirilen dış devredeki elektron akışıdır. Fark, PENG'in indüklenen elektrik alanının piezoelektrik malzemenin içinde olması, TENG'in indüklenen elektrik alanının ise triboelektrik çift arasında olmasıdır.

2.2.2.Piezoelektrik Nanojeneratör

Piezoelektrik nanojeneratör, mekanik enerjiyi, mekanik kuvvet altında belirli malzemelerdeki yönlendirilmiş merkez-simetrik olmayan kristal yapıların deformasyonu nedeniyle oluşan elektriksel polarizasyondan kaynaklanan elektriğe dönüştürür. Şekil 2.10'de, bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ucu kullanarak bir ZnO nanotelin dikey olarak bastırılması ile piezoelektrik etkiye dayalı kendi kendine güç sağlayan sistem görülmektedir [98].

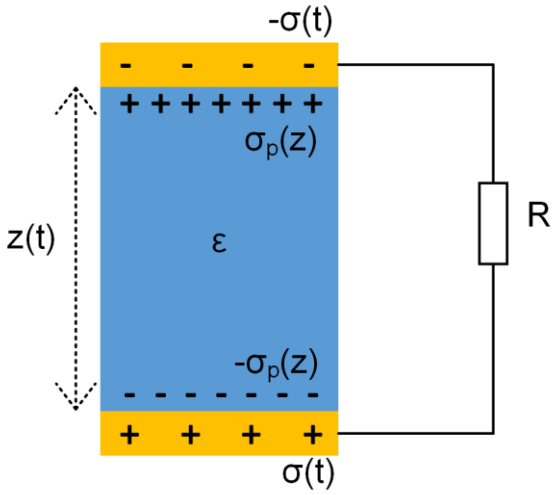


Şekil 2.10:(a) Vürtzit yapılı ZnO'nun atom modeli, (b) PENG'nin gerilim ve sıkıştırma modlarında farklı piezopotansiyel, (c) Eksenel gerilim altında bir ZnO nanotelindeki piezoelektrik potansiyel dağılımının sayısal hesaplanması, (d) PENG'deki yük çıkışı ve akış süreçleri için bant diyagramı [98].

Piezoelektrik performans, piezoelektrik polarizasyon yük yoğunluğu (ρP) ile belirlenir ve şu şekilde ifade edilir;

$$\rho P = d_p X \tag{2.11}$$

Burada, d_p piezoelektrik katsayı ve X uygulanan gerilimdir [99]. Bu nedenle yüksek performanslı piezoelektrik cihazlar için piezoelektrik katsayısının artırılması ve uygulanan kuvvetin daha etkili bir şekilde iletilmesi gerekmektedir.



Şekil.2.11: Piezoelektrik nanojeneratörün mekanizması [99].

PENG'in çalışma prensibi Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Bir piezoelektrik malzeme için, polarize yükler genellikle iki tarafta uygulanan gerilim tarafından indüklenir. Harici elektrik alanı olmadan, yer değiştirme alanı ortamdaki polarizasyon vektörüdür.

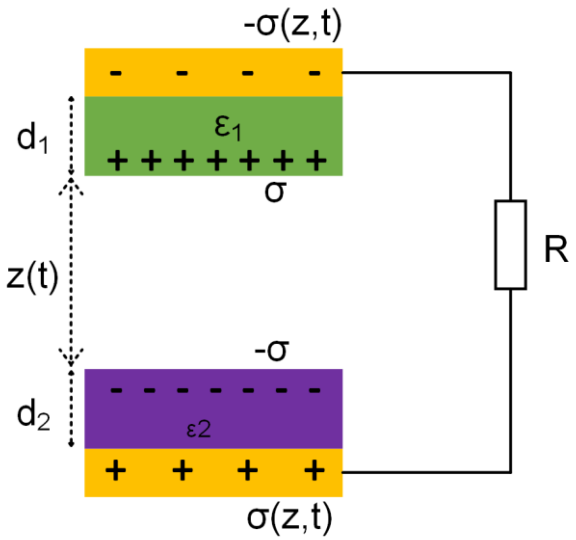
2.2.3. Triboelektrik Nanojeneratör

TENG için, polarize yükler triboelektrifikasyon tarafından sağlanır ve temas eden yüzeylerde tutulur. Daha sonra, serbest elektronlar dış devreden akar. Çalışma prensibi Şekil 2.12'te gösterilmiştir. Triboelektrik malzemelerdeki elektrik alanı (E_1, E_2) ve boşluk (E_g) şu şekilde tanımlanır:

$$E_1 = \sigma(z,t)/\varepsilon_1$$

$$E_2 = \sigma(z,t)/\varepsilon_2 \tag{2.12}$$

$$E_g = [\sigma(z,t) - \sigma]/\varepsilon_0$$



Şekil 2.12: Triboelektrik nanojeneratörün çalışma prensibi [100].

Burada, σ, *z(t),* ε_1 ve ε_2 sırasıyla, yüzey yük yoğunluğu, iki triboelektrik malzeme arasındaki boşluk mesafesi ve bağıl dielektrik sabitleridir [100]. Tekrarlanan temas ve ayırma döngüleri sırasında temas elektrifikasyonu ve elektrostatik indüksiyonun birleşmesiyle sağlanan triboelektrik nanojeneratörde, açık devre (OC) koşulundaki çıkış voltajı, V_{oc} şu şekilde verilir:

$$Voc = \frac{\sigma z(t)}{\varepsilon_0} \tag{2.13}$$

Kısa devre (SC) koşulunda, transfer edilen Q_{sc} şu şekilde verilir:

$$Q_{sc} = \frac{A\sigma z(t)}{d_0 + z(t)} \tag{2.14}$$

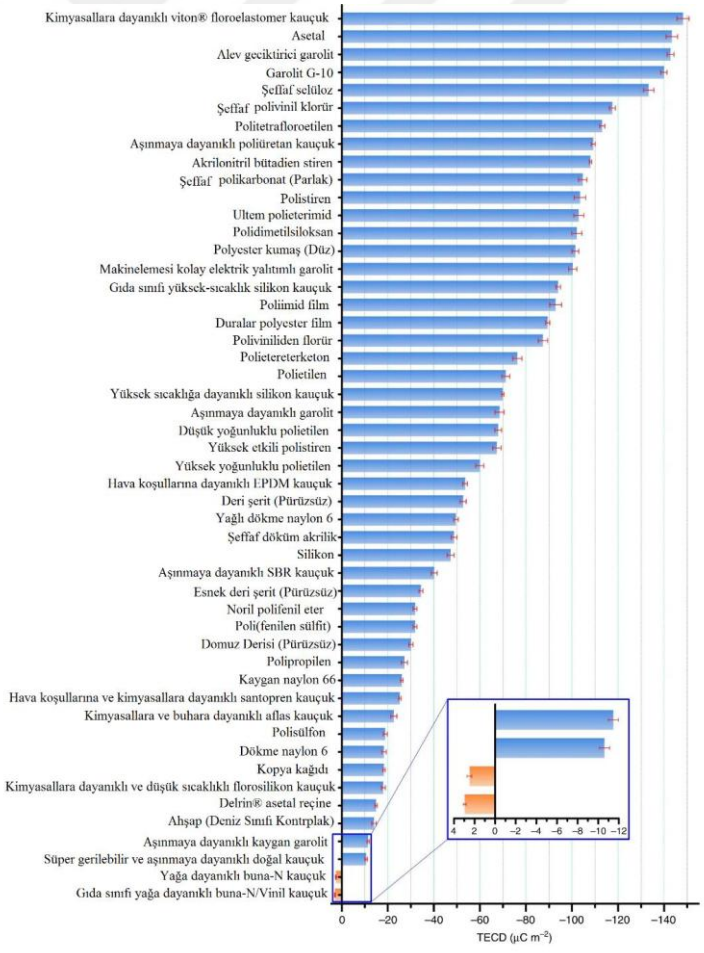
Burada A alan ve d_0 etkin kalınlığı ifade eder. Bu nedenle, yüksek performanslı triboelektrik cihazlarda, gelişmiş temas elektriği elde etmek için yüzey yük yoğunluğu ve temas alanı istenir. Ayrıca, etkili elektrostatik indüksiyon, malzemelerin dielektrik sabitiyle ilişkilendirilebilir. Dielektrik sabiti, bir malzemenin elektrik alanına karşı gösterdiği tepkiyi belirler ve bu özellik, yük depolama kapasitesini etkileyerek elektrostatik indüksiyonun etkinliğini artırır [101]. Dolayısıyla, yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelerin kullanımı, triboelektrik cihazların enerji toplama verimliliğini önemli ölçüde artırabilir. Bu bağlamda, uygun malzeme seçimleri ve tasarım stratejileri, triboelektrik sistemlerin performansını optimize etmek için kritik öneme sahiptir.

2.2.4.Triboelektrik Nanojeneratörlerin Tasarımı ve Performans Optimizasyonu

Triboelektrik nanojeneratörlerin tasarımı ve performans optimizasyonu, enerji toplama teknolojilerinin geliştirilmesinde kritik bir rol oynamakta olup, bu sistemlerin verimliliğini artırmak için malzeme seçiminden yapısal tasarıma kadar birçok faktörün dikkate alınmasını gerektirmektedir. Triboelektrik malzeme seçimi, malzeme yüzey modifikasyonu, kompozit malzemeler, fiber malzeme üretimi ve cihaz yapısal tasarımı olmak üzere tasarım ve geliştirme stratejileri sınıflandırılabilir.

2.2.4.1. Triboelektrik Sistemler İçin Malzeme Tasarımı

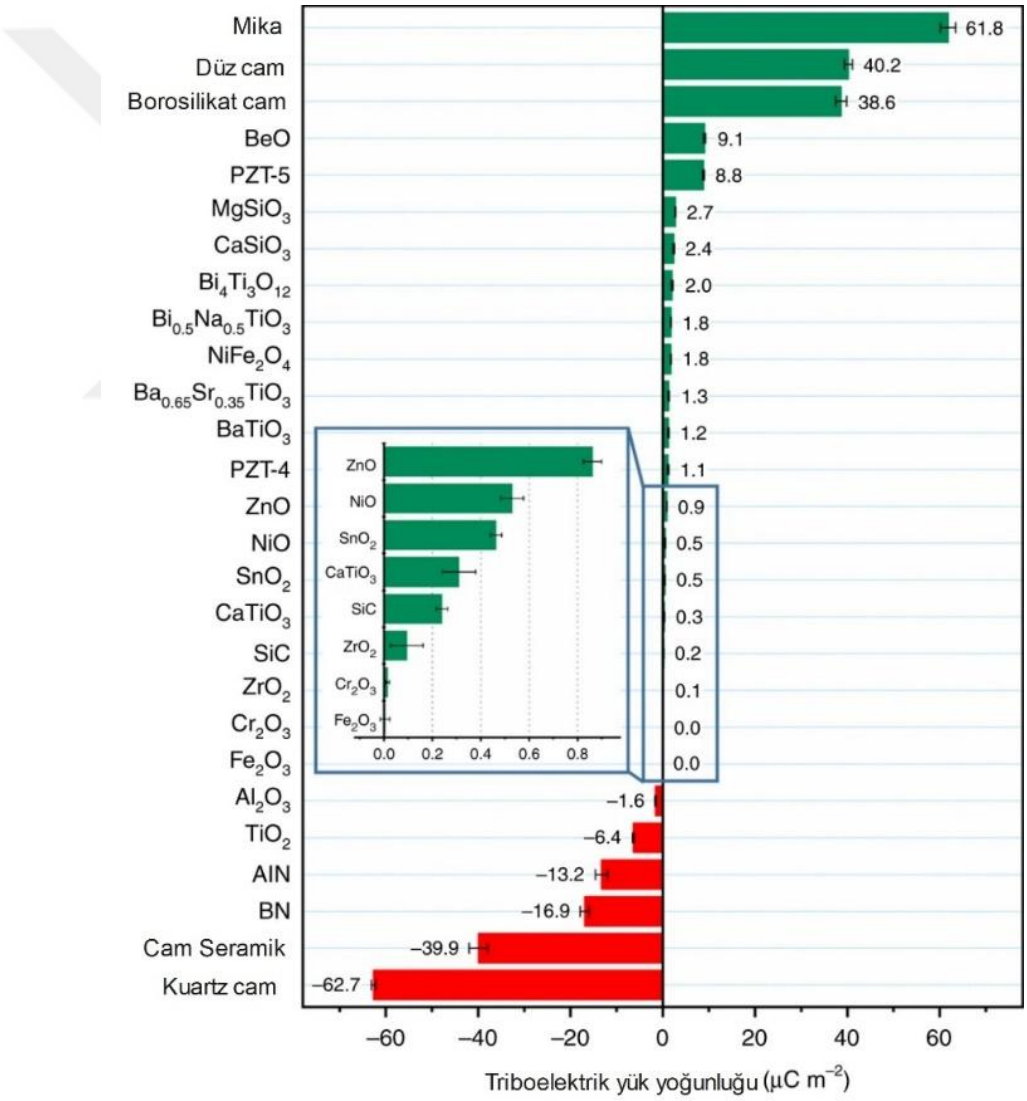
Triboelektrik malzeme seçimi ve optimizasyonu TENG performansı için son derece önemlidir. Bir TENG'nin çıkış performansı, triboelektrik malzemelerinin uygun seçimi ve optimizasyonu ile güçlü bir şekilde ilişkilidir.



Şekil 2.13: Zou ve diğerleri tarafından geliştiren triboelektrik malzeme serisi ve triboelektrik yük yoğunlukları [102].

Triboelektrik nanojeneratörlerde (TENG) çok farklı triboelektrik malzemeler kullanılabilir. Ancak, iki triboelektrik malzeme arasındaki elektron ilgisi farkından dolayı, triboelektrik malzemelerin tüm kombinasyonları optimum çıkış performansı sağlamayabilir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için Zou ve diğ. (2019) Şekil 2.13'de gösterildiği gibi, polimerlerin triboelektrik serisini tahmin edebilen bir çalışmayı yayınlamıştır [102].

Güçlü elektron kazanım kabiliyetleri nedeniyle, politetrafloroetilen (PTFE), PVDF, florlanmış etilen propilen (FEP) gibi flor içeren polimerler ile polietilen tereftalat (PET) ve polidimetilsiloksan (PDMS) gibi malzemeler, triboelektrik nanojeneratör sistemlerinde tribo-negatif katmanlar olarak kullanılabilir.



Şekil 2.14: İnorganik triboelektrik malzeme serisi ve triboelektrik yük yoğunlukları [103].

Naylon, ipek ve selüloz gibi güçlü elektron kaybı kapasitesine sahip malzemeler geleneksel olarak tribo-pozitif katmanlar olarak kullanılabilir. 2020'de Zou ve diğ. tarafından yayınlanan çalışmada inorganik malzemelerin triboelektrik yük yoğunlukları (Şekil 2.14) detaylı incelenmiştir [103].

Polimerler, birçok avantajları nedeniyle en çok tercih edilen triboelektrik malzemeler olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu avantajlar arasında farklı kimyasal yapıları, triboelektrik etkideki önemli bir polarite farkı ve kimyasal, mekanik, elektriksel kararlılıkları yatmaktadır. Poliamidler ve polietilen oksit en yaygın kullanılan ve pozitif yüklü triboelektrik malzemelerdir. Polietilen oksidin (PEO) poliamid-6'ya (PA6) göre daha kolay elektron kaybettiğini ve bunun sonucunda daha yüksek seviyede pozitif polariteye sahip olduğu bilinmektedir. Polarite farklılıklarının altında ise malzemenin *iş fonksiyonunu* değeri yatmaktadır. Triboelektrifikasyon temel tanımından da bilindiği üzere, iki farklı malzeme temas ettiğinde, elektronlar denge enerji durumuna ulaşana dek yüksek yüzey enerji durumuna sahip bir malzemeden daha düşük yüzey enerji durumuna sahip malzemeye doğru akarlar. Enerji durumları malzemelerin *iş fonksiyonları* ile ölçülebilir. Bu nedenle, iki malzeme temas ettiğinde daha düşük iş fonksiyonuna sahip malzeme elektron kaybederken, daha yüksek iş fonksiyonuna sahip malzeme elektron kazanır [104]. Dolayısıyla fonksiyon aralığı daha fazla yük transferi olup olmayacağını belirleyecek ve daha fazla yük transferi olduğunda triboelektrik nanojeneratör daha fazla güç üretecektir. Ding ve diğ.'nin 2019'da yayınladıkları çalışmada spin kaplama metodu ile elde edilen PEO ve PDMS filmden oluşan PEO/PDMS TENG'nin (2×2 cm^2), 970 V'luk çıkış voltajı, 85 mA m^{-2}'lik bir enerji yoğunluğu (Jsc) ve ≈40 W m^{-2}'lik bir tepe güç yoğunluğu ile dikkate değer sonuçlar elde ettikleri bildirilmiş, PA6/PDMS TENG'in ise 630 V, 30 mA m^{-2} ve ≈18 W m^{-2}'lik bir çıkış ürettiği görülmüştür. PEO'nun bu gelişmiş triboelektrik davranışı, ana zincirinde yer alan bol miktarda pozitif yüklü oksijen fonksiyonel grubuna ($-O^-$) ve PEO'nun PA6'ya kıyasla daha düşük iş fonksiyonuna atfedilebilir [105].

Polisakkaritler, proteinler ve poliesterler de dahil olmak üzere biyolojik olarak bozunabilir polimerler, elektron kaybetme yeteneklerini artıran ve pozitif yüklü olma özelliğine sahip olan hidroksil, amino ve ester grupları gibi bol miktarda işlevsel grup içermektedirler. Bu malzemelerin konumları triboelektrik serideki poliamide yakındırlar. Bununla birlikte, biyolojik olarak bozunabilen polimerler, çevre dostu olmaları nedeniyle büyük bir ilgi görmektedir. Tribo-negatif katmanlar söz konusu olduğunda, PTFE ve PVDF sıklıkla

elektronegatif flor (F) atomlarının bolluğu nedeniyle kullanılmaktadır. Andris ve diğ. (2023) daha yüksek yoğunlukta F atomu içeren FEP'in PTFE'den daha büyük bir elektron çekme yeteneği sergilediğini göstermişlerdir. Triboelektrik negatif polaritenin moleküldeki flor veya klor atomlarının yoğunluğunun artmasıyla artığı ve aşağıdaki dizilime göre sıralandığını (zayıftan güçlüye doğru negatif polarite) belirtmişlerdir. Polietilen <PVC <PVDF <PTFE <FEP [106].

Polimerin ana ve yan zincir kimyasal gruplarının elektron kazanma veya elektron çekme yeteneği ve bunların yoğunluğu, molekülün triboelektrik polaritesini belirler. Polieter, karboksilat, amin, hidroksil, amid ve ester grubu gibi kimyasal gruplara sahip polimerler pozitif polariteye sahip olma eğilimindeyken, doymamış bağlar, flor ve klor atomları içerenler genellikle negatif polarite gösterir.

TENG'lerin çıktı iyileştirme ile ilgili stratejilerinde, triboelektrik etkiye sahip biyopolimerler, triboelektrik katman görevi görebilir. Ancak biyopolimerlerin triboelektrik bir çift halinde birleştirilmesi yüksek çıkışlı TENG'ler üretmez. Bu yüzden biyopolimer malzeme seçimi polarite farkları dikkate alınarak yapılmalıdır. Triboelektrik yüklerin üretimi ve depolanmasını kapsayan dinamik davranış, TENG'lerin indüklenen çıkış yoğunluğu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [107].

2.2.4.2. Malzeme Yüzey Modifikasyonu

Malzeme yüzey modifikasyonun yöntemleri, farklı mekanizmalara dayalı olarak üç grup altında incelenebilir. Bunlar; fonksiyonel gruplar aşılama, yüzey topografyası değişiklikleri, fonksiyonel alt katmanların eklenmesidir. Bu modifikasyon yöntemlerinin her biri, malzemenin elektron kazanma veya kaybetme kabiliyetini arttırmanın yanı sıra malzemenin yüzey alanını da artırmayı amaçlamaktadır; bu da triboelektrik katmanlar arasındaki yük transfer miktarının artırmaya yardımcı olarak TENG'in çıkış performansını iyileştirir.

- ***Fonksiyonel grup aşılaması***

Fonksiyonel grup aşılaması, hassas ayarlanabilir triboelektrik özelliklere sahip yüksek performanslı TENG üretmek için basit ve etkili bir yöntemdir. Organik polimerik malzemelerin kimyasal potansiyeli doğrudan fonksiyonel gruplarıyla ilişkili olduğundan, yüzey potansiyeli, malzemenin kendisi ve temel özelliklerini değiştirmeden, yüzeye uygun fonksiyonel grupların yerleştirilmesiyle etkili bir şekilde kontrol edilebilir.

Li ve diğ. (2020) araştırmalarında triboelektrik polimerlerin kimyasal yapılarını ve fonksiyonel gruplarını doğrudan moleküler düzeyde ayarlamak için düşük enerjili helyum (He) iyon ışınlaması kullanan bir yüzey modifikasyon stratejisi tasarlamışlardır. He iyonu yüksek elektronegatifliği ve kararlılığı nedeniyle implantasyon iyonu olarak seçilmiştir. Bu yöntem, mikro ölçekte yüzey pürüzlülüğünde ve hedef polimerin mekanik esnekliğinde minimum değişikler yaparken, malzeme yüzeyinin elektriklenme performansını onlarca nanometre derinliğine kadar etkili bir şekilde artırdığı bildirilmiştir. 49 mm^2 temas alanına sahip, modifiye edilmiş PI ve bir FEP filmi kullanılarak oluşturulmuş TENG'de yüzey şarj yoğunluğu, normal çevre koşullarında 332 μC m^{-2}'ye ve 18 μW'lık maksimum tepe gücüne ulaştığı belirtilmiştir. He iyon ışınlanması C-N bağlarının kırılmasına ve hedef PI yüzeyinde aldehit (-CHO) ve amid (-NHCOR) gruplarının oluşmasına yol açmış, -NHCOR bağının ve benzen halkasının konjugasyon etkisi, daha fazla elektron üretmek için güçlü bir grup oluşturduğu görülmüştür [108].

- ***Yüzey Topografyası***

TENG'lerin performansı nano ve mikroskobik yüzey pürüzlülüğünden önemli ölçüde etkilenir. Yüzeyde çeşitli mikro ve nanoyapılar elde etmek için piramitler [109], nanoteller [110] ve nanoparçacıklar [111] gibi çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Bu yapılar, aşındırma veya termal biriktirme gibi standart mikrofabrikasyon süreçleriyle oluşturulabilir. Bu kapsamda elde edilen TENG'ler konusunda, çeşitli araştırmalar bildirilmiştir. Örneğin, Fan ve diğ. (2012) bir silikon kalıp kullanarak PDMS filmlerine çizgi, küp ve piramit dizileri ekleyerek farklı yüzey desenlerinin bir TENG'in performansı üzerindeki etkisini araştırmış, PDMS filmi, temas-ayırma modlu (CS) TENG oluşturmak için bir PET/ITO alt tabakasına tutturulmuştur [112].

Maksimum çıkış performansının, sırasıyla piramit dizisi, ardından küpler, çizgiler ve dizi olmayan TENG'den elde edildiğini göstermişlerdir. Sonuçlara göre dizi içermeyen TENG ile karşılaştırıldığında piramit yapılı TENG'in performansında yaklaşık 4 kat iyileşme olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, Jeong ve diğ. (2014) nano noktaların, nano ızgaraların ve nano ağ desenli silika yüzeylerin bir PTFE/silika TENG'in performansı üzerindeki etkisini incelemiştir [113]. Nano ağ desenli TENG'in güç çıkışının düz TENG'den 6,3 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. Lee ve diğ. (2015), termal buharlaştırma kullanılarak alüminyum nanopartiküller (AlNPs) ile kaplanmış üst tekstil ve spin kaplamalı PDMS ile kaplanmış alt tekstil olmak üzere tamamı tekstilden oluşan bir TENG tasarlamış, daha sonra PDMS yüzeyinde nanoteller

oluşturmak için reaktif iyon aşındırma makinesi kullanılarak aşındırılmıştır. Bu yaklaşımla, 20 Ω'luk bir harici yükte 336 W/m^2'lik çok yüksek bir anlık güç yoğunluğu elde edilmiştir [114].

- ***Fonksiyonel Katmanların Eklenmesi***

TENG'lerin yüzeyinde oluşan yükler atmosfere ve iç triboelektrik tabakaya yayılarak yük kaybına ve yüzey yük yoğunluğunun azalmasına neden olur. TENG'e fonksiyonel ara katmanın yerleştirilmesi çıkış performansını iyileştirmek için etkili bir strateji olarak kabul edilmektedir. 2016 yılında, triboelektrik katmana işlevsel bir ara katman ekleme konsepti, yük azalma süresini uzatmak ve indüklenen yükü artırmak için yeni bir yöntem olarak önerilmiştir. Ara katmanın TENG çıkış performansını artırmasının arka planında üç olası açıklama bulunmaktadır: 1) yükü depolamak için uzay yük bölgesini ve elektron yakalama yerlerini kullanarak bir elektron blokaj tabakası veya yük depolama tabakası oluşturması, 2) elektron blokaj tabakasının üstünde bir elektron iletim tabakası inşa etmek, triboelektrik tabakaya daha fazla yüzey elektronu aktarmak ve elektron difüzyonunu azaltmak, 3) polarizasyonu artırmak ve indüklenen yük sayısını artırmak için yüksek geçirgenliğe sahip malzemeler kullanılmasıdır. Yüzeye monokatmanlar, iyonlar ve/veya yeni maddeler eklemek de malzemenin işlevini, yüzey potansiyelini ve pürüzlülüğünü önemli ölçüde etkileyebilir, böylece malzemenin elektronegatifliğini ve pozitifliğini doğrudan değiştirebilir. Ma ve diğ. (2019), TENG'nin çıktı performansını 15 kattan fazla artıran, P(VDF-TrFE) biriktirilmiş Langmuir tek tabakasına dayalı bir yüzey modifikasyon yöntemi bildirmişlerdir. P(VDF-TrFE) floropolimerindeki C─F ve C─H bağlarının dipolar momentleri, karbon ana zincirine dik ve zincirin yönü boyunca zorlayıcı dipolar momentler oluşturur ve bu da Fermi seviyesinin önemli ölçüde aşağı doğru kaymasına neden olur. Bu nedenle, P(VDF-TrFE) Langmuir tek katmanlı polimeri ile modifiye edilen ITO yüzeyi daha negatif bir temas potansiyeli ve daha büyük bir iş fonksiyonu sergiler ve bu da daha önemli bir elektron çekme yeteneği olduğunu göstermektedir [115]. Zhao ve diğ. (2019) TENG tabanlı kendi kendine güç sağlayan bir dokunsal sensör tasarlamıştır. Yüzey desenli PDMS filmleri iki iletken iyon-jel elektrot arasına sıkıştırılarak ve daha sonra iki pürüzsüz PDMS filmi arasına kapatılarak son derece esnek kendi kendine güç sağlayan bir dokunsal sensör oluşturmuştur. PDMS ve iyon jellerine dayalı kendi kendine güç sağlayan sensörler mükemmel esneklik sergilediği bildirmiştir. (%125 çekme deformasyonu altında 170 kPa'lık bir stres değerine sahiptir) Şeffaf TENG sensörünün GF (V N^{-1}) değeri, orijinal sensör uzunluğunda, %10, %50 ve %80 gerinimlerde sırasıyla 0,39- 0,86- 1,76 ve 1,46 V N^{-1} olarak bulunmuştur [116].

2.2.4.3.Kompozit Malzemeler

TENG cihazların performanslarını ve uygulama potansiyellerini artırmanın bir diğer yöntemi, kompozit malzemelerin bu sistemlere entegrasyonudur. TENG cihazlarının çıktısını optimize etmek için, metalik parçacıklar, inorganik maddeler, organik moleküller ve nano dolgu maddeleri eklenebilir. Bu eklemeler, malzemenin elektron çekme kapasitesini ve mikro yapısını değiştirerek, bağıl geçirgenlik (ϵ_r), elektriksel iletkenlik ve triboelektrik yüzey yük yoğunluğu gibi temel parametrelerde değişikliklere yol açar. Bu değişiklikler sonucunda, tribo-pozitif ve tribo-negatif malzemelerin etkileşimi nedeniyle gelişmiş triboelektrik malzemelerin yük transfer kabiliyeti, aynı sürtünme koşulları altında önemli ölçüde iyileşir. Sonuç olarak, TENG cihazlarının çıkış performansında belirgin bir artışa neden olur.

He ve diğ. (2020), bir TENG cihazının tribo-pozitif malzemesi olarak Ag ve Au nanopartikülleri içeren gözenekli bir hibrit metalik kriyojel filmi üretmiş, diğer triboelektrik tabaka olarak PDMS kullanarak (1×2 cm^2 boyutunda), 162,26 V'luk saf kriyojel film tabanlı TENG'den çok daha yüksek olan 262,14 V'luk bir çıkış voltajı ürettiğini bildirmişlerdir. Hibrit kriyojelde katılan nanopartiküllerin gözenekli ve pürüzlü yapı etkileşimi, tribo-pozitif malzemenin performansının artırılmasına katkıda bulunduğunu, tribo-negatif tabaka ile temas halindeyken dış kuvvet uygulandığında sıkışmasına olanak tanıdığı ve bu nedenle, iki katman arasındaki toplam temas alanı arttığını belirtmişlerdir. Metal nanopartiküllerin, yüzey yük yoğunluğunu iyileştirmek için temas yüzeyi boyunca elektron alışverişinde bulunabildiği ve bununda çıktı performansını artırdığı bildirilmiştir [117].

Tribo-pozitif tabakanın performansını artırmaya yönelik bir diğer çalışma Lee ve diğ. (2021) yapmış olduğu çalışmadır. Kütlece %0,93 Ga katkılanmış çinko oksit (ZnO) filminin çıkış voltajı ve akımı sırasıyla 16 ve 13 kat olacak şekilde önemli ölçüde artırılmıştır. TENG'lerin geliştirilmiş performansı, Ga katkılanmasıyla yüzeyde artan serbest taşıyıcıların ve ZnO'nun Fermi seviyesinin yukarı kaydırılmasıyla iş fonksiyonu farkının artmasının sinerjik etkilerine atfedilir [118].

Benzer şekilde, tribo-negatif malzemelere de inorganik nanopartiküller, 2 boyutlu malzemeler ve organik bileşikler katkılanabilir. Yang ve diğ. (2021), PDMS triboelektrik katmanını grafen kuantum noktaları (GQD'ler) ile modifiye ederek polimer esaslı bir hibrit piezoelektrik- triboelektrik nanojeneratör tasarlamışlar, PDMS matrisindeki katkılı iletken

GQD'lerin mükemmel dağılım sergilediği ve şeffaflığı önemli ölçüde etkilemediği bildirilmiştir. GQD parçacıkları PDMS filminin geçirgenliğini önemli ölçüde artırırken dielektrik kaybı belirli bir dereceye kadar azaltır. Bunun sonucunda, temas sürtünmesi sırasında yüzeyde daha fazla polarize tribo-yük üretir. Ayrıca, GQD parçacıkları PDMS alt tabakasının içinde çok sayıda mikro kapasitör oluşturur ve bu da PDMS dielektrik filminin etkin kalınlığını azaltır. Sonuç olarak, triboelektrik cihazın çıkış voltajı %102'lık bir artışla 105 V'a yükselir ve bu da PDMS'deki GQD modifikasyonunun triboelektrik çıktıyı etkili bir şekilde iyileştirdiğini göstermektedir [118].

Grafen, molibden disülfür (MoS_2), ve Mxene gibi 2D malzemeler de mükemmel yük tutma kabiliyetleri nedeniyle TENG için triboelektrik katmanlar olarak kullanılmaktadır [119]. Guo ve diğ. (2017) 3,13 W m^{-2}'lik etkileyici bir güç yoğunluğu sağlayan esnek bir GO filmi kullanılarak üretilen tek elektrotlu bir TENG geliştirmiştir.

Harici yükleme devresinde, elektronların akışı, harici uyarıcı ile GO filmi arasındaki temas ve ayırma ile gerçekleştirmiş, ortam hareketlerinden enerji toplamanın yanı sıra, cihaz 388 μA/MPa hassasiyetle dinamik kuvvetlere karşı mükemmel bir tepki gösterdiği TENG'nin triboelektrik yük yoğunluğunun 50 μC m^{-2} olduğu görülmüştür.

Wu ve diğ. (2017) yük transferini kolaylaştırmak için, poliimid (PI) katmanına gömülü indirgenmiş grafen oksit (rGO) tabakalarını tribo-negatif katman olarak kullanmışlardır. Bu yaklaşım, rGO'nun sürtünme ile oluşan elektronların etkili bir şekilde yakalayabilme yeteneğinden faydalanarak, elektron yakalama noktaları oluşturmayı hedeflemektedir. Bu hibrit katman, elektronlar ve tribo-pozitif yükler arasındaki rekombinasyonu bastırarak daha yüksek yoğunlukta triboelektrik elektronlar ve voltaj çıkışı elde etmiş. PI-rGO katmanına sahip CS-TENG'in maksimum güç yoğunluğu, PI-rGO katmanı bulunmayan TENG'in 30 katı büyüklüğünde, 6.3Wm^{-2}'lik güce ulaştığı bildirilmiştir [120].

2.2.4.4. Yapısal Tasarım

Triboelektrik nanojeneratörlerde yapısal tasarım, özellikle kendi kendine güç sağlayan sistemlerde performans ve uyarlanabilirlik açısından büyük önem taşımaktadır. Temel cihaz yapısına işlevsel katmanlar ekleyerek çok tabakalı yapı tasarımları, tekstil ve fiber tabanlı malzemeler TENG'lerin genel performansını geliştirmede önemli ölçüde rol oynar.

Cui ve diğ. (2018) pozitif sürtünme tabakası için üç katmanlı kompozit yapı (TLCS) tasarlamışlardır. TLCS, en dıştan aşağıya doğru yük toplama alt katmanı (CCL), yük taşıma alt katmanı (CTL) ve yük depolama ve bariyer alt katmanının (CSBL) istiflenmesiyle oluşturulmuştur. CTL, PS veya PVA katmanına düşük oranda karbon nanotüp (CNT) eklenerek oluşturulmuş, bu alt katmanların birleşik etkisi, triboelektrik yükler ile triboelektrik katmanın yüzeyi arasındaki mesafeyi etkili bir şekilde artıran bir taşıma kanalı oluşturmuştur. Çok katmanlı kompozit yapı kullanmak, TENG'in tribo-pozitif katmanı için yük yoğunluğunu 3,7 kat arttırmıştır. Bu çok katmanlı kompozit yapı, tribo-pozitif ve tribo-negatif katmanların aynı anda uygulanması durumunda, yük yoğunluğunun 16,5 kat artış gösterdiği belirtilmiştir [121]

Han ve diğ. (2015) bir tampon katman olarak hekzagonal bor nitrür (h-BN) nano tabakalarını kullanarak, grafen üzerine yüksek yük depolama kapasitesine sahip olan Al_2O_3 dielektrik malzemesini biriktirmişlerdir. Al_2O_3/h-BN/grafen çok katmanlı yapısının TENG formuna getirilmesiyle, 1 kg'lik dikey sıkıştırma kuvveti altında 1,2 V'luk bir çıkış voltajı ve 150 nA cm^{-2}'lik bir çıkış akımı yoğunluğu ile sonuçlandığı bildirilmiştir [122].

İşlevsel ara katmanların dahil edilmesinin yanı sıra paralel yerleştirme, çift sarmal, iç düzlem-paralel kapasitör yapıları gibi çeşitli kompozit tabanlı ve yenilikçi yapılandırılmış cihazlar da geliştirilmiştir.

2.2.4.5. Elektro eğirme (Elektrospin) Yöntemi

Elyaf tabanlı malzemeler esneklikleri, hafiflikleri, yüksek kuvvet hassasiyetleri, giysilere ve cilde yerleştirilebilir özellikleri nedeniyle son yıllarda birçok araştırmacı tarafından gelişmiş TENG'lerin ve sensörlerin üretimi için tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, giyilebilir sensörlerin iletken elyaflar aracılığıyla üretilmesi hem esneklik hem de cihazların yüksek performansını sağlamak için kolay ve düşük maliyetli bir yaklaşımdır. İletken elyaflar, eğirme, yüzey modifikasyonu ve esas olarak aktif malzemelerin elyaflara karıştırılması ve mevcut iletken olmayan elyafların modifiye edilmesi gibi yapısal dönüşümler yoluyla geliştirilebilir.

Elektro eğirme, doğal ve sentetik polimer liflerin veya lifli membranların seri üretimi için geliştirilmiş bir teknolojidir. Elektrostatik kuvvet kullanılarak polimer filamentlerin üretimine yönelik kurulumu tanımlayan ilk patentin 1934 yılında yayınlanmasından bu yana, bu teknik, diğer elyaf eğirme teknikleriyle elde edilmesi zor olan mikrometre- nanometre aralığında çeşitli polimerik elyafların sürekli olarak üretilebilmesi nedeniyle büyük ilgi

görmüştür [123]. Elektrospin işlemi, bir DC yüksek akım güç kaynağı, eğirme nozulu olarak bir iğne ve nanofiberlerin toplanması için elektriksel olarak topraklanmış bir toplayıcı olmak üzere üç bölüme ayrılır [123].

Elektrospin işlemini başlatmak için, iğnedeki polimer çözelti damlacığına yüksek bir voltaj uygulanır ve elektrostatik kuvvetlerin varlığı nedeniyle koni şekline (Taylor konisi) dönüşür. Bu güçlü elektrostatik kuvvetler elektrospin işleminin başlamasından sorumludur. İşlem başlatıldığında, damlacık üzerinde güçlü elektrostatik kuvvetler üretmek için voltaj kademeli olarak artırılır, bu sayede iğne ucundaki polimer çözeltisi damlacığı elektrostatik kuvvet dengesini korumak için boyutunu değiştirir. Akım artıkça, damla yüzeyindeki yüklerin itilmesi nedeniyle kayma gerilmesi oluşur. Bu itici kuvvetler polimer çözeltisinin yüzey gerilimine zıt yöndedir ve Taylor konisinin oluşumundan sorumludur. Uygulanan voltaj kritik voltaja ulaştığında itici kuvvetler polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yener. Son aşamada, çözelti damlasından gelen kararsız yüklü bir jet, Taylor konisi ile toplayıcı arasında yayılır, bu da çözücünün buharlaşması için zaman kazandırır ve sadece saf polimer topraklanmış olan toplayıcıda toplanır. Toplayıcıda nano boyutta fiber yapılar elde edilmiş olur.

Elektrospin prosesi, prosesin gerçekleştirildiği çevre koşulları (sıcaklık, nem vb.) proses parametreleri (uygulanan voltaj, şırınganın akış hızı vb.) ve çözeltinin bileşimi (vizkozite, çözücülerin kaynama noktası vb.) gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [123]. Bununla birlikte, toplayıcı türü nanofiberlerin birikmesi esnasındaki yöneliminde belirleyici rol oynamaktadır. Düz plaka toplayıcı, döner toplayıcı ve/veya paralel plaka toprak elektrot nanofiber yapıların rastgele yönlendirilmiş ya da hizalamış nanofiber olarak üretimi belirler.

Üretilen polimerik lifler ve matlar, yüksek yüzey-hacim oranı, ayarlanabilir gözeneklilik, yüzey işlevselliği açısından esneklik ve gelişmiş mekanik performans gibi birçok özelliğe sahiptir. Bu nedenle, bu tür teknolojilerin TENG cihazlarının dielektrik katmanlarının üretiminde kullanılması, etkili yüzey temas alanını artırma açısından mantıklı bir yaklaşımdır. Bu üstün özelliklerden dolayı elektrospin nanofiberler optik sensörler, kimyasal sensörler, filtrasyon, pil/yakıt hücresi elektrotları, biyolojik iskeleler vb. gibi çeşitli uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır [124].

Kim ve diğ. (2016), geniş yüzey alanı nedeniyle yüksek voltaj üreten poliimid ve ipek fibroin (SF) nanofiberlerinden oluşan biyo tabanlı TENG'i geliştirmişlerdir [125]. SF film

elektrospin kullanılarak hazırlanmış, hem yüzey-hacim oranının hem de malzemenin yüzey pürüzlülüğünün çözeltiden döküm filme kıyasla artan bir nanofiber ağ yapısına sahip olduğu belirtilmiştir. TENG çıkışı, optimum performans elde etmek için farklı giriş koşulları altında ayarlanabilir ve ipek nanofiber, döküm ipekten 1,5 kat daha yüksek bir çıkış voltajına sahip olduğu bildirilmiştir.

Tablo 2.2'de nanofiber esaslı TENG uygulamalarına yönelik örnek çalışmaların yapısı ve performansına ilişkin bilgiler sunulmuştur. Termoplastik poliüretan (TPU), moleküler yapısı ve esnek zincir segmentleri sayesinde nanofiber tabanlı sensör ve enerji uygulamalarında sıklıkla kullanılan polimerdir.

Jiang ve diğ. (2020), TPU kullanarak, gümüş nanotelleri (AgNW) TPU nanofiber ağı üzerine düzgün bir şekilde biriktirildiği gerilebilir bir triboelektrik nanojeneratör (TENG) üretmek için eş zamanlı olarak elektrospin ve elektrospreyleme tekniklerini uygulamışlardır. SI-TENG, yaklaşık % 800 uzama ve ultra ince bir kalınlığa (≈ 89 μm) sahiptir ve insan derisi ile temasını engellemeden konformal bir şekilde deriye bağlanma yeteneğine sahip olduğu bildirilmiştir [126]. Ayrıca, triboelektrifikasyon etkisine dayanarak, 2 × 2 cm^2 temas alanına ve 8 N uygulanan kuvvete sahip SI-TENG'in açık devre voltajı, kısa devre akımı ve güç yoğunluğu sırasıyla 95 V, 0,3 μA ve 6 mW m^{-2}'ye ulaşabildiği bildirilmiştir.

Tablo 2.2: Polimerik nanofiberler yapılı TENG'lerin, performansı ve uygulamaları

Elektroaktif Malzeme	Çalışma Modu	Yapı Tasarımı	Çıkış Voltajı	Çıkış Akımı	Güç Yoğunluğu	Uygulama Alanı	Ref.
Jelatin	PENG	Saf Film	1,8 V	0,45μA cm^{-2}	19,2 μW cm^{-2}	Fiziksel sensör	127
Tpu/Au/ PVDF	TENG	Film	254 V	86 μA	--	Hareket sensörü	128
CA/PVA/ PVDF	TENG	Çoklu-tabaka	26 V	0,19 μA	79,4 mW cm^{-2}	Elektronik deri	129
SEBS/PVDF-HFP/Sio2/Ag NWs/LM	TENG	Çoklu-tabaka	114,5V	10 μA	445 mW cm^{-2}	Enerji Hasadı	130
PU/PVDF/ PU	TENG	Çoklu-tabaka	70,9 V	-	-	Mekano-akusitk sensör	131

Elektrospin yöntemi ile esnek, gerilebilir, nefes alabilir ve iletken lifler üretilebildiğinden enerji toplama cihazlarının yanı sıra giyilebilir mekanik sensör çalışmalarında da kullanılmıştır. Yu ve diğ. (2016) parmak bükme hareketini algılama için elektrospin ile üretilen PVDF nanofiberlere (NF) '*in situ'* kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanarak polianilin (PANI) ile kapladıktan sonra, PDMS ile kapsülleme işlemi yapmıştır. Farklı gerinim algılama yetenekleri gösteren farklı konfigürasyonlardaki PVDF NF'leri toplamak için özel desenli toplayıcılar kullanılmıştır. Güvenilir ve tekrarlanabilir sensör performansı için fiber yönelimin vurgulanması ile birlikte sensörlerin iyi bir esnekliğe (>%100 uzama) ve düşük doğrusal gösterge faktörüne (GF, (<10)) sahip olduğu bildirilmiştir [132]. Giyilebilir nanofiber tabanlı mekanik sensörlerin karşılaştırılması Tablo 2.3'te sensör türü, üretim metodu, malzeme, hassasiyet ve doğrusal bölge gibi temel özellikleri ile sunulmuştur. Özetle, işlevsel tabakaların kullanıldığı, kumaş/tekstil ve nanofiber tabanlı TENG ve mekanik sensörler geniş malzeme yelpazesi ve farklı yapısal tasarımları ile giyilebilir sensör teknolojileri için önemli bir potansiyel sunmaktadır. Bu tür malzemeler, enerji toplama verimliliğini artırarak, kullanıcı konforunu ve cihazların işlevselliğini geliştirme imkânı sağlamaktadır. Yeni malzemeler ve yenilikçi tasarımlar, algılama, enerji hasadı, tepki verme ve tıbbi işlevler gibi çoklu fonksiyonlara sahip cihazların gelişiminde önemli bir adımdır. Bu durum, çok işlevli

entegrasyonun gerçekleştirilmesine imkân tanıyarak, giyilebilir elektronik ve akıllı tekstillerin gelişimini daha ileri bir aşamaya taşıma potansiyeline sahiptir.

Tablo 2.3: Giyilebilir nanofiber esaslı mekanik sensörler

Sensör Türü	Üretim Metodu	Malzeme	Hassasiyet/GF	Doğrusal Bölge	Ref.
Piezoelektrik-basınç	Tek nozullu elektrospin	PVDF	0,024 $V.kPa^{-1}$	36,4-102,6 kPa	133
Piezoelektrik-basınç	Tek nozullu elektrospin/hidro-termal büyütme	Çinko oksit nanotabakaları/ PVDF-HFP	1,90 $V.kPa^{-1}$	0,02-0,5 N	134
Piezorezistif-gerinim	Tek nozullu elektrospin/kimyasal oksidatif polimerizasyon	PDMS/PAN/TPU	6,725 (0-120%)	% 0-160	135
Piezorezistif-gerinim	Tek nozullu elektrospin /Ultrasonikasyon	CNTs/Polidopamin/ SEBS	3717 (530%)	% 0-530	136
Kapasitif-basınç	Çok iğneli elektrospin	PI (Polimid)	2,204 kPa^{-1}	0-1388 kPa	137
Kapasitif-basınç	Eş eksenli elektrospin	PDMS iyon jel/PVDF-HFP	0,430 k Pa^{-1}	0,01-1,50 kPa	138

2.3. GİYİLEBİLİR SENSÖRLERİN UYGULAMALARI

Kendi kendine güç sağlayan giyilebilir sensörler, son dönemde artan talebe yanıt vermek amacıyla yoğun bir şekilde araştırılmakta ve hızlı bir ilerleme kaydedilmektedir. Bu sensörler, üstün performansları sayesinde günlük sağlık takibi, biyometrik güvenlik sistemleri, yumuşak robotik uygulamalar, elektronik deri ve akıllı dokunsal sensörler gibi gelecekteki potansiyel uygulamalar için umut verici adaylar olarak değerlendirilmektedir. Gelişen teknolojilerle birlikte, bu sensörlerin entegrasyonu ve işlevselliği, kullanıcıların sağlık izleme ve veri toplama süreçlerini daha etkili hale getirmektedir.

2.3.1.Sağlık İzleme

Giyilebilir cihazlar ve sağlık izleme uygulamaları ile, hastaların kendilerini izleme ve sağlık hizmetlerine erişim şekillerini değiştirmektedir. Giyilebilir cihazlar soyulup yapıştırılabilen portatif formlarıyla kalp nabzı ve yürüyüş analizi gibi çeşitli insan fizyolojik aktivitelerinin sürekli izlenmesi için kullanılabilir. Cihazlar uzaktan izleme yetenekleri sağlayabilir ve özellikle bir pandemi durumunda, sağlık çalışanının izleme sırasında bir hastayla bireysel olarak etkileşime girmesine gerek kalmayabilir.

Solunum İzleme: Hastalık teşhisi veya solunum izlenme için birçok elektronik deri (e-deri) sensörü geliştirilmiştir. Zeng ve diğ. (2019) zımpara kâğıdı kalıplı çok tabakalı mikro yapılı polidimetilsiloksan (PDMS) ve indirgenmiş grafen oksit filmi birleştirilerek, ultra geniş bir basınç aralığında yüksek hassasiyete sahip, uygun maliyetli, esnek bir basınç sensörü geliştirmiştir. Zeng grubunun geliştirdiği e-deri hava akışı yoluyla solunumu tespit etmek için burun deliklerinin altında test edilmiş ve zayıf bir nefes (daha az yoğun ve daha sık) ile derin bir nefes (daha yavaş ancak daha yoğun) arasındaki desen farklılıklarını ayırt edebildiği görülmüştür [139]. Bir başka çalışmada, Wang ve diğ. (2016), göğüs üzerine yerleştirildiğinde kas hareketlerini izlemek için solunumu algılayabilen, alüminyumla kaplanmış bir PET alt tabakası ve PTFE film ile temasa dayalı bir yapıya sahip triboelektrik sensör geliştirmiştir. Dinlenme sırasında, egzersiz sırasında ve egzersizden sonra solunumu takip edebildiklerini belirtmişlerdir [140].

Kas Hareketleri: Kas hareketlerinin izlenmesi, konuşma tanıma [141], konuşma terapisi veya hatta Parkinson hastalığı [142] veya uyku bozuklukları gibi hastalıkların tespiti gibi çeşitli durumlarda çok faydalı olabilir ve e-deri sensörleri aracılığıyla başarıyla gerçekleştirilebilir**.**

Mandal ve diğ. (2017), elektrospin işlemi ile, poli(L-laktik asit) nanofiberlerden oluşan bir membrana dayalı bir piezoelektrik sensör geliştirmişler, e- e-deri olarak kullanılabilen sensör, bileğe takıldığında bükülmeleri algılayabilme yeteneğine sahiptir, bu özellik spor sırasında hareket izleme için oldukça faydalı olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, e-deri boğaza yerleştirilmesi durumunda, yemek borusunun hareketini izlemek ve içme ile yutma arasında ayrım yapmak mümkün hale gelmektedir. Bu uygulama, ses tellerinin titreşimini algılayarak konuşma sürecini de desteklediği rapor edilmiştir [143].

Yürüme ve Koşu Takibi: Zhang ve diğ. (2017) PET üzerinde ITO elektrotları ile CNT'lerle kaplanmış bir PDMS esaslı sensör hazırlamışlardır [144]. Büyük bir doğrusal aralıkta (15 kPa'ya kadar) 0,03 kPa^{-1} hassasiyete sahip olan bu sensör, yürümeyi ve koşmayı izlemek için bacağın arkasına takılmış, yürüme ve koşma esnasında oluşan bacak kaslarındaki farklı davranışların sensör tarafından başarıyla yakalandığı bildirilmiştir.

Fonksiyonel Protezler ve Robotik: Yu ve diğ. (2017) Robotik ellerin giyilebilir basınç, gerginlik ve sıcaklık sensörleriyle entegre edilmesiyle duyusal işlevlere sahip protez eller geliştirmiştir. P3HT nano fibril ve PDMS'ten oluşan esnek yarı iletken kompozit, deformasyon kaynaklı direnç değişimi yoluyla basınç ve gerinim algılama için aktif algılama malzemeleri olarak kullanılmıştır. Ek olarak, yarı iletken malzemenin içsel negatif sıcaklık katsayısı özellikleri, direnç sıcaklıkla azaldığından sıcaklığın algılanmasını sağlar. Parmak hareketini izlemek için gerinim sensörü dizileri parmak eklemlerine takılmıştır. Ayrıca parmak hareketlerinden kaynaklanan birleşik sinyalleri önlenmek amacıyla, robotik ellerin parmak boğumlarına basınç ve sıcaklık sensör dizileri yerleştirildiği rapor edilmiştir.

2.3.2. İnsan- Makine Arayüzleri (HMI)

TENG'ler ayrıca IoT'lerde sensör olarak da kullanılabilir. Pu ve diğ. (2017) mekanosensasyonel iletişim sistemleri için kendi kendine güç sağlayan göz hareketiyle tetiklenen bir sensör geliştirmiştir. TENG esaslı sensörde, triboelektrifikasyon katmanları olarak lateks ve FEP içeren bir temas ayırma yapısı kullanılmıştır. Kendi kendine güç sağlayan sensör bir çift camın çerçevesine yerleştirilmiş, göz kırpıldığında doğal lateks FEP ile temas edecek ve ≤750 mV'luk bir voltaj sinyali üretecektir. Kendi kendine güç sağlayan göz hareket sensörü, mikro programlanmış kontrol ünitesi ile entegre edilerek masa lambaları, elektrikli vantilatörler, ziller vb. gibi birçok cihazı kontrol etmek için kullanılabilir. Tablo 2.4'te farklı transdüksiyon mekanizmaları ile çalışan giyilebilir sensörlere, kendi kendine güç sağlayan ve elektronik deri olarak kullanılabilen cihazlara ait çalışmalara yer verilmiştir.

Tablo 2.4: Farklı transdüksiyon mekanizmaları ile çalışan giyilebilir sensör, kendi kendine güç sağlayan ve elektronik deri olarak kullanılabilen cihazların performans karşılaştırması

Malzemeler	Mekanizma	Hassasiyet& Performans	Çalışma Aralığı	Stabilite& Tepki Süresi	Uygulama	Ref.
Grafen, Naylon, PDMS	Kapasitif	0.33 kPa^{-1}	< 1 kPa	>1000 çevrim < 20 ms	Esnek dokunsal cihazlar, sağlık izleme hareket	145
Poliakrilamid (Pam)/Aljinat hidrojel	Kapasitif	3.19 kPa^{-1}	0.025-20 kPa	>1400 çevrim < 220 ms	Hareket izleme, HMI, yumuşak robotik	146
PDMS iyon jel/PVDF-HFP fiber	Kapasitif	0.43 kPa^{-1}	100-700 kPa	---	Kalp atış hızı monitörü, dokunma sensörü	147
AgNWs, rGO	Piezorezistif	5.8 kPa^{-1}	< 5 kPa	>10000 çevrim 29.5 ms	Nabız dalgası dedektör, akıllı giyilebilir sensör	148
PET, sıvı metal(eGaIn)	Piezorezistif	(2-20) $x10^{-3}$ kPa^{-1}	2-400 kPa	500 çevrim	Dokunma sensörü	149
***β*-Glycine, Kitosan**	Piezoelektrik	2.82 ± 0.20 mV kPa^{-1}	5-60 kPa	>9000 çevrim < 100 ms	Giyilebilir biyomedikal sensör	150
PVDF/ZnO nanofiber	Piezoelektrik	4.4 mV, 0,33V kPa^{-1}	1-30 kPa	5000 çevrim 76 ms	HMI, fiziksel sinyal izleme, jest algılama	151

Tablo 2.4: Farklı transdüksiyon mekanizmaları ile çalışan giyilebilir sensör, kendi kendine güç sağlayan ve elektronik cilt olarak kullanılabilen cihazların performans karşılaştırması (devamı)

Malzemeler	Mekanizma	Hassasiyet& Performans	Çalışma Aralığı	Stabilite& Tepki Süresi	Uygulama	Ref.
AgNW, Silikon	Triboelektrik	34 m V Pa^{-1}	< 1,7 kPa	>5800 çevrim < 90 ms	Dokunsal hareket algılama, HMI, yumuşak robotik	152
Siloksan-PVDF	Triboelektrik	12.062 V kPa^{-1}	0-25 kPa	60000 çevrim	Kendi kendine güç sağlama, akıllı dokunma platformu	153
Grafen, poli(etilen naftalat)	Triboelektrik	0.04-1,63 kPa^{-1}	< 100 kPa	10000 çevrim < 3 ms	Yumuşak robotik, protez, HMI	154
PDMS, ITO, poliester, PET	Triboelektrik	2.82 ±0,18 V MPa^{-1}	0,3-612,5 kPa	40 ms	Dokunma sensörü, yapay deri, giyilebilir elektronik	155
Poli(3-hekziltiofen)/PVDF-HFP nanofiber	Triboelektrik	78 V	5-40 N	20000 çevrim	Kendi kendine güç sağlama, dokunma sensörü	156
PVDF-Nafion	Piezoiyonik/	51,50 mV kPa^{-1}	1-35 N	9/11 ms	Enerji hasadı, fizyolojik sinyal izleme ve titreşim tespiti	157
Au nanofiber/Kitosan	Triboelektrik	0,012 k Pa^{-1}	0-70 kPa	70 ms	Enerji Hasadı, E-deri	158

3.YÖNTEM

3.1.KİMYASAL MALZEMELER VE CİHAZLAR

3.1.1.Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Kimyasal Malzeme Listesi

Kimyasal Malzeme Adı	Firma	Özellikler
Grafit	Sigma-Aldrich	% 99 karbon , -325 mesh parçacık boyutu
Sülfirik asit	Merck	≥%95-97 saflık
Ortofosforik asit	Isolab	≥ %85 saflık
Potasyum permanganat	Tekkim	M_A=158,03 g/mol
Hidrojen peroksit	Sigma-Aldrich	≥ %34,5-36.5
Hidroklorik asit	Merck	≥ %37 saflık
Karbon nanotüp	Nanografi	> % 92 saflık; ortalama çap = 35 nm, ortalama uzunluk = 20 μm
Potasyum nitrat	Sigma-Aldrich	M_A= 101,10 g/mol
Termoplastik Poliüretan	Covestro Desmopan 3380A	d=1,16 g/cm^3, 80 Shore A

Tablo 3.1: Kimyasal Malzeme Listesi (devam).

Poliviniliden florür (PVDF)	Sigma Aldrich (347078)	M_A= 530000 g/mol
Poli (viniliden florür-ko-hekzafloropropilen) (PVDF-HFP)	Sigma Aldrich (427160)	M_A= 400000 g/mol
İyonik sıvı (1-Etil-3-metilimidazolium klorür) [EMIM][Cl]	Sigma Aldrich (272841)	M_A=146.2 g/mol, % 98 saflık
Kitosan	Sigma Aldrich	M_A= 50000 190000 Da
Üre	Alfa Chemical	M_A= 60,05 g/mol
Asetik asit	Isolab	% 0,1 (v/v) suda
Tetrahidrofuran (THF)	Merck	≥ % 99,8 saflık
N-Metil-Pirolidone (NMP)	Merck	≥ % 99,5 saflık
Dimetil formamid (DMF)	Isolab	≥ % 99 saflık
Aseton	Isolab	≥ % 99,5 saflık

3.1.2.Kullanılan cihazlar

Tez çalışmasında, nanomalzeme ve kompozit filmlerin üretim süreçlerinde aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır.

Ultrasonik prob tipi homojenizatör: Çözelti ortamında nano boyuttaki malzemelerin homojen bir şekilde dağılması amacıyla yüksek frekanslı ultrasonik dalgalar üreten Bandelin Hd 4100 UW 100 homojenizatör kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: Çözeltilerin sabit hız ve sıcaklıkta homojen karıştırma işlemi için MS-33MH multi position 120V, 60Hz manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Ultrasonik su banyosu: Partiküllerin daha iyi dağılması, çözelti içerisinde homojen dağılım ve belirlenen sıcaklıkta etkili karıştırma için Lab Companion UCP-20 500W, 230 V kullanılmıştır.

Santrifüj: Nanomalzeme üretiminde istenmeyen kalıntıların uzaklaştırılması ve malzemenin saflaştırılması için Himac Cs-Fnx Series santrifüj ile yıkama işlemleri uygulanmıştır.

Atmosfer Kontrollü Isıl İşlem Fırını: Azot katkılı grafenin üretimi için kimyasal olarak katkılanma işleminde sonra, malzemenin indirgenmesi ve azot atomlarının grafen kafesine etkin bir şekilde entegrasyonu için Protherm PLF 120/45 ısıl işlem fırını kullanılmıştır.

Elektroeğirme (Elektrospin) Cihazı: Termoplastik poliüretan çözeltilerinden nanofiber üretimi için Optosense marka elektrospin cihazı kullanılmıştır. Uygulanan gerilim, iğne-toplayıcı mesafesi ve çözelti akış hızı optimize edilerek homojen ve sürekli nanofiber matlar elde edilmiştir.

Tez çalışmasında, üretilen nanomalzeme ve kompozit filmlerin yapısal ve kimyasal özelliklerini, geliştirilen sensör/nanojeneratör cihazlarının ise elektromekanik performanslarını belirlemek amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemleri ve cihazları kullanılmıştır.

Fourier transform infrared spektroskopi (FT-IR): Perkin Elmer Spektrum marka FT-IR cihazı numunelerin yüzey fonksiyonel gruplarını ve kimyasal bağ yapılarını analiz etmek amacıyla kullanılmıştır. Ölçümler 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: Perkin Elmer Spektrum FT-IR cihazı

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM): Nanomalzemelerin yapısal ve morfolojik özelliklerini incelemek için Hitachi HT7700 TEM cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 120 kV hızlandırıcı voltaj altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: HITACHI HT7700 TEM cihazı

Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM): Philips-FEI XL30, ESEM-FEG cihazı kullanılarak numunelerin yüzey morfolojisi ve partikül boyutu dağılımı incelenmiştir. Görüntüler yüksek çözünürlükte alan emisyon kaynağı kullanılarak yapılmıştır. Film numunelerinin görüntülemeden önce altın ile kaplanmıştır.



Şekil 3.3: Philips-FEI XL30, ESEM-FEG SEM cihazı

X-ışınımı difraktometresi (XRD): Malvern, Pananalytical X-Pert MRD diffraktometresi kullanılarak malzemelerin kristal yapısı ve faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $2\theta=2^0$ - 80^0 aralığında, Cu Kα (λ=1,5406 Å) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.4: Malvern, Pananalytical X-Pert MRD diffraktometresi cihazı

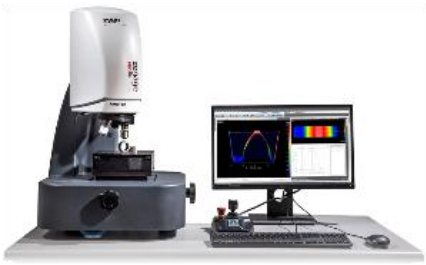
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM): Numunelerin yüzey topografyası, pürüzlülüğü ve morfolojisi yüksek çözünürlükte NT-MDT/Ntegra Solaris marka AFM cihazı ile görüntülenmiştir.

Kelvin prob kuvvet mikroskobu (KFPM) NT-MDT/Ntegra Solaris: Numunelerin yüzey potansiyel haritalarını elde etmek amacıyla Kelvin prob mikroskobu kullanılmıştır. Ölçümler yarı-temas modunda, N-tipi silisyum (Si) probları ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: NT-MDT/Ntegra Solaris AFM cihazı-Kelvin prob kuvvet mikroskobu

Optik profilometre: Numunelerin yüzey pürüzlülüğü ve üç boyutlu yüzey profilleri Zygo ZeGage marka optik profilometre cihazı ile ölçülmüştür. Cihazın 2,04 μm optik çözünürlüğü ile hassas yüzey taramaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6: Zygo ZeGage Optik Profilometre

Raman spektroskopisi: Grafen ve türevlerinin yapısal bozulmaları, kristal yapıları ve kusurlu yapılarını analiz etmek için Renishaw/Iniva RL 532 marka Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Ölçümler 532 nm dalga boyunda çalışan bir lazer kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7: Renishaw/Iniva RL 532 Raman spektroskopisi

X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS): Numunelerin yüzey kimyasal bileşimlerini ve elementel bağ durumlarını belirlemek amacıyla Thermo Scientific K-Alpha XPS cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 100 eV-4 keV enerji aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.8: Thermo Scientific K-Alpha (100 eV-4KeV) XPS cihazı

Elektromekanik statik çekme cihazı: Numunelerin çekme dayanımı, elastik modülü ve kopma uzaması gibi temel mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla Shimadzu AGS-X marka çekme-kopma cihazı kullanılmıştır. Deneyler 10 kN kapasiteli yük hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekme testleri sabit bir hızda 5 mm/dk deformasyon hızında oda sıcaklığında (~25^0 C) gerçekleştirilmiştir. Film numune boyutları 20 mm x 10 mm x 100 µm'dir.



Şekil 3.9: Elektromekanik statik çekme cihazı- Shimadzu AGS-X (10 kN)

Hidrolik statik- dinamik Deney Cihazı: MTS Bionix (25 kN) marka hidrolik statik-dinamik deney cihazı kapasitif sensör ve triboelektrik nanojeneratör numunelerinin mekanik ve elektriksel performanslarının değerlendirilmesinde kullanılmıştır. 25 kN kapasiteli sistem ile numuneler kontrollü mekanik deformasyonlar uygulanmıştır ve bu süreçte üretilen elektriksel çıktıların ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında cihazın yüksek hassasiyetli servo-hidrolik kontrol sistemi kullanılarak yük ve deformasyon verileri eş zamanlı elektriksel çıktı (kapasitans/gerilim) verileri toplanmıştır.



Şekil 3.10: Hidrolik statik& dinamik deney cihazı -MTS Bionix (25 kN)

Multimetre: Piezoelektrik nanojeneratör, kapasitif sensör ve triboelektrik nanojeneratörün kapasitans, direnç ve empedans değerlerinin belirlenmesi amacıyla (LCR) 34405A, Agilent marka multimetre kullanılmıştır. Kapasitif sensörün elektromekanik karakterizasyonu ile piezoelektrik ve triboelektrik sistemlerin devre parametrelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan LCR,34405A, Agilent cihazında ölçüm sırasında veri kaydı ve analiz işlemleri için Keysight BenchVue yazılımı kullanılarak ölçüm verileri bilgisayara aktarılmış ve işlenmiştir.



Şekil 3.11: Multimetre (LCR) 34405A, Agilent

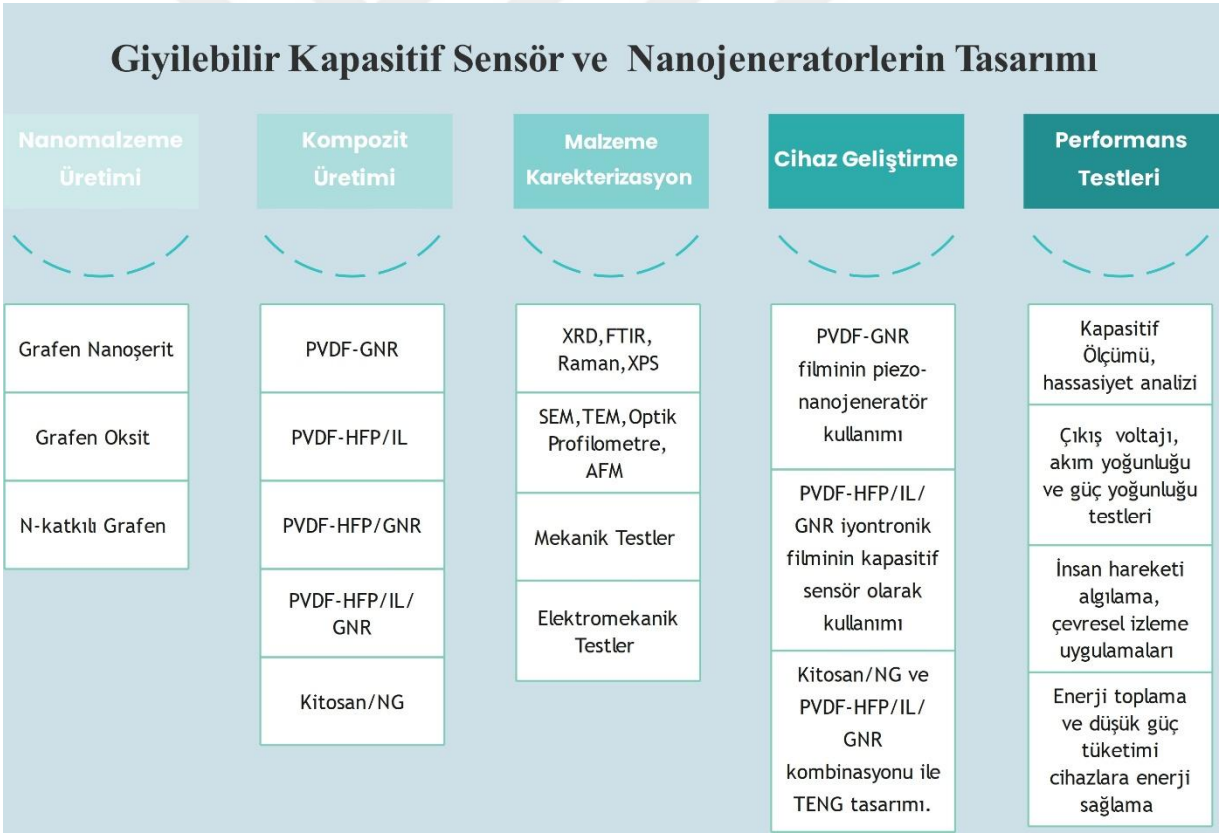
Dijital osiloskop: Piezoelektrik/triboelektrik nanojeneratörlerin mekanik uyarım altındaki anlık gerilim (voltaj) çıktılarının zamana bağlı izlenmesi ve kaydedilmesi amacıyla (DS1102E, Rigol) marka osiloskop kullanılmıştır. Ölçümler 100 MHz bant genişliğine ve 1 GSa/s örnekleme hızına sahip DS1102E, Rigol cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Anlık veri toplama ve sinyal analizi işlemleri Ultrascope (DS1000E serisi) yazılımı ile bilgisayar ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: Dijital osiloskop (DS1102E, Rigol)

3.2. ÇALIŞMA PLANI

Tez kapsamında tasarlanan piezo-kapasitif sensör, piezoelektrik /triboelektrik nanojeneratör cihazları için izlenen çalışma planı Şekil 3.13'de sunulmuştur. Kimyasal interkalasyon yöntemi ile GNR ve hidrotermal yöntemle azot katkılı grafen sentezlendikten sonra polimer nanokompozitler üretilmiştir. Bu malzemelerin yapısal ve morfolojik analizlerinden sonra PVDF-GNR nanokompozit filmlerin piezoelektrik nanojeneratör ve PVDF-HFP/GNR/IL iyontronik hibrit filmin kapasitif sensör olarak kullanımı incelenmiştir. Ayrıca, alt tabaka olarak esnek TPU nanofiberin, tribopozitif tabaka olarak kitosan/NG, tribonegatif tabaka olarak iyontronik hibrit filmin kullanıldığı *'sandviç'* yapılı TENG tasarımını gerçekleştirilmiştir.

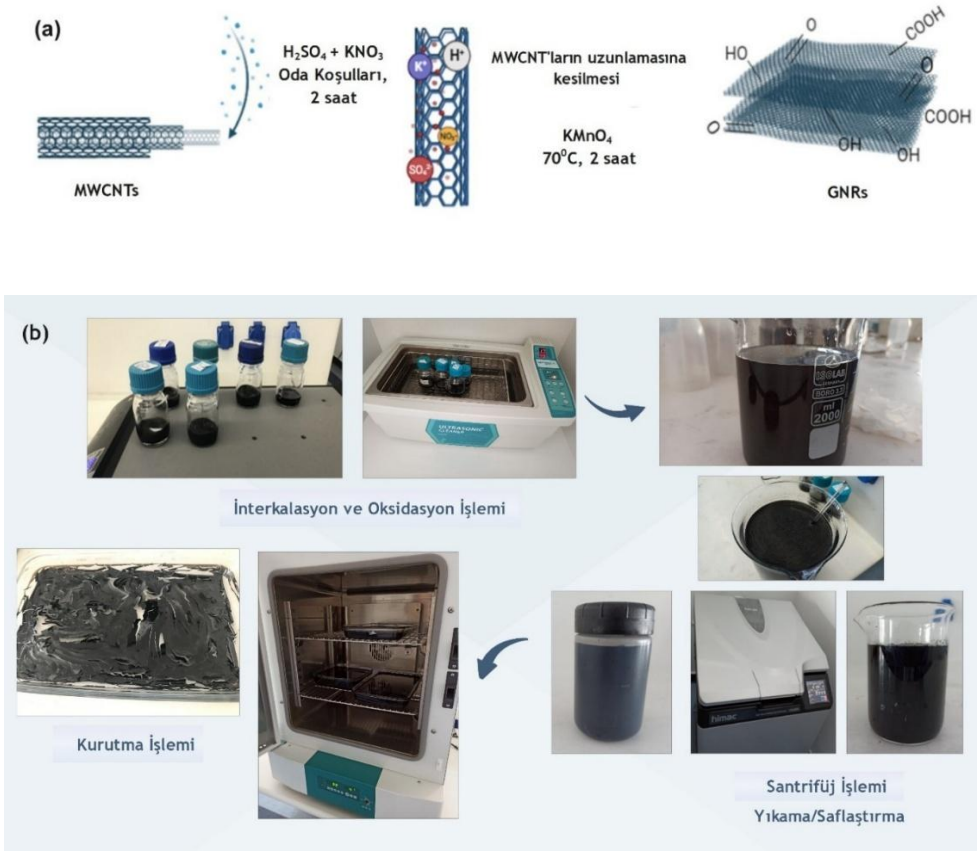


Şekil 3.13: Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışma planı

3.2.1. Nanomalzemelerin Üretimi

3.2.1.1. Grafen nanoşerit üretimi

MWCNT'lerin (0,5 g), 50 ml H_2SO_4 ve 5 g KNO_3 içerisinde bir süspansiyonu hazırlanmış ve tamamen homojen siyah bir çözelti oluşana kadar manyetik karıştırıcı kullanılarak 2 saat boyunca 300 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiye kademe kademe 2,5 gram $KMnO_4$ eklenmiş ve oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırılmıştır. Sıcaklık kademeli olarak 70^0 C'ye kadar yükseltilmiştir. 2 saat sonunda ısı kaynağından uzaklaştırılan süspansiyon, oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Karışım daha sonra 25 ml %35'lik H_2O_2 içeren 1750 ml deiyonize su (DI) içerisine dökülmüştür. Saflaştırma için, önce karışım 30 dakika boyunca 20000 rpm'de santrifüj edilmiş. Toplanan katı nanopartiküller dört kez 0,1 M HCI ile yıkanmış, ardından DI su ile yıkanarak ve tekrar santrifüj edilmiştir. Son olarak toplanan katı GNR tabakaları 60^0C'lik bir etüvde kurutulmuştur. Grafen nanoşeritlerin sentezi şematik olarak Şekil 3.14 (a)'de gösterilmiştir. Deney prosedürün aşamalarının görselleri Şekil 3.14 (b)' de sunulmuştur.



Şekil 3.14: a) Grafen nanoşeritlerin sentezinin şematik gösterimi b) GNR sentezinin aşamalarının görselleri

3.2.1.2. Azot Katkılı Grafen Üretimi

Bu tez çalışmasında, N-katkılı grafen basit ve etkili bir yöntem olan hidrotermal yöntemle üretilmiştir. Azotun grafen kafes içerisindeki konfigürasyonu ve miktarı farklı sıcaklıklarda uygulan tavlama işlemi ile belirlenebilir. N-katkılı grafenin üretim prosedürü detaylı şekilde açıklanmıştır.

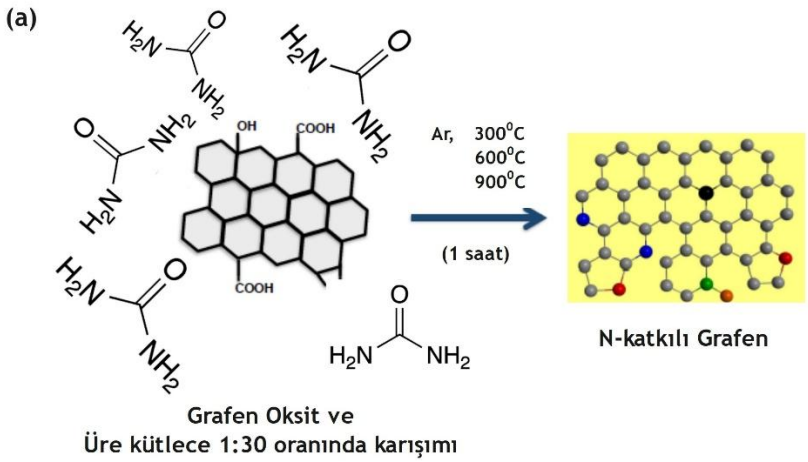
Grafen oksit (GO) Üretimi

Hidrotermal yöntemle N-katkılı grafen üretimi grafen oksit tabakaları kullanılarak gerçekleştirilir. Grafen oksit (GO) tabakaları, modifiye-Hummers yöntemi kullanılarak grafit tozundan sentezlenmiştir. 1 g grafit 22,5 ml H_2SO_4 (sülfirik asit) ve 3 ml ortofosforik asit ortamında ağzı kapaklı cam şişe içerisine ilave edilir ve 5 saat ultrasonik su (30-40^{0}C) banyosunda bekletilir. Daha sonra 1 g $KMnO_4$ eklenir ve karışım 1 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilir. Bu işlem toplamda 6 kez tekrarlanarak, toplamda 6 g $KMnO_4$ eklenmiş olur. İlave işlemlerinden sonra oksidasyon için 8 saat ultrasonik banyoda karışım bekletilir. Daha sonra, 400 ml saf su içerisine 5 ml H_2O_2 eklenir. Bu DI içerisine sonikten alınan ve macun kıvamına gelen bulamaç kademeli olarak eklenerek kuvvetlice karıştırılır. Elde edilen sarı-turuncu karışım bir gün oda koşullarında çökmesi beklenir. Alt fazdaki malzeme 20000 rpm'de 5 dk çöktürüldükten sonra 0,1 M HCI ile 4-5 kez yıkandıktan sonra aynı işlem saf su ile tekrarlanır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra 500 ml saf su eklenmesiyle elde edilen GO süspansiyonu prob tipi sonik ile 1 saat dağıtılır. Son olarak prob sonikten alınan malzeme 5000 rpm'de 10 dk çöktürüldükten sonra üst faz petri kabına alınarak 55ºC'de etüvde kurutulur. GO üretimin deney aşamalarının görselleri Şekil 3.15'de yer almaktadır.



Şekil 3.15: Grafen oksit üretiminin deney aşamalarının görselleri

N-katkılı grafen için farklı azot kaynağı öncüleri (N_2, amonyak (NH_3), melamin, üre, piridin (C_5H_5N) kullanılmaktadır. Literatürde N-katkılı grafenin üretim ve optimizasyon çalışmaları dikkate alınarak bu tez çalışmasında azot öncüsü olarak maliyeti, kolay erişilebilirliği, çevre dostu ve yüksek azot içeriği gibi özellikleri nedeniyle üre, azot kaynağı olarak tercih edilmiştir.





Şekil 3.16: (a) Grafen oksidin ürik asitle termal tavlanmasıyla NG oluşumunun şematik diyagramı. (b) Azot katkılı grafen üretiminin deney aşamalarının görselleri

Grafen oksidin ürik asitle termal tavlanmasıyla NG oluşumunun şematik diyagramı Şekil 3.16 (a)'da, azot katkılı grafen üretiminin deney aşamalarının görselleri Şekil 3.16(b)'de sunulmuştur.

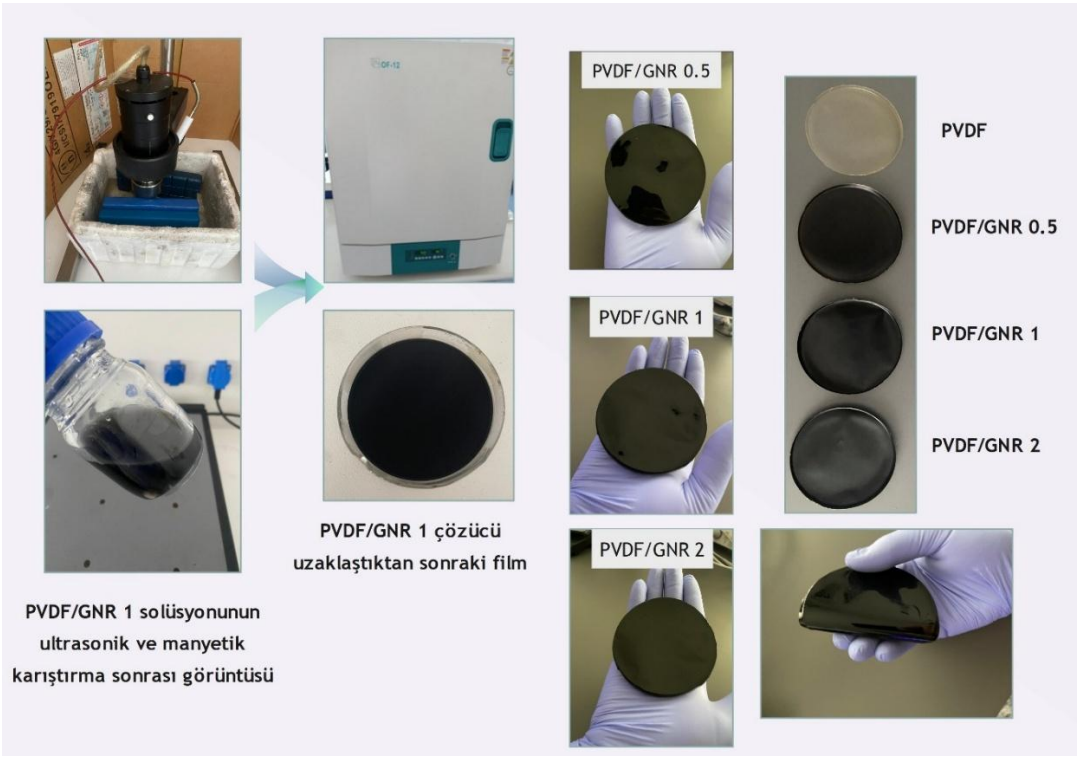
Grafen oksit 4 mg/ml olacak şekilde DI içinde hazırlanmış ve prob sonik ve ultrasonik ile karıştırma işlemlerinden sonra üre, grafen oksitin kütlece 30 katı olacak şekilde solüsyona eklenerek yaklaşık 1 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra solüsyon çelik /teflon otoklava konularak hidrotermal ortamda 160° C' de 3 saatlik sürede azot bağlama ve indirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen 3 boyutlu azot katkılı indirgenmiş grafen oksit aerojel yapısı reaktiflerden arındırmak ve saflaştırma işlemi için saf su ile yıkanmıştır. Toplanan katı nanopartiküller vakum etüv ortamında 60^{0}C'de 1 gün tutulmuş, daha sonra termal tavlama işlemi için argon gazı geçirilmiş 5 °C/dk^{-1} ısıtma hızıyla 3 farklı sıcaklıkta (300, 600, 900^{0}C) 1

saat süre ile tavlanmıştır. 300, 600 ve 900^0 C tavlama sıcaklıklarında elde edilen numuneler sırasıyla NG -300, NG-600 ve NG-900 olarak adlandırılmıştır.

3.2.2. Polimer nanokompozitlerin üretimi

3.2.2.1.PVDF Esaslı Nanokompozit Hazırlanması

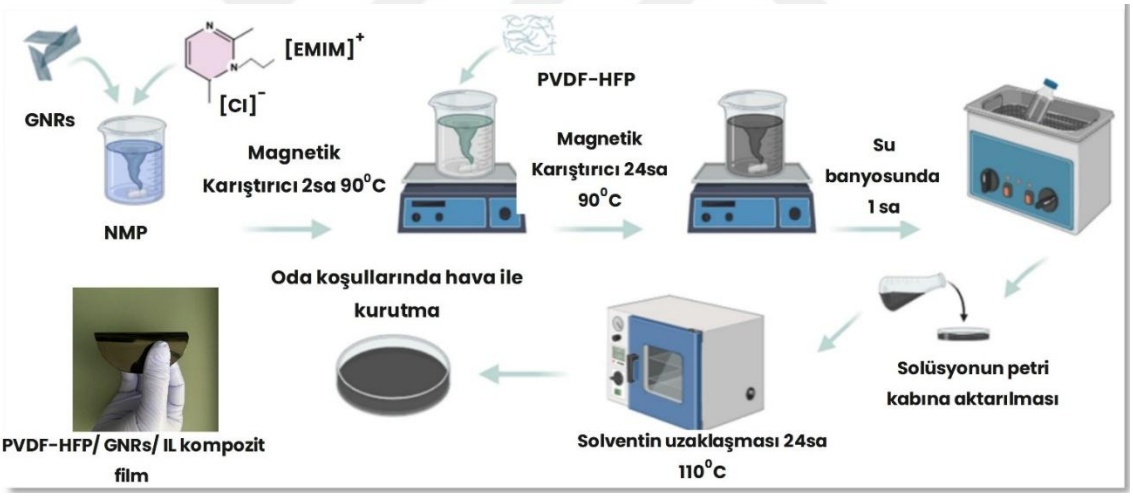
PVDF polimer matrisi içerisine 3 farklı konsantrasyonda grafen nanoribbon (GNR) partikülleri katkılanarak nanokompozitler hazırlanmıştır. Bunun için öncellikli olarak 10 mL 1-metil-2-pirolidon (NMP) içinde kompozit bileşiminde üç farklı konsantrasyonda (ağırlıkça % 0,5- 1 ve 2 olacak şekilde) GNR ultrasonik prop tipi homojenizatör kullanılarak dağıtılmıştır. Homojen ve stabil bir solüsyon elde etmek için solüsyonlar ultrasonik su banyosunda 2 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonra nanosolüsyon içerisine PVDF polimeri (10 gram) eklenmiş, karışım 40^0C'de 12 saat karıştırılmıştır. Karışım petri kabına dökülmüştür. Filmlerden çözücü buharlaşması için etüv ortamında 110^0C'de bir gece boyunca bekletilmiştir. PVDF nanokompozitlerin üretim yönteminin şematik gösterimi Şekil 3.17'de gösterilmektedir. Elde edilen farklı konsantrasyona sahip nanokompozit filmler ağırlıkça % 0,5-1 ve 2 olmak üzere sırasıyla PVDF/GNR 0.5, PVDF/GNR 1 ve PVDF/GNR 2 olarak isimlendirilmiştir.



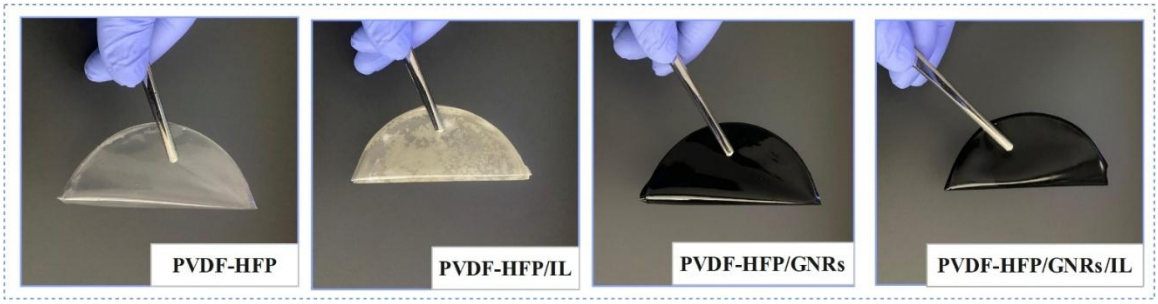
Şekil 3.17: GNR esaslı PVDF filmlerin üretim aşamaları ve kompozit filmlerin görüntüsü

3.2.2.2.PVDF-HFP Esaslı Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Çözeltiden döküm yöntemi kullanılarak elde edilen PVDF-HFP, grafen nano şerit ve iyonik sıvı içeren kompozit filmlerinin üretim süreci Şekil 3.18'te şematik olarak gösterilmiştir. İlk olarak, belirli miktarda GNR (% 2 ağırlık oranında polimer içeriğine göre) 10 mL 1-metil-2-pirolidon (NMP) içinde dağıtılmıştır. İyonik sıvı [EMIM][CI], kompozit bileşiminde ağırlıkça %20 olacak şekilde karışıma eklenmiştir. Çözelti oda sıcaklığında yaklaşık 4 saat karıştırıldıktan sonra, karışıma PVDF-HFP (10 gr) ilave edilmiştir. PVDF-HFP/GNR/IL çözeltisi, 90^0C'de 2 saat ve 60^0C'de bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, ardından bir saat ultrasonikasyon ile karıştırılarak homojen karışım elde edilmiştir. Kompozit filmler, çözücünün uzaklaştırılması için etüv ortamında 110°C'de bir gece boyunca bekletilmiş, daha sonra, ince filmler ±1 saat boyunca 30°C'ye kadar soğutulmuştur. NMP çözücü olarak kullanılarak dolgu içermeyen filmler aynı yöntem ile elde edilmiştir. Elde edilen PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin Şekil 3.19'da görülmektedir.



Şekil 3.18: PVDF-HFP bazlı kompozit filmlerin üretiminin deneysel adımlarının şematik gösterimi.



Şekil 3.19: Üretilen PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin görselleri.

3.2.2.3.Kitosan Esaslı Kompozit Filmlerin Hazırlanması

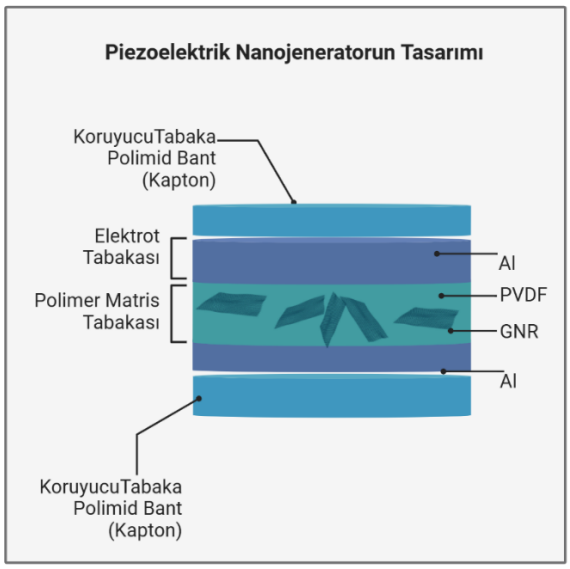
Kitosan filmler çözeltiden döküm yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. 0,2 gram kitosan 10 mL asetik asit (%2 ağ.) çözeltisine ilave edilmiş, çözelti 40^0C'de bir su banyosunda 4 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karıştırılan çözelti petri kabına dökülmüş ve 80^0C'de 12 saat süre ile etüv ortamında bekletilerek katkısız kitosan film elde edilmiştir. Kitosan/NG filmleri elde etmek için kitosan matrisine dahil edilecek olan NG termal tavlama sıcaklık koşullarına göre belirlenmiştir. NG, SEM-EDS ve XRD sonuçları dikkate alınarak tabakalar arası mesafesi açılmış ve yüksek azot miktarına sahip 600^0C'de termal tavlama işlemi yapılan NG-600 nanopartikülleri kitosana dahil edilerek iki farklı oranda dolgu içeren nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Farklı NG içeriğine sahip kitosan-NG filmleri çözeltinden döküm tekniğiyle hazırlanmıştır. Öncellikle, NG ağırlıkça %0,05 oranında (kompozit içinde) asetik asit sulu çözeltisi içinde ultrasonik su banyosunda 1 saat daha sonra prob tipi sonik karıştırıcıda 2 saat karıştırılarak, süspansiyon hazırlanmıştır. NG süspansiyonuna kitosan (0,2 g) ilave edilerek homojen ve stabil bir çözelti elde etmek için ultrasonik su banyosunda 4 saat karıştırılmıştır. Aynı işlem NG ağ. %0,1 oranında olacak şekilde aynı işlem prosedürü ile hazırlanmıştır. Hazırlanan kitosan-NG örnekleri petri kaplarına dökülmüş ve 80^0C'de 12 saat süre ile etüvde çözücüden uzaklaştırılmıştır. Kitosan/NG filmlerine ait deneysel aşamalar Şekil 3.20'da verilmiştir.



Şekil 3.20: Kitosan esaslı filmlerin üretiminin deney prosedürü aşamaları ve filmlerin görselleri.

3.2.3. Piezoelektrik Nanojeneratörün Üretimi ve Tasarımı

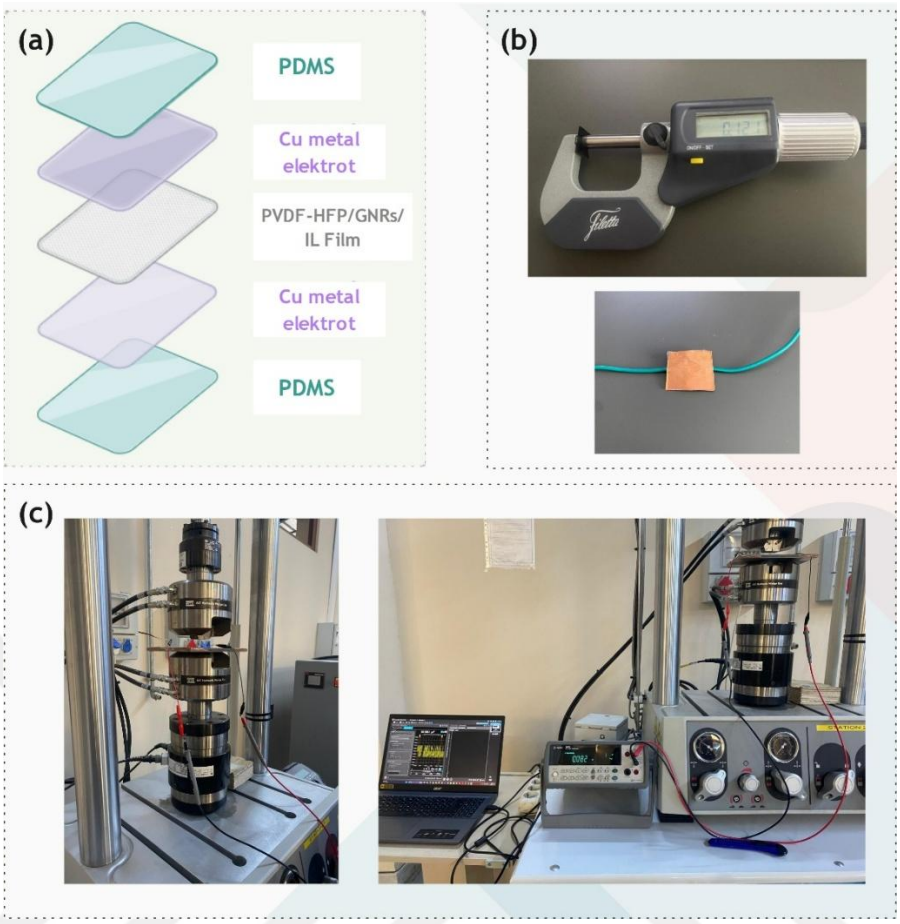
Piezoelektrik nanojeneratör tasarımı için yaklaşık 100 µm kalınlığında PVDF/GNR 1 film 2 cm x 2,5 cm boyutlarında kesilerek alüminyum folyo arasına yerleştirilmiş ve iletken gümüş macun kullanılarak elektrot olarak iki bakır tel bağlanmıştır. Son olarak, numuneler 25 µm kalınlığında bir Kapton (polimid) (MTI, Corporation) bantla kaplanmıştır.



Şekil 3.21: Piezoelektrik nanojeneratörün tasarımın şematik gösterimi.

3.2.4.Piezokapasitif Sensör Tasarımı

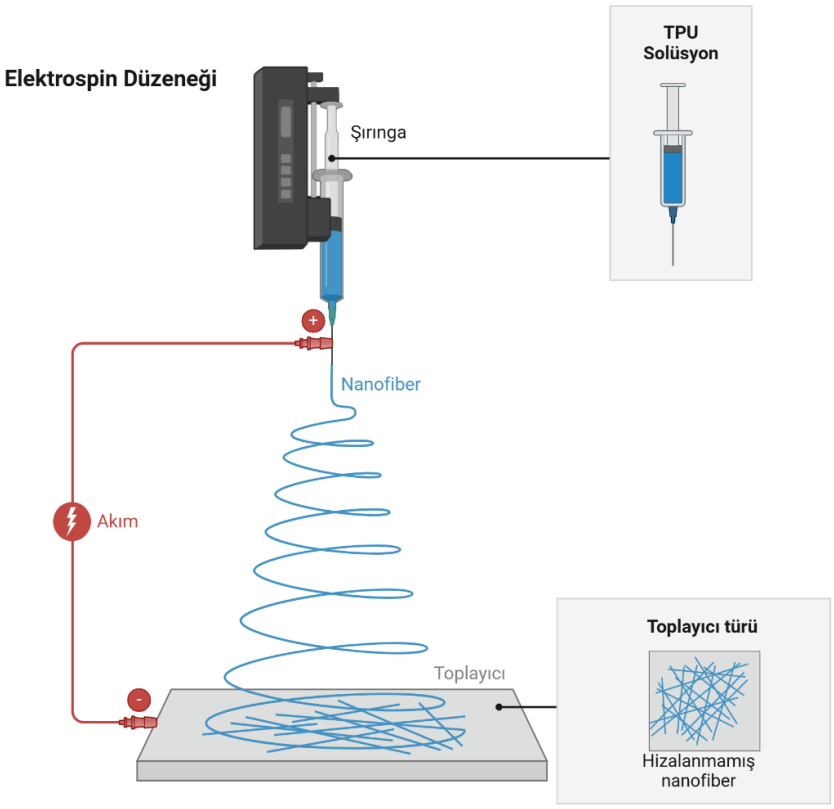
PVDF-HFP esaslı, grafen nanoşerit (GNR) ve iyonik sıvı (IL) içeren nanokompozit filmin, kapasitif sensör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Kompozit filmin kapasitif sensör olarak performans analizi için film iki bakır (Cu) elektrot (15 mm x 20 mm) arasına yerleştirilmiştir. 10 mmx10 mm^2'lik alana sahip olan iyontronik film yaklaşık ~120 µm kalınlığındadır. Algılıma sinyallerini ölçebilmek için iki elektrot üzerine iki Cu tel yapıştırılmıştır. Son olarak, her iki elektrota koruyucu amaçlı PDMS film (~350 µm) uygulanmıştır. Şekil 3.22 (a)'da iyontronik film, iki elektrot ve iki PDMS filmden oluşan beş katmanlı piezokapasitif sensörü şematik olarak gösterilmektedir. Piezokapasitif sensöre uygulanan dinamik basınçlar MTS Bionix (25 kN) cihazı ile uygulanmış ve sensörden gelen kapasitans sinyali, 1 V'luk uygulanan voltajla bir LCR Metre (34405A, Agilent) ile ölçülmüştür. Analog veriler DAQ sistemi tarafından dijital verilere dönüştürülerek ve ardından gerçek zamanlı veriler Keysight BenchVue yazılımı tarafından kaydedilmiştir. (Şekil 3.22c)



Şekil 3.22: (a) Piezokapasitif iyontronik filmin tasarımın illüstrasyonu, (b)İyontronik filmin kalınlık ölçümü ve kapasitif sensörün görüntüsü, (c) Piezokapasitif sensörün kapasitif ölçüm analizi için kurulum düzeneği.

3.2.5. Triboelektrik Nanojeneratörün Üretimi ve Tasarımı

Triboelektrik nanojeneratörün tasarımı için alt tabaka olarak esnek termoplastik poliüretanın (TPU) nanofiberler üretilmiştir. Elektrospin nanofiber üretimi için TPU'nun farklı koşullar altında solüsyonları hazırlanmıştır. Elektrospin, çok çeşitli polimerlerin biriktirme parametrelerini basitçe ayarlayarak tek adımlı bir işlemde elyaf özelliklerini düzenleme kabiliyeti nedeniyle sensör teknolojilerinde sıklıkla kullanılır. Belirli bir polimerin elektrospin işlemi için temel gereklilik solvent içerisindeki etkili çözünürlüğüdür. Lif çapını ve boncuk yapısını etkilediği için çözücünün kimyasal yapısı ve miktarı oldukça etkilidir. Deneysel çalışmalarda farklı çözücü karışımlarında TPU çözeltileri hazırlanmıştır.



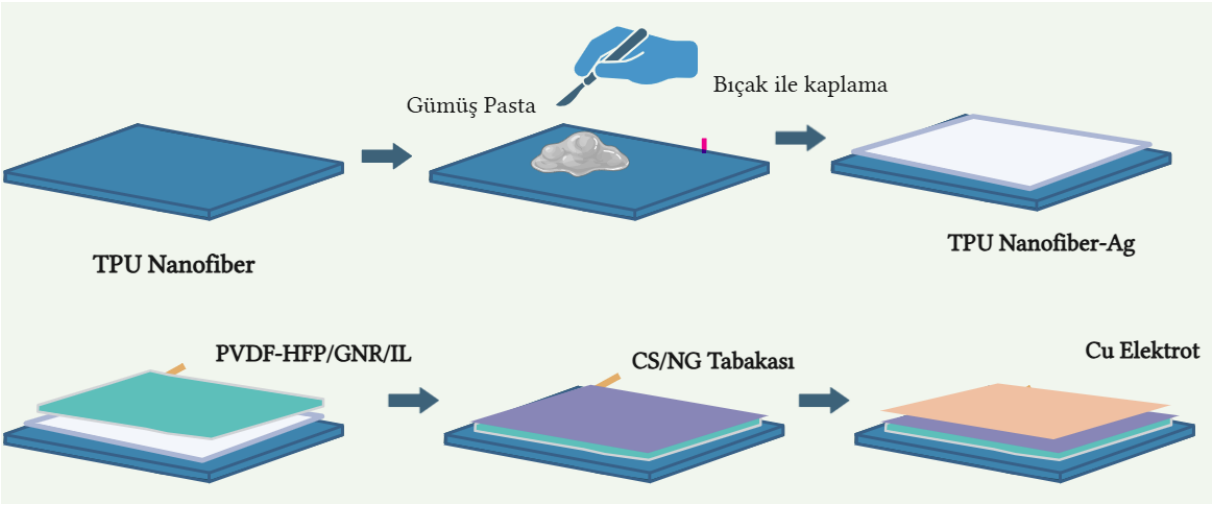
Şekil 3.23: Elektrospin işleminin şematik diyagramı.

TPU'nun ağırlıkça oranı %15 olarak sabit tutularak, farklı çözücü oranlarına sahip 3 ayrı çözeltisi hazırlanmıştır. Dimetilformamid (DMF) /Aseton (6:4), DMF/Tetrahidrofuran (THF) (1:1) ve DMF/THF (7:3) olmak üzere 3 farklı çözücü kullanılarak hazırlanan çözeltiler 60^0C 6 saat daha sonra oda koşullarında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan TPU çözeltilerine farklı parametrelerle (voltaj, iğne ucu-toplayıcı mesafesi, akış hızı) elektrospin işlemi yapılarak nanofiber matlar elde edilmiştir. SEM analizi sonuçları doğrultusunda, TPU çözeltisinin çözücü içeriği ve oranı optimize edilmiştir. Belirlenen optimize edilmiş TPU solüsyonu içeriği temel alınarak, elektrospin işlemi parametrelerinin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.24: Elektrospin cihazı ve elde edilen TPU nanofiberlerin görüntüsü.

Ağırlıkça %15 TPU içeren çözeltilerin (DMF/THF (7:3)) elektrospin işleminin parametrelerinin optimizasyonu için 4 farklı voltaj (17,8 kV, 20 kV,21 kV ve 23 kV) ve 0,1-0,8 ml/saat arasında akış hızlarında üretilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin SEM görüntüleri ile belirlenen üretim şartlarına göre TPU nanofiberler üretilerek TENG için alt tabaka yapıları oluşturulmuştur. (Şekil 3.24)



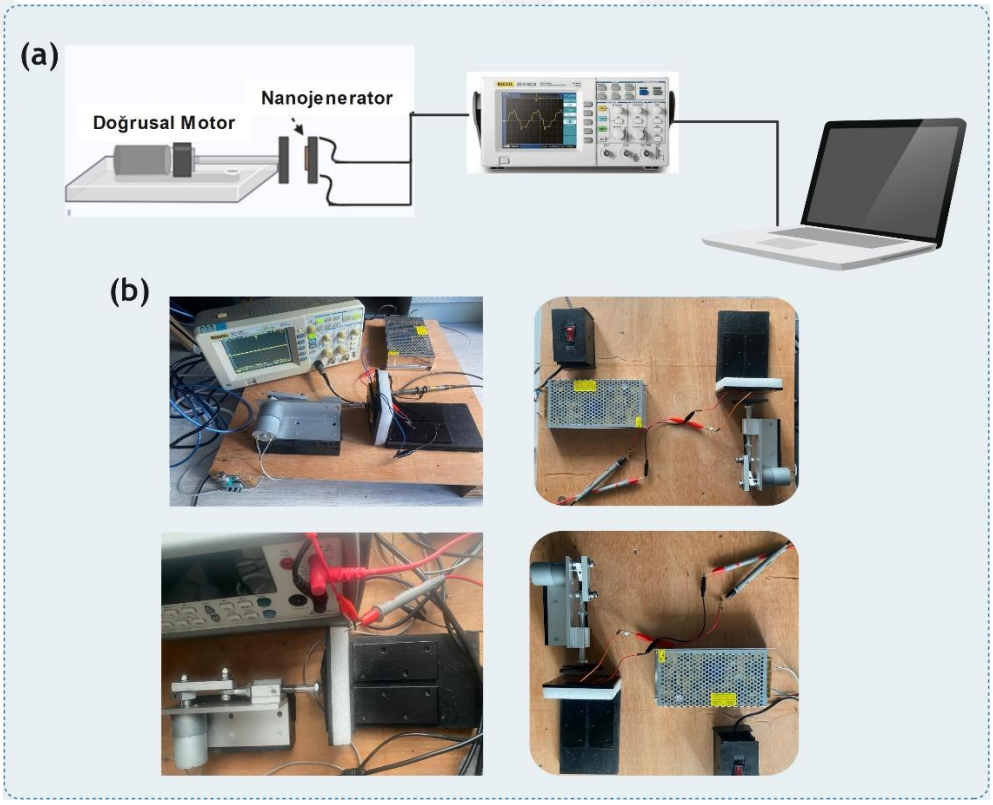
Şekil 3.25: Triboelektrik nanojeneratörün tasarımının illüstrasyonu.

Elde edilen nanofiber yüzeyine hem elektriksel iletkenliği artırmak hem de katmanlar arasını bağlantıyı sağlamak amacıyla gümüş (Ag) pastası bıçak kaplama (*doctor blade*) yöntemi ile uygulanmış ve homojen bir iletken yüzey elde edilmiştir. İnce bakır tel elektrot yüzeye tutturulmuştur. Daha sonra tribo-negatif tabaka olan PVDF-HFP esaslı iyontronik hibrit film

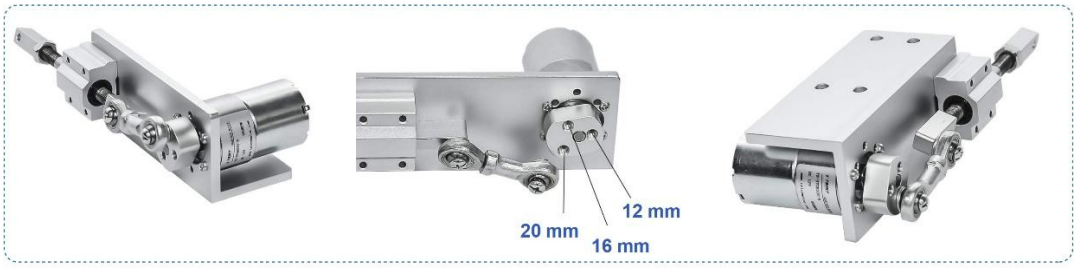
yüzeye yerleştirilmiştir. Bu katmanın üzerine tribo-pozitif Kitosan/NG tabakası eklenmiştir. Tüm katmanların üstüne, elektrot görevi görecek olan ince bir bakır folyo yerleştirilmiştir. Katmanlar, kenarlarından ince çift taraflı bant ile birbirlerine sabitlenmiş, kompakt ve sağlam bir cihaz elde etmek için en son koruyucu PET film yüzeye uygulanmıştır.

3.2.6. Elektromekanik Test Düzeneği ve Kurulum

Piezoelektrik ve triboelektrik nanojeneratörlerin elektromekanik karakterizasyonu için özel kurulum bir test düzeneği hazırlanmıştır. (Şekil 3.26) PENG/TENG cihazlarının periyodik temasını ve ayrılmasını gerçekleştirmek için ticari bir mekanik doğrusal motor kullanılmıştır (Şekil 3.27).



Şekil 3.26: (a) Nanojeneratör cihazların elektromekanik karakterizasyonu için özel kurulum test düzeneğinin şematik gösterimi (b) Test düzeneğini görselleri.



Şekil 3.27: 12V 100 rpm doğrusal hareketli motor görüntüleri.

12 V'luk DC (doğrusal akım) hareketli mekanik motor düzeneğe sabitlemiştir. Motorun ucuna 5x5 cm^2'lik polietilen tereftalat (PET) tabaka yerleştirilmiştir. Mekanik kuvveti karşılamak için L tipi bir stant kurularak periyodik olarak yaklaşık 5N'luk bir kuvvet uygulanmıştır. Nanojeneratörlerin çıkış performansını ölçmek için kararlı ve kontrol edilebilir bir kuvvet sağlandıktan sonra çıkış voltajları, dijital osiloskop (DS1102E, Rigol) kullanılarak ölçülmüştür. Akım değerleri ise (I_{sc}) LCR Metre (34405A, Agilent) ile ölçülmüştür. Analog veriler DAQ sistemi tarafından dijital verilere dönüştürülerek ardından gerçek zamanlı veriler Keysight BenchVue yazılımı tarafından kaydedilmiştir.

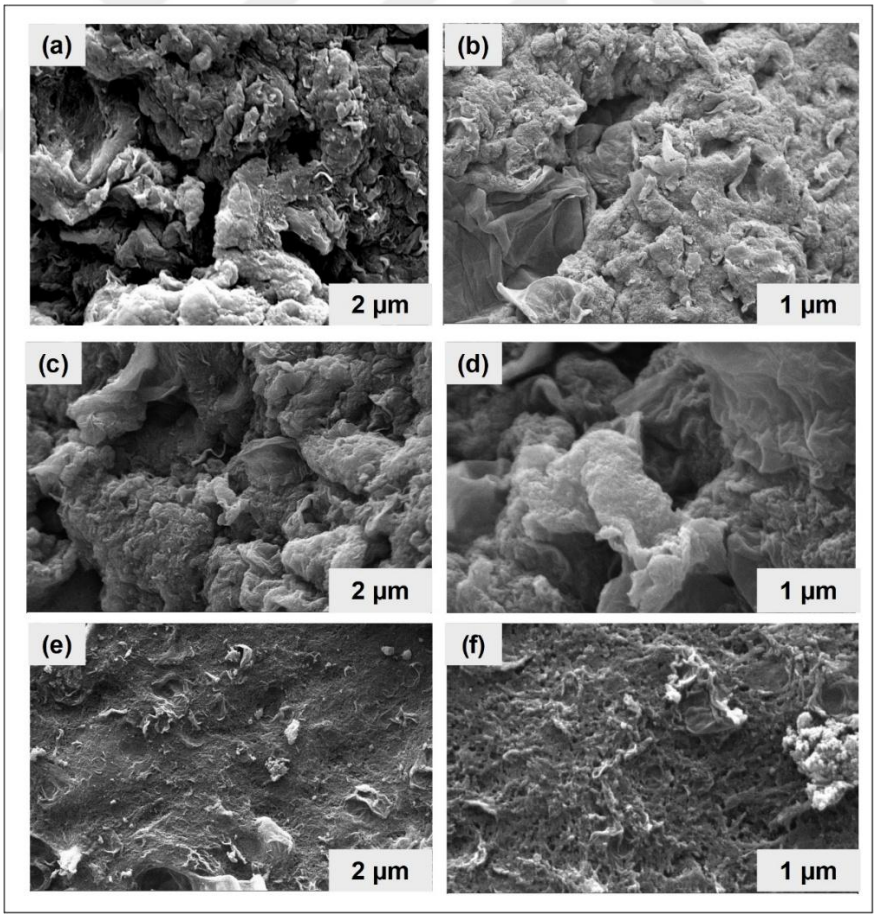
4.BULGULAR

4.1. NANOMALZEME KARAKTERİZASYONU

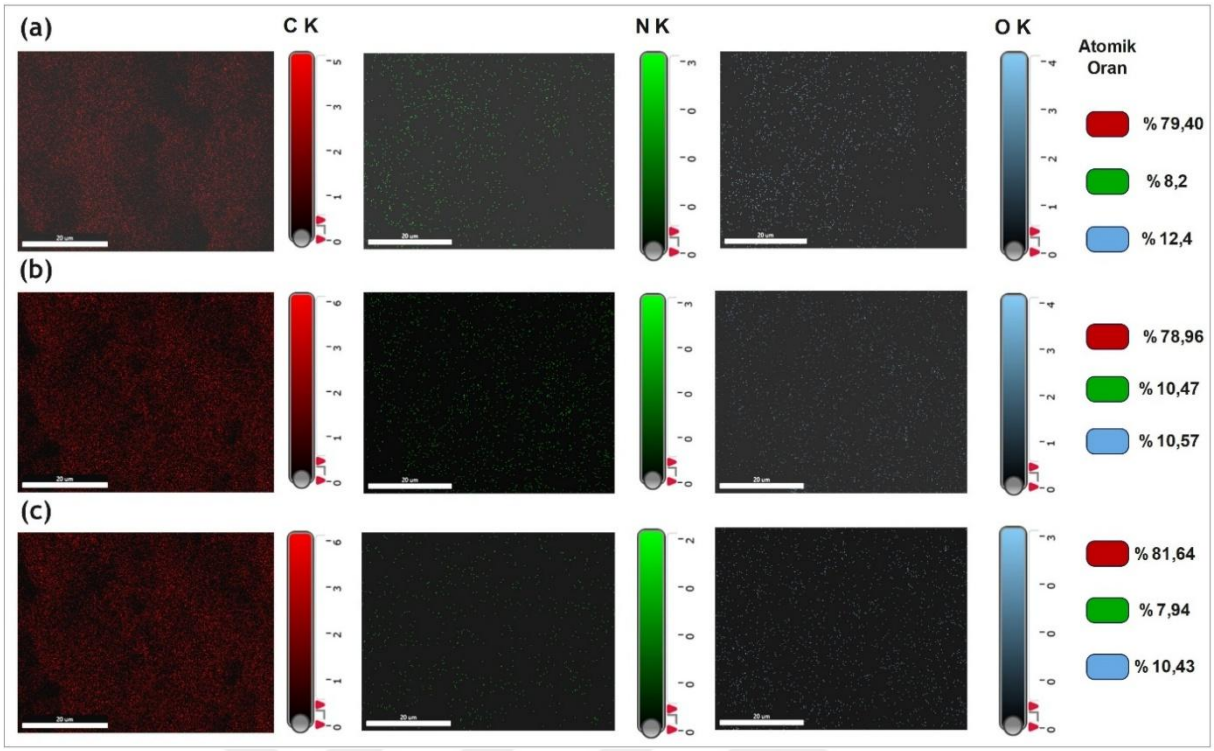
4.1.1.Azot Katkılı Grafen

4.1.1.1.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Farklı tavlama (300ºC-600ºC-900ºC) sıcaklığında elde edilen azot katkılı grafen numunelerindeki element içeriğini belirlemek amacıyla enerji dağılımı X-ışını spektroskopisi (EDS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Element haritalaması, azot katkılı grafen (NG) nanopartiküllerinde azot katkılanmasını ve uygulanan yönteminin grafen oksite heteroatom katkılanmasında etkili olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, katkılama prosesi sırasında oksijen atomlarının azotla yer değiştirmesinin tavlama sıcaklığına bağlı olduğu da görülmüştür.



Şekil 4.1: Farklı tavlama sıcaklığı ile hazırlanan azot katkılı grafen nanopartiküllerin (NG) SEM görüntüleri (a), (b)NG-300 (c), (d), NG-600, (e), (f) NG-900 *(5000x ve 10000x büyütme oranı).*



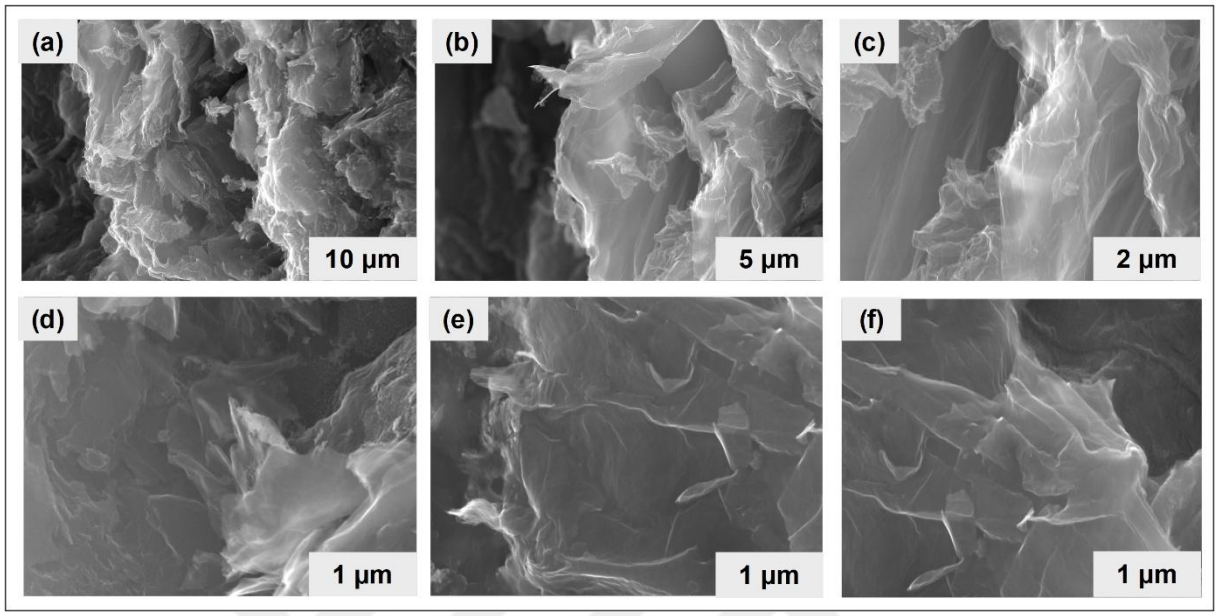
Şekil 4.2: Azot katkılı grafen nanopartiküllerin EDS görüntüleri (a) NG-300, (b)NG-600, (c) NG-900.

EDS element dağılım haritalarına göre örneklerin kompozisyonu NG 300 %79,4 C, %8,2 N ve %12,4 O bulunmaktadır. NG 600 %78, 96 C, %10,47 N ve %10,57 O, NG 900 %81,64 C, %7,94 N ve %10,43 O bulunmaktadır.

Grafen oksit/üre oranı sabit tutularak farklı tavlama sıcaklığı altında işlem gören NG nanopartiküllerinin SEM görüntülerinde, nanopartikül morfolojisi ve dağılımı üzerindeki sıcaklık etkisi görülmektedir. SEM görüntüleri, tavlama sıcaklığının nanopartiküllerin boyutu, şekli ve yüzey özellikleri üzerindeki etkilerini ortaya koyarken, artan sıcaklıkla birlikte grafen oksit tabakaları arasında mesafenin artığı 900°C sıcaklıkta ise grafen tabakalarının aglomerasyonuna sebep olduğu görülmektedir. NG-300 ve NG-600 numunelerinde ince ve kırışık tabakalar görülmektedir. NG-900 numunesinde tabakların istiflenme eğiliminde olduğu görülmektedir.

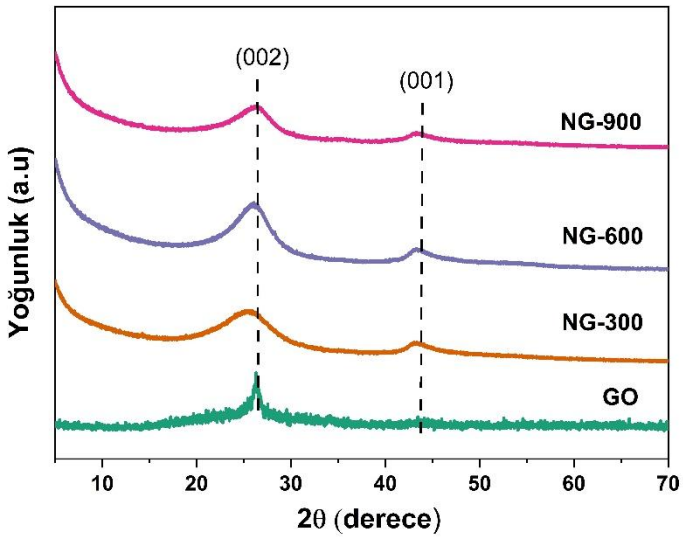
En yüksek azot içeriğine sahip NG-600 örneğine ait yüksek büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Farklı büyütme oranlarındaki görüntülerde NG-600'un oldukça kırışık yüzeylere sahip olduğu görülebilir. Bu tür düzensiz morfolojiler, azot atomlarıyla katkılanmadan kaynaklanan zayıf π-π istifleme etkileşimine atfedilebilir [159]. Ayrıca, Şekil 4.3 (b) ve Şekil 4.3 (c)'de görülebileceği gibi, grafenin düzlemsel tabakaları

açıkça gözlenmektedir, yüksek yüzey/hacim oranı ve grafen morfolojisinin iki boyutlu yapısının iyi bir şekilde korunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3: NG-600 ait SEM görüntüleri *(a)-(f) (sırasıyla 10k, 20k,50k,80k,100k büyütme oranı).*

4.1.1.2. X-Işını Kırınımı (XRD)



Şekil 4.4: Azot katkılı grafen nanopartiküllerin XRD desenleri.

NG nanopartiküllerinin kristalin özellikleri ve tabakalar arasındaki değişim X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ile araştırılmıştır. Azot katkılanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlama işlemiyle elde edilen GO, NG-300, NG-600 ve NG-900 nanomalzemelerin X-ışını

kırınımı (XRD) deseni Şekil 4.4'de gösterilmektedir. NG-300, NG-600, NG-900 ve GO'in difraktogramları sırasıyla $25{,}47^0$, $26{,}08^0$, $26{,}10^0$, 26,30'da geniş bir kırınım tepe noktasına sahiptir ve yüksek grafit derecesini göstermektedir [160]. XRD verileri ile, katmanlar arası mesafe (*d*) Bragg eşitliği (Eşitlik 4.1), ortalama kristalit boyutu (L_c) Debye-Scherrer eşitliği (Eşitlik 4.2) ve tabaka sayısı (N) Eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanabilir.

$$d=\frac{\lambda}{2sin\theta} \tag{4.1}$$

$$L_c=\frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \tag{4.2}$$

$$N=\frac{Lc}{d} \tag{4.3}$$

Burada L_C, kristalit boyutu *(nm),* K, *0,9 Scherrer sabiti,* λ 0,154 nm (X-*ışını kaynağının dalga boyu***)**, β tam genişlikte maksimum yarı değer (*FWHM***)**, θ tepe (*radyan*) noktasıdır.

Tablo 4.1: XRD analizinden elde edilen tabakalar arası mesafe ve kristalit boyutu.

Örnek	*2θ*	FWHM	Tabakalar arası mesafe (nm)	L_c (nm)	N
GO	26,30	6,5	0,3384	1,24	3,66≈4
NG-300	25,47	5,31	0,3492	1,52	4,34≈4
NG-600	26,08	4,91	0,3413	1,64	4,80≈5
NG-900	26,10	4,79	0,3411	1,69	4,96≈5

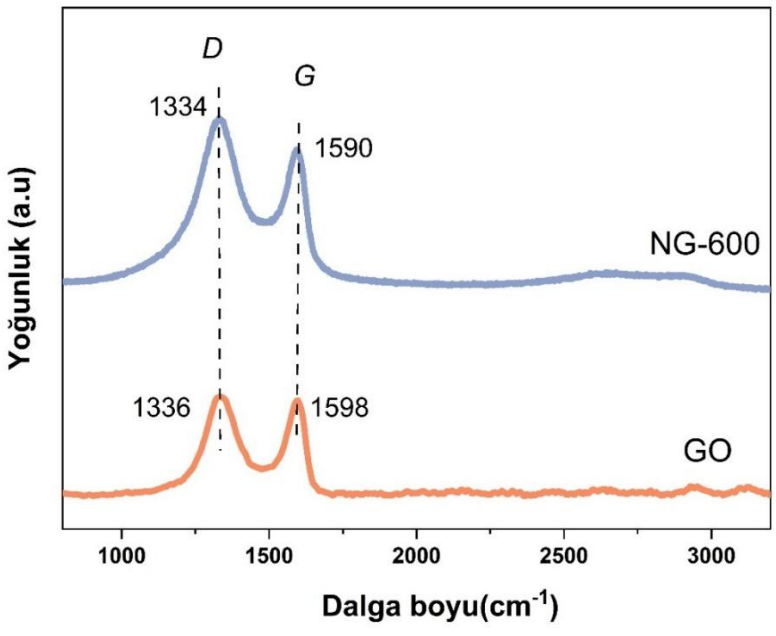
XRD analizinden elde edilen veriler, GO ve farklı sıcaklıklarda tavlanarak sentezlenen azot katkılı grafen örnekleri arasında belirgin yapısal farklılıklar bulunduğunu göstermektedir. GO örneğinde, 2θ=26,3°'de gözlenen geniş kırınım piki ve 6,5°'lik FWHM değeri, düşük kristalin yapıya işaret etmektedir. Elde edilen NG'lerde tabakalar arası mesafe ve kristalit boyutları, termal tavlama sıcaklığının artmasıyla yükselme eğilimdedir, bu da indüklenen kusur sayısının azalmasına işaret etmektedir [161]. NG-300 örneğinde, 2θ açısı 25,47° ile en düşük değerde olup, buna karşılık gelen tabakalar arası mesafe (0,3492 nm) en yüksektir. NG-300 örneğinde gözlenen daha yüksek tabakalar arası mesafe, grafen katmanları arasında yer alan hidroksil (-OH), epoksit (-C-O-C-), karboksil (-COOH) gibi oksijenli fonksiyonel grupların varlığına işaret etmektedir. NG-600 ve NG-900 örneklerinde ise 2θ değeri artmakta (26,08° ve 26,10°), buna paralel olarak tabakalar arası mesafe azalmaktadır. Tavlama sıcaklığı artıkça

oksijenli gruplar yapıdan uzaklaşmakta, yerlerini grafen iskeletine entegre olan azot türleri alarak grafitik düzenin güçlendiği anlaşılmaktadır. Hesaplanan kristalit boyutları ve tabakalar arası mesafeler dikkate alındığında, tüm örneklerin yaklaşık 4-5 grafen katmanı içerdiği belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığı artıkça hem kristalit boyutunun arttığı hem de katman sayısının hafifçe yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda karbon kafes yapısının yeninden düzenlenmesi ve grafitik yapıya yaklaşılması ile ilişkilidir. NG-900 örneği yaklaşık 5 katmanlı yapısı ve en yüksek kristalit boyutu değeriyle en düzenli kristal morfolojiye sahip nanoparçacıktır. Sonuç olarak XRD analizi verileri, GO'in düşük kristaliniteye ve geniş tepe yapısına sahip, dağınık katmanlı bir yapıda iken, NG-300'ün kısmen indirgenmiş, NG-600 ve özellikle NG-900'ün daha sıkı, daha düzenli ve kristalin yapıya sahip azot katkılı grafen formları olduğunu göstermiştir.

Bu bulgular, tavlama sıcaklığının azot katkılı grafenlerin kristal yapısının düzenlenmesinde önemli bir rol oynadığını ve özellikle 600-900^{0}C aralığında daha grafit benzeri, sıkı yapılar elde edildiğini ortaya koymuştur.

4.1.1.3 Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopik analizi ile GO ve NG-600 örneklerinin yapısal özellikleri ve kristal yapı kusurları incelenmiştir. Şekil 4.5 GO ve NG-600 örneklerinin Raman spektrumlarının karşılaştırılmasını göstermektedir.



Şekil 4.5: GO ve NG-600 nanopartiküllerinin Raman Spektrumları.

GO'nun Raman spektrumunda, sırasıyla, *D* ve *G* bandına atfedilen 1336 cm^{-1} ve 1598 cm^{-1}'deki pikler görülmektedir. GO'de 1598 cm^{-1} gözlenen *G* piki sp^2 C atomlarının düzlem içi titreşimlerine karşılık gelmektedir [2]. NG-600'e ait spektrumda G piki daha düşük enerjiye geçmiştir, azot katkılama esnasında konjuge sp^2 ağ yapısının yeniden oluştuğunun göstergesidir. GO'ın azot katkılanmasından sonra, *D* (yapısal kusurlar) ve *G* (grafitik kafes) bantlarıyla ilgili iki ardışık pik sırasıyla yaklaşık 1334 ve 1590 cm^{-1}'de görülmektedir ve grafitik kafesteki E_{2g} simetrisinin titreşimsel saçılmasına karşılık gelmektedir. D ve G bantlarının arasındaki oran (I_D/ I_G) nanomalzemedeki yapısal kusurları ve sp^2 hibritleşmiş grafen tabakasındaki sp^3 kusurlarına karşılık gelen konsantrasyonu tanımlar [162]. GO ve NG'nin I_D/I_G oranları (Tablo 4.2), azot katkılama ve termal tavlama işleminden sonra kusurları ve/veya düzlem içi kristalit boyutu, L_a, değerlendirmek için Eşitlik 4.4'de verilen Tuinstra-Koenig (TK) ilişkisine göre hesaplanmıştır.

$$L_a = (2{,}4 \times 10^{-10})\, \lambda^4\, (I_D/\, I_G)^{-1} \qquad (4.4)$$

Eşitlikte λ, Raman uyarım dalga boyudur (532 nm).

Tablo 4.2: GO ve NG'nin Raman spektroskopisi verileri.

Örnek	***ν(G)*** **(cm^{-1})**	***I_D/I_G*** ***(-)***	**L_a** **(nm)**
GO	1598	1,02	18,78
NG-600	1590	1,12	17,11

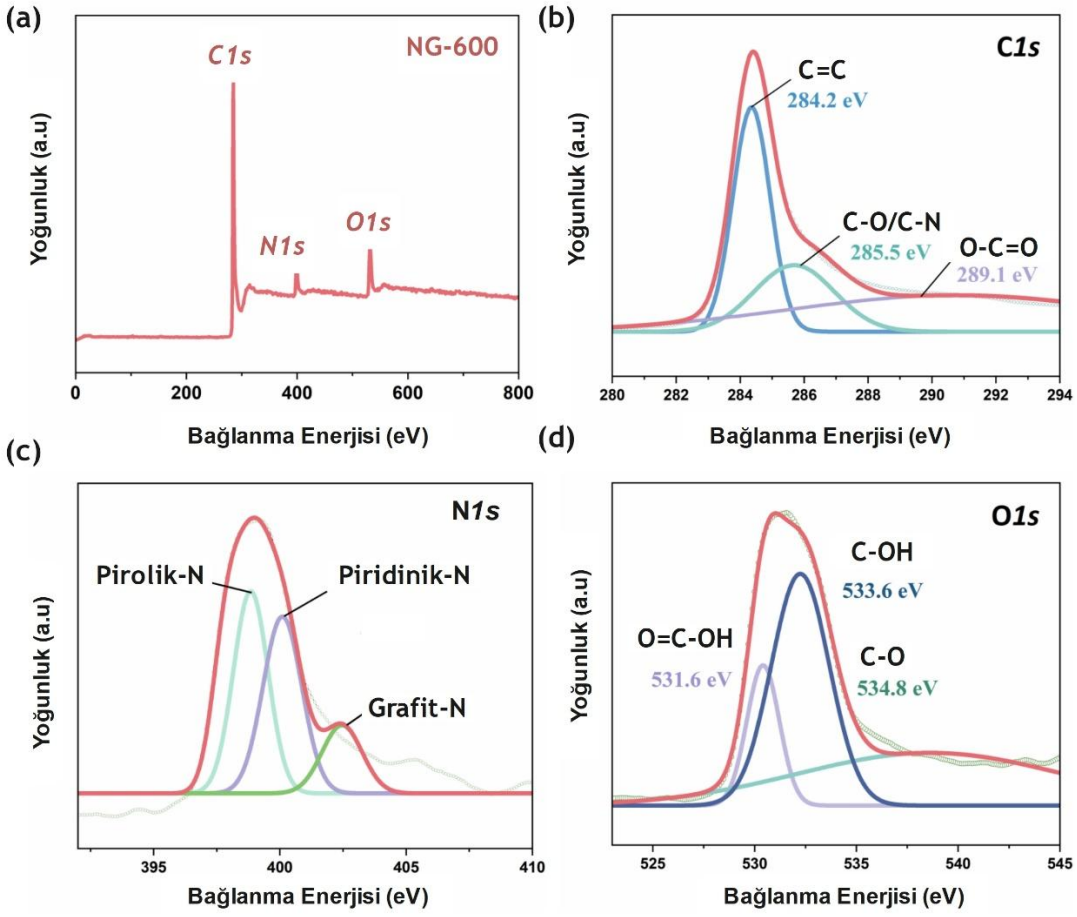
Artan I_D/I_G oranı, GO kafesine azot atomlarının girmesi ile konjuge sp^2 ağının boyutunun azaldığını göstermektedir [5]. Ayrıca, NG'ın I_D/I_G oranındaki artış, elektron katkısıyla oluşan ekstra saçılma etkisinden dolayı GO'nun indirgendiğini ve azot içerdiğini göstermektedir [7]. Katkılanma sonrası gözlemlenen I_D/I_G oranındaki artış, azot atomlarının grafen yapısına grafitik N, piridinik N veya pirolik N formlarının bağlanmasıyla ilişkilendirilir. Bu tür katkılar, Raman spektrumunda D bandı sinyalinin artmasına neden olan yeni yapısal düzensizlikler oluştururken aynı zamanda elektriksel özellikleri de iyileştirme potansiyeline sahiptir [163].

TK eşitliğine göre hesaplanan düzlemsel kristalit boyutu (L_a) değerleri, GO örneğinde NG-600'a kıyasla daha yüksek bir değerdedir. NG-600 örneğinde azot katkısı sonucu oluşan yeni yapısal kusurlar nedeniyle I_D/I_G oranın artması, L_a değerinin düşmesine neden olmuştur.

Bu durum azot atomlarının neden olduğu lokal düzensizlikleri yansıtmaktadır. Raman spektroskopisi karakterizasyonu ile azot atomlarının GO tabakalarına girdiği ve GO tabakalarının başarılı bir şekilde indirgendiği anlaşılmaktadır.

4.1.1.4.X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

NG-600 örneğinin elementel bileşimini ve kimyasal bağları X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. NG-600'e ait XPS spektrumunu Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6:NG-600'un XPS spektrumları, yüksek çözünürlüklü spektrumları (b) C*1s*, (c) N*1s* (d) O*1S*.

Literatürde, azot atomlarının grafen oksit matrisine başarılı bir şekilde yerleşmesi durumunda ~400 eV'de bir tepe noktasının gözlemleneceği bildirilmiştir [164]. Spektrumda C (283,9 eV) ve O (531,7 eV), N (400,08 eV) elementlerine ait tepeler görünmektedir. N-atomlarının GO oksit tabakalarına başarılı bir şekilde katkılandığı XPS spektroskopisi ile

doğrulanmıştır. Yüksek çözünürlükte C*1s*, N*1s ve* O*1s* çekirdek seviyesi spektrumlarının dekonvolüsyonu CasaXPS yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.6 (b) NG-600'un yüksek çözünürlükteki C*1s* spektrumu gösterilmektedir. 284,6 ,285,6 ve 289 eV'de bulunan tepe noktaları sırasıyla C-C/C=C, C-N ve O-C=O konfigürasyonlarına aittir [10]. C*1s*'in çekirdek seviyesi spektrumları dört bileşene ayrılmaktadır; grafit sp^2 -hibrite karşılık gelen C (C=C,284,2 eV), hidroksil, epoksi ve C-N bağları (C-O/C-N, 286,5 eV), karbonil (C=O, 287,6 eV) ve karboksil grupları (COOH, 289,1 eV) N*1s* çekirdek seviyesi spektrumlarında 3 ana N-katkılama yapılandırması türü ile karşılaşılır [165]. Piridinik-N ve pirolik-N kafesin kenarında yer alırken, grafitik-N grafen kafesindeki C'nun yerini alarak oluşur [13]. N*1s*'in çekirdek seviyesi spektrumları bileşenlerine ayrıldığında, piridinik-N (N6), 398,7 eV, pirolik-N (N5) 400,3 eV, grafit-N (NX) 402 eV karşılık gelmektedir [166]. O*1s* dekonvolüsyonu spektrumlarında (Şekil 4.6d) 531,6, 533,6 ve 534,8 eV'deki karşılık gelen tepe noktaları sırasıyla O=C-OH, C-OH ve C-O fonksiyonel gruplarına atfedilir.

Tablo 4.3: NG-600 örneğinin XPS analizine göre element bileşimi ve N türlerinin bağıl oranları.

Örnek	**C (%)**	**N (%)**			**O (%)**
NG-600	77,8	9,6			12,6
		Piridik-N	**Pirolik-N**	**Grafit-N**	
		35,95	47,6	16,45	

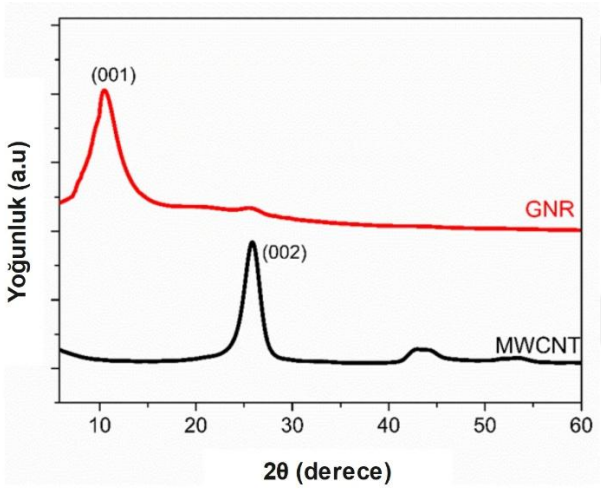
NG-600'deki elementlerin atomik yüzde dağılımı Tablo 4.3'de özetlenmiştir. XPS verileri ile GO kafesine yaklaşık % 9,6 N-atomunun dahil edildiği sonucuna varılabilir. Bununla birlikte, Tablo 4.2'de N türlerin bağıl konsantrasyon değerleri de sunulmuştur. N 1*s* bölgesine yapılan dekonvolüsyon analizine göre, azot türleri içerisinde pirolik N (% 47,6) ve piridik N (35,95) en baskın türler olarak öne çıkmaktadır. Bu iki tür genellikle grafen tabakalarının kenarlarında bulunur ve yapıya yüzey kusurları üzerinden yerleşmektedir. NG'deki piridinik -N artışı daha düşük termal kararlılık ve daha yüksek yüzey alanı ile ilişkilendirilir, bu da NG tabakalarında fazla kusur olduğunu göstermektedir. Daha yüksek miktarda pirolik-N varlığı ise NG'in elektriksel iletkenliğini artırarak onu elektronik cihazlarda kullanılmaya uygun hale getirir [167]. Ayrıca, pirolik-N grafenin elektrokimyasal aktivitesini de artırabilir, pil ve süperkapasitörler de dahil olmak üzere enerji depolama aygıtlarında kullanım uygunluğu sağlar. Yapının %16,45'lik kısmında bulunan grafitik-N, karbon iskeletinin içine doğrudan entegre olmuş sp^2 hibritleşmiş form olmakla beraber, bu tür azotlar grafen düzlemi içinde elektriksel

iletkenliği artırıcı ve yük taşıma kapasitesini güçlendirici rol oynamaktadır. Grafit-N oranının azot türleri içinde düşük olması, yapının yüksek sıcaklıkta kısmen grafitlendiğini ve çoğunlukla tabaka kenar yerleşimli katkılanmanın baskın olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, NG-600 örneği hem indirgenmiş hem de azot ile katkılanmış bir grafen yapısı sergilemektedir. Azot türlerinin dağılımı, yapının elektriksel özellikleri ve triboelektrik performans üzerinde belirleyicidir.

4.1.2.Grafen Nanoribbon

4.1.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

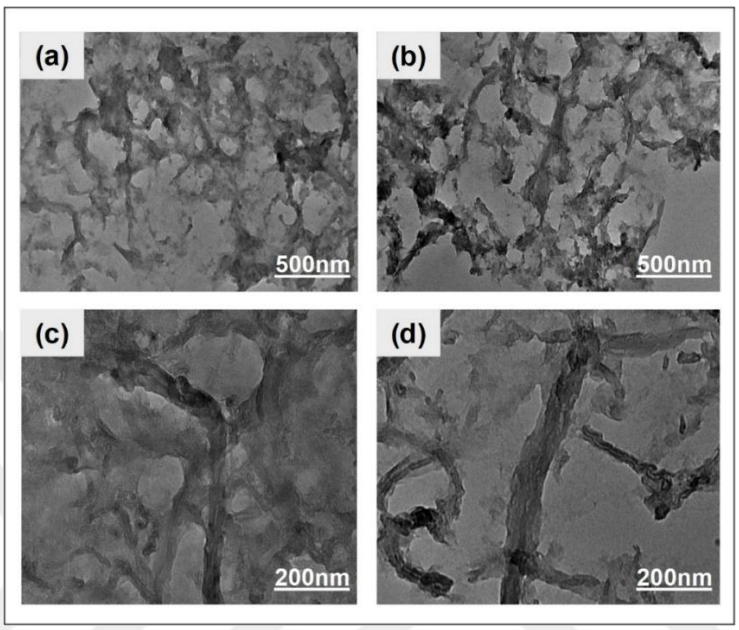


Şekil 4.7: Grafen nanoribbon (GNR) ve MWCNTs nanopartiküllerin XRD desenleri.

Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) ve GNR'un XRD desenleri Şekil 4.7'de sunulmuştur. MWCNTs örneğine ait XRD deseninde, 2θ=25,86° konumunda gözlemlenen güçlü kırınım piki, altıgen grafitik yapının (002) düzlemine karşılık gelmektedir. (002) düzlemi, tipik olarak sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının oluşturduğu paralel grafen katmanları arasındaki yapısal düzeni temsil etmektedir [168]. GNR örneğinde ise 2θ=10,43° konumunda yeni bir kırınım piki ortaya çıktığı görülmektedir. Bu pik (001) düzlemine karşılık gelmekte olup, MWCNT'lerin asidik oksidasyon ve interkalasyon işlemleri ile açılarak grafen nano şeritlere dönüştürüldüğünü göstermektedir. GNR deseninde yer alan 002 düzlemiyle ilgili geniş ve zayıf pik kısmen açılmış MWCNT'lerin varlığına işaret etmektedir. MWCNT'lerde gözlemlenen ~25,86°'lik kırınım piki, yaklaşık 0,344 nm tabakalar arası mesafeye karşılık gelirken, GNR örneğinde ~10,43° konumunda gözlemlenen yeni kırınım piki, tabakalar arası mesafenin yaklaşık 0.847 nm'ye arttığını göstermektedir. Bu artış, MWCNT'lerin başarılı bir

şekilde açıldığını ve büyük oranda grafen nanoşerit formuna dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca, GNR sentez verimi, XRD desenlerinde I001/(I002+I001) oranına göre değerlendirildiğinde %95,7 olarak bulunmuştur.

4.1.2.2. Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)



Şekil 4.8: İnterkalasyon yöntemi kullanılarak sentezlenen GNR'lerin TEM görüntüleri *(Büyütme oranı:(a)-(b) 20k, (c)-(d) 30k).*

Çok duvarlı karbon nanotüplerin yan duvarlarının interkalasyon yöntemi kullanılarak açılmasıyla sentezlenen grafen nano şeritlerin (GNR) TEM görüntüleri Şekil 4.8'da verilmiştir. Şekil 4.6 (a ve b)'de görüldüğü gibi 20000x büyütmeli görüntülerden, MWCNT'lerin dış duvarlarının büyük oranda açıldığı ve daha az iç tüp kaldığı görülmektedir. Ayrıca, yüzeyde ve kenarda düzensiz kıvrımlara sahip açılmış şeritler de görülmektedir. Yüzeyde ve kenarlarda oluşan kırışık kıvrımlı alanların sentez süreci sırasında oluşan aşırı oksidasyon olduğu düşünülmektedir [169]. GNR'lerin yüksekliği ve genişliği sırasıyla 49 ±10 ve 515 ±70 nm olarak ölçülmüştür. Yüksek büyütme oranında (Şekil 4.6(c-d)), kısmen açılmış bir morfolojiye sahip alanların olması ile birlikte TEM görüntüleri, güçlü bir asit ortamında interkalasyon prosesi ile nanotüplerin başarılı bir şekilde açılarak grafen nano şeritlere dönüştürüldüğünü işaret etmektedir.

4.2. NANOKOMPOZİT KARAKTERİZASYONU

4.2.1.PVDF-GNR Nanokompozit Filmlerin Kristalin Yapı Analizi

Grafen nanoribbon (GNR) esaslı nanokompozitlerdeki PVDF'nin kristal formlarını karakterize etmek için XRD ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9 (a)'da sunulan XRD deseni, 2θ ~20,8°'de PVDF-GNR nanokompozit filmlerinin güçlü ve karakteristik bir kırınım tepe noktasının kristalin β fazının (110) düzlemine karşılık geldiğini göstermektedir. Ayrıca, GNR katkılanma miktarı artıkça tepe yoğunluklarının da hafifçe artığı gözlenmektedir. β fazına karşılık gelen bir diğer tepe noktası 2θ=36,6° gözlemlenmiştir [168]. 18,5°'deki tepe noktası α-fazı (020) kristal düzlemlerine karşılık gelir. XRD deseni saf polimerdeki PVDF'nin γ fazına ve GNR katkılanmış filmlere ait 2θ=39,5°'de konumlanmış pik sergilemektedir [170].

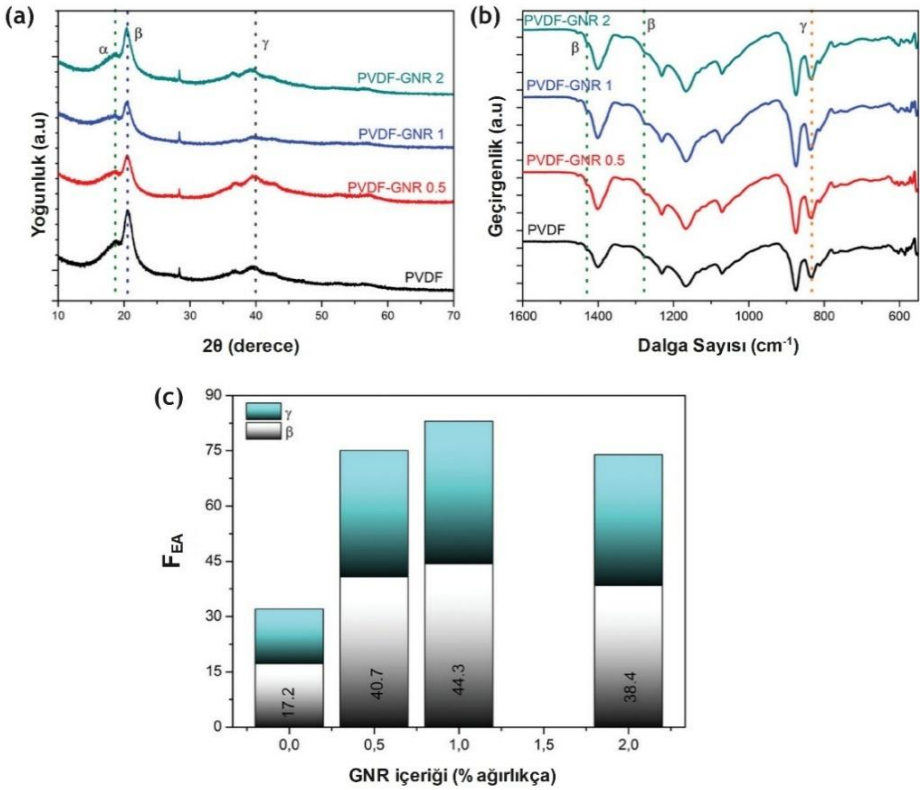
Toplam kristallik **(**F_t**)**, *β*-(F_β) ve *γ*-(F_γ) faz kristalliği, numunelerin dekonvolüsyon ile XRD deseninden aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır [171].

$$F_t = \frac{\sum A_t}{\sum A_t + \sum A_{am}} \times 100\%$$

$$F_\beta = F_t \times \frac{\sum A_\beta}{\sum A_\alpha + \sum A_\beta + \sum A_\gamma} \times 100\% \qquad (4.5)$$

$$F_\gamma = F_t \times \frac{\sum A_\gamma}{\sum A_\alpha + \sum A_\beta + \sum A_\gamma} \times 100\%$$

Burada, $\sum A_t, \sum A_{am}, \sum A_\beta, \sum A_\gamma$ sırasıyla toplam, amorf ve β ve γ-kristalin fazlarına ait alanları ifade etmektedir.



Şekil 4.9: (a) PVDF-GNR nanokompozit filmlerin XRD desenleri, (b) PVDF-GNR nanokompozit filmlerin FT-IR spektrumları, (c)PVDF-GNR nanokompozit filmlerinde elektroaktif fazın yüzde oranı.

Saf PVDF filminin toplam kristalinitesi %38 olarak hesaplanmıştır ve bu değer literatürde yer alan aynı çözücü kullanılmış film çalışmalar ile benzerlik göstermektedir [172-173].

PVDF matrisine GNR dahil edilmesi, polimerin kristal faz dönüşümünü belirgin şekilde etkilemiş ve özellikle piezoelektrik özelliklerle ilişkili fazların oranında artış sağlamıştır. Saf PVDF film ile karşılaştırıldığında, PVDF-GNR 1 kompozitinde β-faz oranı (F_β) %28'den yaklaşık %38'e yükselmiş, γ -faz oranı (F_γ) ise %10'dan %15 seviyelerine çıkmıştır. Bu artışlar, GNR ilavesinin PVDF zincirlerinin düzenlenmesini teşvik ederek kristalin faz oluşumunu desteklediğini ve matris üzerinde faz dönüşümünü kolaylaştırıcı bir rol oynadığını göstermektedir.

PVDF esaslı filmlerin fazlarını daha detaylı araştırmak amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.9 (b) sunulan FT-IR spektrumlarında 614, 764, 873 ve 1149 cm^{-1}'deki pikler PVDF'in *TGTG'* konformasyonundan kaynaklanan α fazına atfedilmektedir. γ- fazı için karakteristik tepe noktası 832 ve 1234 cm^{-}

[1]'de gözlenmiştir [174]. 1275 cm^{-1}'deki absorpsiyon piki, PVDF'deki moleküler yapının titreşim davranışından kaynaklanan -CF_2 uzamasını gösteren polar β fazının varlığını göstermektedir [175]. Bununla birlikte, 1275 cm^{-1} (β) ve 1234 cm^{-1} (*γ*) piklerinin varlığında, 840 ve 510 cm^{-1} pikleri *γ* fazı olarak kabul edilir. PVDF'deki (F_{EA}) elektroaktif (β ve *γ*) Eşitlik (4.6) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$F_{EA} = \frac{A_{EA}}{(\frac{K_{840}}{K_{764}})A_{763} + A_{EA}} \tag{4.6}$$

$F_{EA,}$ elektroaktif β ve *γ* fazının bağıl kesrini temsil ederken, A_{EA}, A_{764} sırasıyla 840 ve 764 cm^1 dalga boylarındaki piklerin geçirgenlik (*transmittans*) yoğunluklarıdır. K_{840} ve K_{764}, sırasıyla karşılık gelen dalga sayılarındaki emilim katsayısıdır [176]. PVDF esaslı nanokompozitler için elektroaktif fazın yüzdelik içeriği Şekil 4.9(c)'de gösterilmektedir. GNR'nin PVDF matrisine dahil edilmesinin β ve *γ* faz kristallerinin oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür.

FT-IR spektrumdan elde edilen hesaplamalara göre, PVDF matrisindeki ağırlıkça %1 GNR ~ %83'lük bir değerle maksimum elektroaktif faz oranı sonuçlanırken, saf PVDF filmin β ve *γ* faz toplamı ~ %32'dir. Ancak, % 2 ağ. oranında GNR eklendiğinde, aglomere olan dolgular nedeniyle F_{EA}'da bir azalma gözlemlenmiştir. Şekil 4.9(c), gama fazı içeriğinin tüm numunelerde daha düşük olduğunu ve PVDF-GNR 1 nanokompozit filmin maksimum %38,7'lik bir β- fazı fraksiyonu sergilediğini göstermektedir. Sonuç olarak, PVDF matrisine GNR ilavesi, β ve *γ* fazlarının yüzde içeriğinde artışa yol açarak ağırlıkça % 1 katkılanma oranında ~ %83'lük maksimum elektroaktif faz oranına ulaşılmasını sağlamıştır; bu durum nanokompozit filmlerin piezoelektrik özelliklerinde belirgin bir iyileşmeye işaret etmektedir [177]. XRD bulgularıyla uyumlu sonuçlar gösteren FT-IR analizi ile GNR katkılanmasının, PVDF matrisinin kristal yapısını önemli ölçüde etkilediği ve β faz oluşumunu teşvik ettiği sonucuna ulaşılabilir.

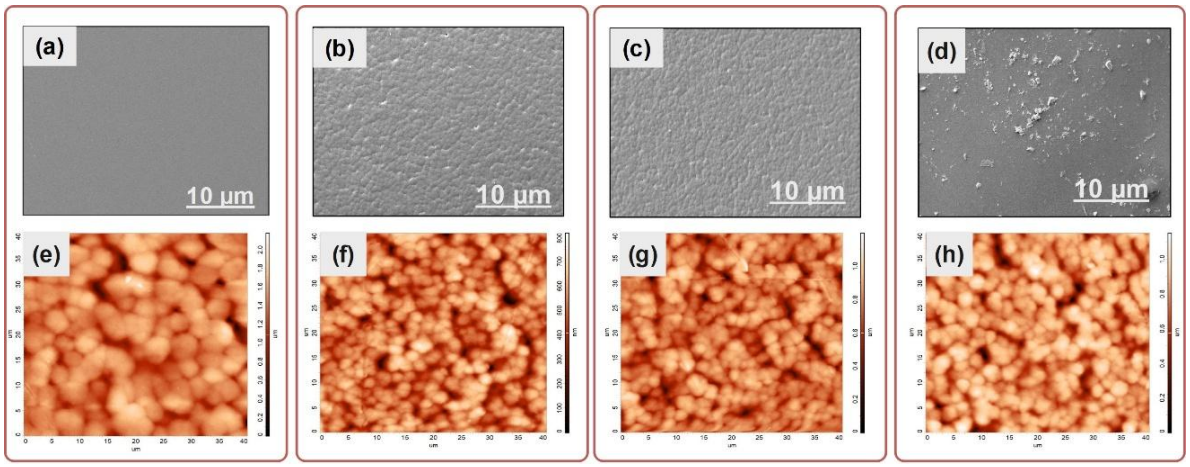
Sonuç olarak, β faz oranındaki artış GNR'lerin PVDF zincirleri ile güçlü fiziksel etkileşimler kurarak zincirlerin daha düzenli hizalanmasını kolaylaştırdığını göstermiştir. GNR'lerin yüksek yüzey alanı ve iletken yapısı, kristal çekirdeklenmesini teşvik ederek β faz oluşumunu artırmıştır. Ayrıca, dolgu oranındaki artış durumunda (ağ. % 2) görülen β faz azalışı, GNR'lerin matris içerisinde homojen dağılmaması ve aglomerasyon eğiliminden

kaynaklandığını ve dolgu miktarı ile kristalinite arasında optimum bir denge olması gerektiğini ortaya koymaktadır.

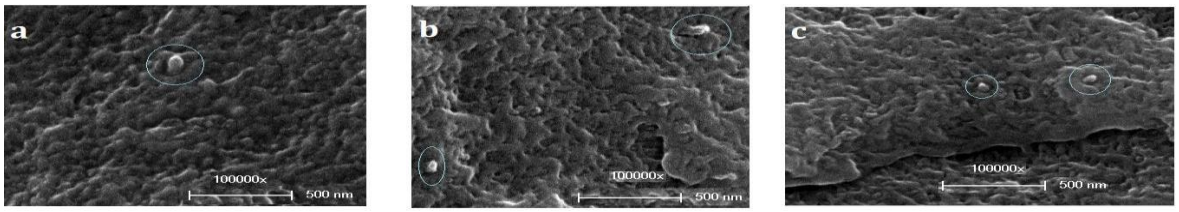
4.2.2.PVDF-GNR Nanokompozit Filmlerin Morfolojik Analizi

PVDF esaslı nanokompozit filmlerin yüzey, kesit morfolojisi ve topografyasını incelemek amacıyla SEM ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'de PVDF esaslı nanokompozitlerin SEM ve AFM analizi ile elde edilen yüzey morfoloji ve topografyasına ait görüntüler sunulmuştur. Şekil 4.10(a)'da görüldüğü üzere, PVDF film pürüzsüz ve gözeneksiz bir yapıyla sahiptir. Saf PVDF filmle karşılaşılaştırıldığında, ağırlıkça %0,5 ve %1 nanokompozitlerinde GNR nanopartiküllerin homojen bir şekilde PVDF matrisi içerisinde dağıldığı yüzey görüntülerinden görülmektedir. Kompozitteki GNR dolgusunun oranı artıkça, filmin yüzeyinde daha fazla aglomere olmuş bölgeler gözlemlenmiştir. (Şekil 4.10(d)).

GNR katmanlarının nanometre boyutundaki etkilerinden dolayı oluşan güçlü Van der Waals kuvveti partiküler arası çekim oluşturarak aglomerasyona sebep olmuştur. Şekil 4.11'da kesit alanına ait görüntüler sunulmuştur. Bu görüntülerde, PVDF matrisindeki %0,5 ve %1 katkılanma oranındaki GNR dağılımının nanometre ölçeğinde ve oldukça homojen olduğu görünmektedir.

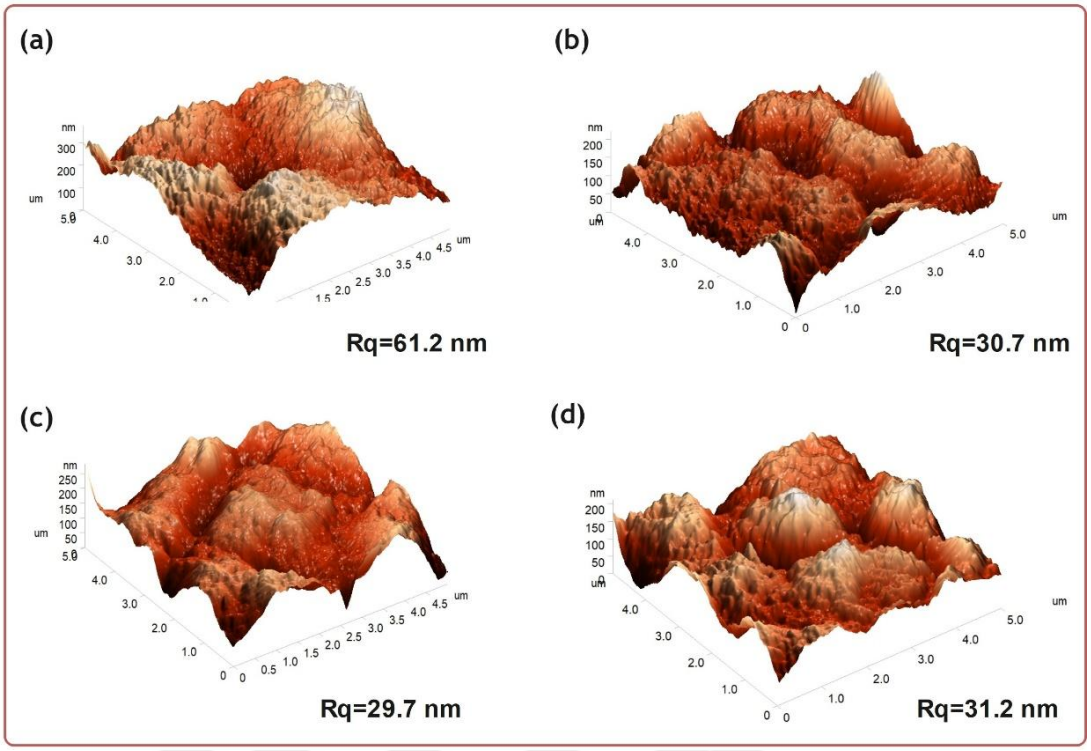


Şekil 4.10: PVDF esaslı filmlerin SEM ve AFM görüntüleri (a ve b) PVDF (b ve f) PVDF-GNR 0.5 (c ve g) PVDF-GNR 1 (d ve h) PVDF-GNR 2.



Şekil 4.11: Kesit alan SEM görüntüleri (a) PVDF-GNR 0.5 (b) PVDF-GNR 1 (c) PVDF-GNR 2

PVDF esaslı filmlerin yüzey topoğrafyasını ve pürüzlülüklerini araştırmak için AFM analizi kullanılmıştır. Şekil 4.10(e-h)'te saf PVDF ve PVDF-GNR kompozit filmlerin AFM görüntülerini göstermektedir. Çözücü ve film kalınlığı, film pürüzlülüğünü etkileyen önemli parametrelerdir. Yüksek kaynama noktalı NMP'nin çözücü olarak kullanılmasına bağlı olarak tüm filmlerin yüzeylerinden mikro boyutlarda gözenekler gözlemlenmiştir. NMP, polimer çözeltisi içerisinde iyi bir çözünürlük sağlarken, aynı zamanda buharlaşma sürecinde belirli koşullar altında faz ayrışmasına yol açabilir. Bu süreçte, NMP'nin kaynama noktası (202°C) yüksek olduğundan, filmin yüzeyinde buharlaşma sırasında gözeneklerin oluşumunu kolaylaştırabilir.. Özellikle, çözücünün hızlı buharlaşması mikro gözeneklerin meydana gelmesine yol açan bir etki yaratır. AFM analizi ile gözlemlenen bu mikro gözenekli yapıların sayı ve boyutu GNR katkılanma oranı ile de ilişkilidir. SAF PVDF filmi, mikron boyutunda küre benzeri alanlardan oluşurken, matrise GNR'lerin eklenmesiyle küreler mikron altı boyutlardadır. Ayrıca, daha kompakt ve yoğun bir şekilde paketlenmiş küresel yapılar, GNR nanopartiküllerinin matriste homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir **[178].** Bu sonuçlar %0,5 ve %1 ağırlık oranında GNR katkılanmış PVDF kompozitlerin SEM görüntüleriyle de tutarlılık göstermektedir.



Şekil 4.12: PVDF esaslı filmlerin 3B yüzey AFM görüntüleri a) PVDF b) PVDF-GNR 0,5 c) PVDF-GNR 1 d) PVDF-GNR 2.

PVDF esaslı film örneklerinin 5 µm x 5 µm tarama alanında 3-boyutlu (3B) yüzey AFM görüntüleri Şekil 4.12'da sunulmaktadır. 3 boyutlu AFM görüntüsünde film yüzeyindeki en yüksek tepe noktaları parlak alanlar olarak ifade edilirken, karanlık alanlar vadileri temsil etmektedir. AFM analizinde, yükseklik değişimlerinin genel tanımını veren ve yoğun olarak kullanılan yükseklik parametreleri ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_{ave}) ve pürüzlülüğünün ortalama karesinin karekökü (R_q) olup bu değerler Tablo 4.4'te verilmiştir. R_{ave} değeri tane boyutuna bağlıdır; mikro parçalar kalınlaştıkça yüzey pürüzlülüğü artar [179]. Şekil 4.8 (e-h) yer alan küresel boyutlarda düşüşün gözlemlendiği görüntülerden, beklenildiği gibi kompozitlerin yüzey pürüzlülüğü saf PVDF'ye göre azalmıştır. Bu durum, küresel parçacıklar küçüldükçe polimer matrisin homojenliğinin ve tekdüzeliğinin artmasına bağlanabilir. Özellikle %0,5 ve %1 katkılanma oranlarında düşen yüzey pürüzlülük değerleri, GNR'lerin PVDF matrisine daha düzenli bir şekilde entegre olarak yüzeyi daha kompakt ve homojen hale getirdiğini göstermektedir. GNR partikülleri PVDF matrisine eklendikçe, R_{ave} değeri saf PVDF filmi için 48,1 nm'den %0,5 GNR içeren PVDF filmi için 24,2 nm'ye ve %1 GNR içeren PVDF filmi için 23,3 nm'ye keskin bir şekilde değişmiştir. Yüzey pürüzlülük değerleri, kompozitlerin

daha düşük R_q değerleri, bir yüzeydeki tepe noktaları ile çukur noktaları arasındaki değişimin azaldığını ve bunun sonucunda daha pürüzsüz bir yüzey elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 4.4: PVDF ve nanokompozitlerin AFM analizi (Yüzey pürüzlülüğün ortalama değerleri R_{ave}, R_q).

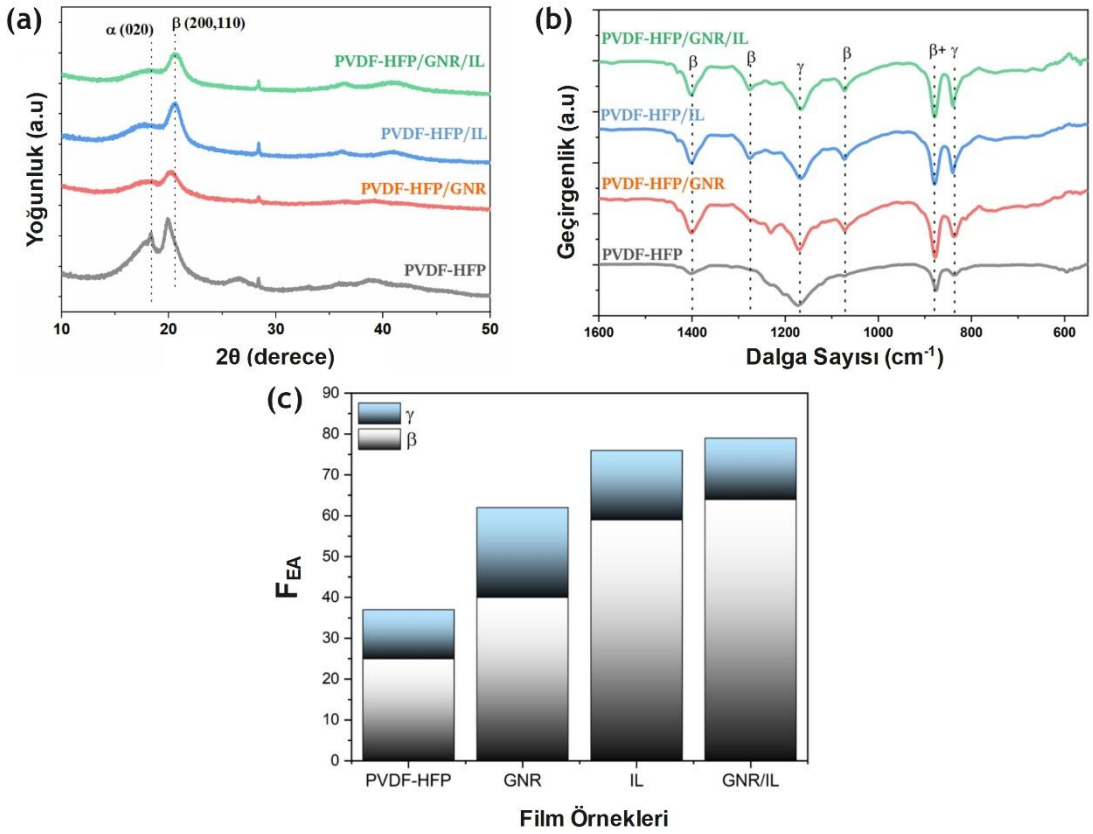
Örnek	R_{ave} (nm)	R_q (nm)
PVDF	48,1	61,2
PVDF-GNR 0,5	24,2	30,7
PVDF-GNR 1	23,3	29,7
PVDF-GNR 2	24,1	31,2

Daha küçük kürecikler sürekli ve birbirine bağlı yapılar oluşturur, bu durumda yüzey düzensizlikleri ve pürüzlülükleri azalmaktadır. GNR ilavesinin bu etkiye katkı sağladığı AFM analizi ile ortaya çıkmıştır. GNR'ler, kristallenme süreci sırasında çekirdekleştirici ajanlar olarak hareket ederek PVDF matrisi içinde daha ince bir kristal yapı oluşmasını sağlar. Bu ince yapı, yalnızca küreciklerin genel boyutunu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda daha az boşluk ve kusur nedeniyle daha pürüzsüz bir yüzey kaplanmasına da yol açmaktadır. Bununla birlikte, GNR'lerin yüksek yüzey alanı ve tabakalı yapıları sayesinde PVDF matrisindeki mikro girinti ve çıkıntıları fiziksel olarak doldurabilir. Özellikle düşük katkılanma (%0,5 ve 1) oranlarında, GNR'ler yüzeye düzgün bir şekilde yayılıp polimer zincirleriyle etkileşimleri sonucu yüzey topografyasını daha düzenli ve kompakt hale getirmiştir. Sonuç olarak, azaltılmış küresel boyut ve PVDF matrisi içindeki GNR'lerin iyileştirilmiş dağılımının birleşimi, yüzey pürüzlülüğünde önemli bir azalmaya neden olmuştur. Homojen dağılan GNR tabakalarının, PVDF matris içerisinde mikro girinti-çıkıntıları doldurarak ve yüzey alanını optimize ederek ortalama pürüzlülük değerlerinde azalmaya yol açtığı görülmüştür.

4.2.3.PVDF-HFP Esaslı Kompozit Filmlerin Kristalin Yapı Analizi

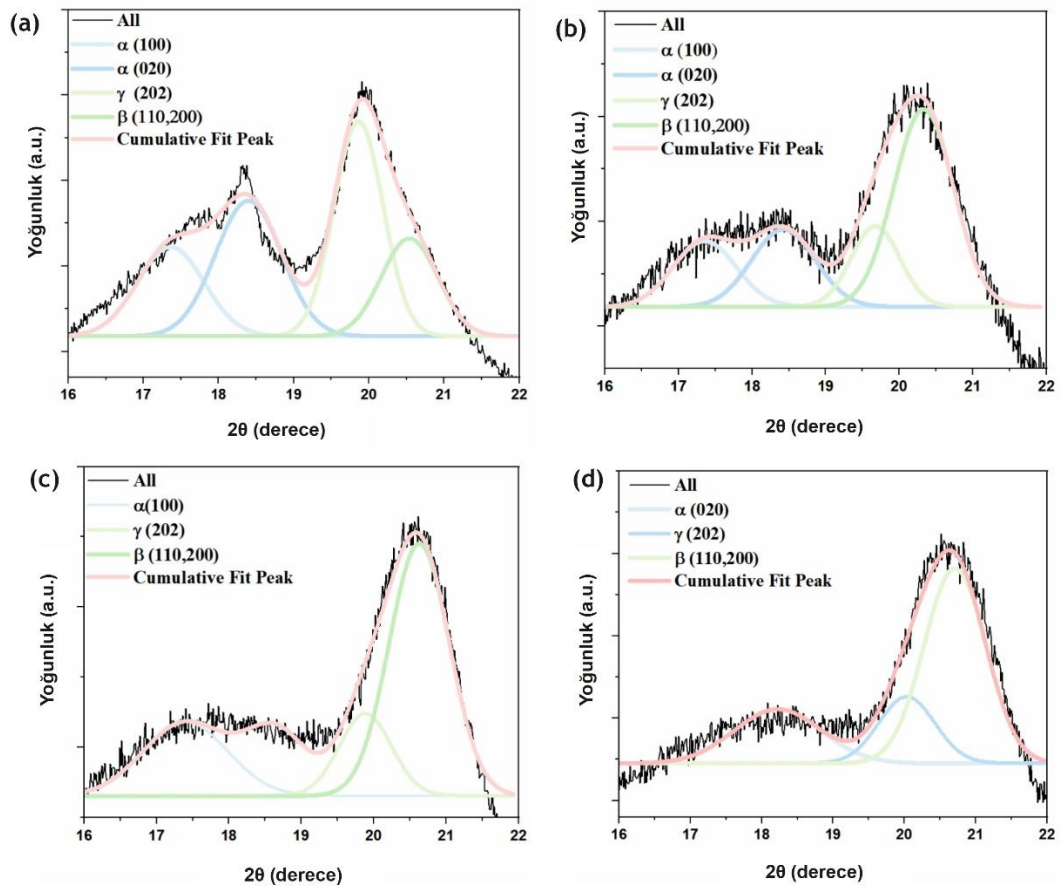
PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin kapsamlı bir faz karakterizasyonunu sağlamak için XRD ve FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13(a)'da gösterildiği gibi, PVDF-HFP filmi, α-fazı düzlemine karşılık gelen 17,8° (100), 18,6° (020) ve 26,6° (021)'da üç kırınım tepe noktasına sahiptir, 2θ=20°'de ise belirgin bir pik, β-fazının (110/200) düzlemlerine karşılık gelir. Ayrıca, saf PVDF-HFP filmi zayıf bir pik olarak görülen γ- fazını da içermektedir. 2θ=18,6°'deki karakteristik pik, grafen nano şerit ve iyonik sıvı (IL) eklenmesiyle γ-fazının (110) /(101) kristal düzlemlerine karşılık gelen 20,3° ~20,4°'ye değiştiği görülmektedir. İyonik

sıvı ve grafen nanoribbon içeren hibrit film, β- fazına karşılık gelen 20,6°'de belirgin bir tepe noktası sergilemektedir. Ayrıca, 2θ=26,6°'daki tepe noktası GNR, IL ve GNR/IL katkılı filmlerin XRD desenlerinde tamamen ortadan kalktığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre matrise IL ve GNR nanoparçacıkların ilave edilmesi PVDF-HFP'nin α fazından elektroaktif fazlara dönüşümünü doğrulamaktadır [180].



Şekil 4.13: PVDF-HFP esaslı filmlerin kristalin analizi grafikleri (a) Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin XRD deseni (b) Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin FT-IR spektrumları (c) Numunelerin elektro-aktif faz fraksiyon değişimi.

PVDF-HFP esaslı filmlerin α, β ve γ fazlarının konformasyonlarını belirlemek ve fraksiyonlarını elde etmek için XRD desenlerinden dekonvolüsyon ile hesaplanmıştır ve Şekil 4.13 (c)'de verilmiştir. Tüm örnekler ve elektroaktif polarize α, β ve γ fazları, dekonvolüsyon edilmiş piklerden hesaplanmış ve hesaplanan değerler Tablo 4.5'de sunulmuştur. Film örneklerinin, β fazı içeriği saf polimer için %18,4'ten GNR, IL ve GNR/IL katkılı filmler için sırasıyla %34,7, %37,8 ve %47'ye yükselmiştir. Özellikle IL katkısı ile α ve γ fazlarının etkili bir şekilde azaltıldığı ve β fazı miktarının önemli ölçüde artığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.14: PVDF-HFP esaslı filmler için XRD desenin farklı kristal fazlarının tepe noktası dekonvolüsyonu (a) PVDF-HFP (b) PVDF-HFP/GNR (c) PVDF/IL (d) PVDF-HFP/GNR/IL.

Tablo 4.5: PVDF-HFP esaslı filmlerin kristalin faz fraksiyonları.

Örnek	F_t (%)	F_α (%)	F_β (%)	F_γ (%)
PVDF-HFP	73,5	38,6	18,4	16,5
PVDF-HFP/GNR	73,1	26,8	34,7	11,6
PVDF-HFP/IL	74,2	25,4	37,8	10,7
PVDF-HFP/GNR/IL	80,4	18,6	47	14,7

PVDF-HFP esaslı filmlerin kristalliniteleri̇nin ayrıntılı analizi, Şekil 4.11 (b)' de yer alan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. FT-IR spektroskopisi, saf PVDF-HFP ve PVDF-HEP kompozitlerinin faz değişimlerine ilişkin ayrıntılı bilgiler sağlamaktadır.

Saf PVDF-HFP filmin FT-IR spektrumlarında 615 cm^{-1} ve 1071 cm^{-1}'deki pikler α fazına karşılık gelirken, 1401 ve 1172 cm^{-1} 'deki pikler PVDF-HFP'nin β fazını göstermektedir. 840 cm^{-1} ve 880 cm^{-1} 'deki pik tepe noktaları toplam elektroaktif fazı (β ve γ fazlarından oluşan) göstermektedir [181]. Ayrıca, 1235 cm^{-1} 'deki tepe noktası γ-fazına atfedilmektedir. GNR ve IL matrise dahil edildikçe, 840, 880, 1275 ve 1401 cm^{-1}'deki pik şiddeti artmakta ve bu artış elektroaktif fazların daha belirgin hale geldiğini göstermektedir. Denklem 4.6 kullanılarak hesaplanan PVDF-HFP esaslı film örneklerinin elektroaktif faz içeriği (F_{EA}) Şekil 4.11(c) ve Tablo 4.6'de sunulmuştur.

Tablo 4.6: PVDF-HFP esaslı film örneklerinin elektroaktif faz değerleri.

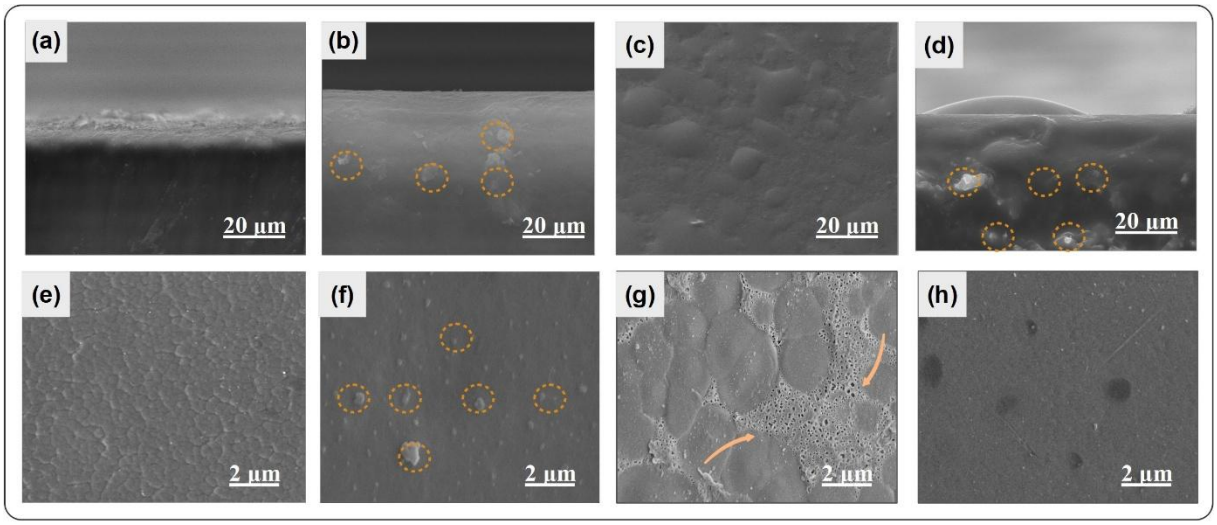
Film Adı	**Elektroaktif Faz (F_{EA})** %
PVDF-HFP	37.6
PVDF-HFP/GNR	77.5
PVDF-HFP/IL	82
PVDF-HFP/GNR/IL	84

%1 ağırlık oranında GNR ilave edilmesi ile, saf PVDF-HFP filmine kıyasla elektroaktif fazda önemli bir artış görülmüştür. Gözlemlenen β fazı artışı grafen nanoribbon parçacıkları ile polimer matris arasındaki etkileşim mekanizması ile açıklanabilir. GNR'lerin yüzeyindeki polar gruplar (-COOH, -OH) PVDF-HFP moleküler zincirleriyle hidrojen bağları oluşturabilir, bu da arayüz etkileşimini artırır ve moleküler zincir segmentleri indüklenen kristallenme sürecinde tüm trans β faz kristalleri oluşturma eğiliminde davranış sergiler [182]. İyonik sıvının eklenmesiyle elektroaktif faz içeriği %76'ya artmıştır. PVDF-HFP/IL örneği için F_{EA} değeri, IL'nin çözücü buharlaştırma sırasında elektroaktif β-fazının çekirdeklenmesi için yardımcı madde olarak etkili bir rol oynadığını göstermektedir; bu durum negatif yüklü klor anyonu [Cl^-] ile PVDF-HFP'nin pozitif yüklü dipolar momenti arasındaki önemli elektrostatik etkileşime

atfedilebilir ve β-fazının daha etkili bir şekilde oluşması kolaylaştırır. F_{EA} değeri PVDF-HFP/GNR/IL filmi için %81 değerine kadar ulaşmaktadır. Sonuçlar, elektroaktif β-fazının çekirdeklenmesi için iyonik sıvı ve grafen nanoşeritin sinerjik etkisini göstermektedir.

4.2.4.PVDF-HFP Esaslı Kompozit Filmlerin Morfolojisi ve Topografyası

Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP kompozitlerine ait ince filmlerin yüzey, kesit morfolojisi ve topografyasını incelemek amacıyla FE-SEM ve optik profilometre analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15'de PVDF-HFP esaslı filmlerin yüzey ve kesit alan SEM görüntüleri göstermektedir.

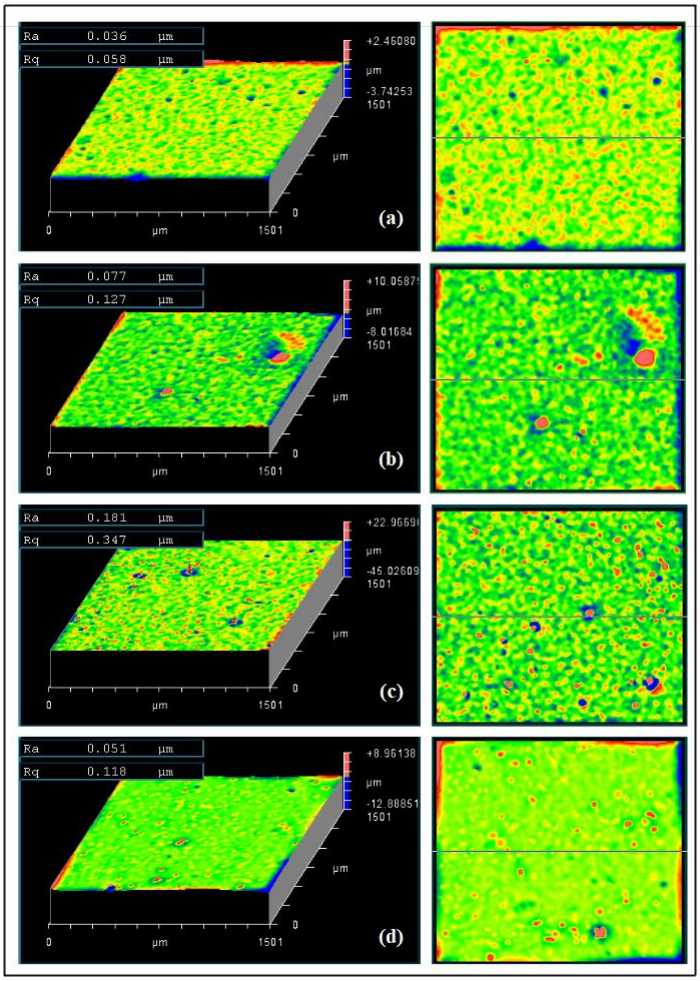


Şekil 4.15: PVDF-HFP esaslı filmlerin kesit alan ve yüzey SEM görüntüleri (a-d) Kesit alan (e-h) Yüzey görüntüleri; PVDF-HFP (a,e); (b,f) PVDF-GNR; (c,g) PVDF-HFP/IL (d,h) ; PVDF-HFP/GNR/IL *(Kesit ve yüzey alanı için büyütme oranı:10k ve 20k)*.

Saf PVDF-HFP film mikro ölçekte hafif pürüzlü, ancak genel olarak düzgün bir yüzey morfolojisi sergilemektedir. Şekil 4.15 (b, f)' deki kesit alan görünümü, filmin orijinal yoğun ve gözeneksiz polimer yapısından ağ. %1 oranında GNR ilavesi ile kesit ekseni boyunca düzgün bir dağılımda mikro çıkıntılara sahip bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir. PVDF-HFP/IL'lerin kesit alan görüntüsü, IL'lerin düzensiz şekilli bir yapıda ve dağılmış damlacıklar halinde olduğu kompakt bir film göstermektedir (Şekil 4.15 (c)). Ayrıca, Şekil 4.15(g)'de yer alan filmin yüzey görüntüsü incelendiğinde, IL ile polimer matris arasında zayıf uyumluluk ve gözenekli boşlukların oluşumu dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, IL'nın çekirdekleştirici ajan olarak etki etmesine bağlı olarak PVDF-HFP matrisinde küçük küreciklerin oluşumu gözlemlenir. Çeşitli PVDF esaslı kompozit yapılarda benzer küresel yapı oluşumları bildirilmiş

olup, belirgin küresel mikro yapı ve küresel boyuttaki azalma en etkili çekirdeklendirici ajan olarak [Cl^-] içeren iyonik sıvılarda daha belirgin olduğu görülmüştür [182].

Şekil 4.15 (d ve h)'da görüldüğü gibi, IL ve GNR'nin birlikte kullanılmasıyla yüzey morfolojisinin homojen ve kompakt bir film görünümüne dönüştüğü gözlemlenmiştir. GNR tabakalarının (turuncu işaretli bölgeler) polimer matris içindeki düzgün dağılımını açıkça göstermektedir. IL etkisiyle birlikte daha düzenli bir yapı formuna ulaşan hibrit film, GNR ve IL'nin ayrı ayrı kullanıldığı filmlere göre daha homojen bir dağılım ve düşük aglomerasyon izlerine sahip bir görüntüdedir. GNR ve IL kombinasyonu, grafen nanoşeritlerin varlığının polimer matris içindeki iyonik sıvının homojen dağılımını artırabileceğini, böylece arayüz etkileşimlerinin ve genel kompozit homojenliğinin iyileştirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.16: PVDF-HFP esaslı ince filmlerin 3D ve 2B'lu topografya görüntüleri (a) PVDF-HFP (b) PVDF-HFP/GNR (c) PVDF-HFP /IL (d) PVDF-HFP/GNR/IL.

PVDF-HFP esaslı filmlerin yüzey pürüzlülüğü optik profilometre kullanılarak analiz edilmiş 2 boyutlu ve 3 boyutlu topografya görüntüleri Şekil 4.16'da sunulmuştur. PVDF-HFP esaslı filmlere ait yüzeylerin R_{ave} ve R_q değerleri Tablo 4.7'da verilmiştir.

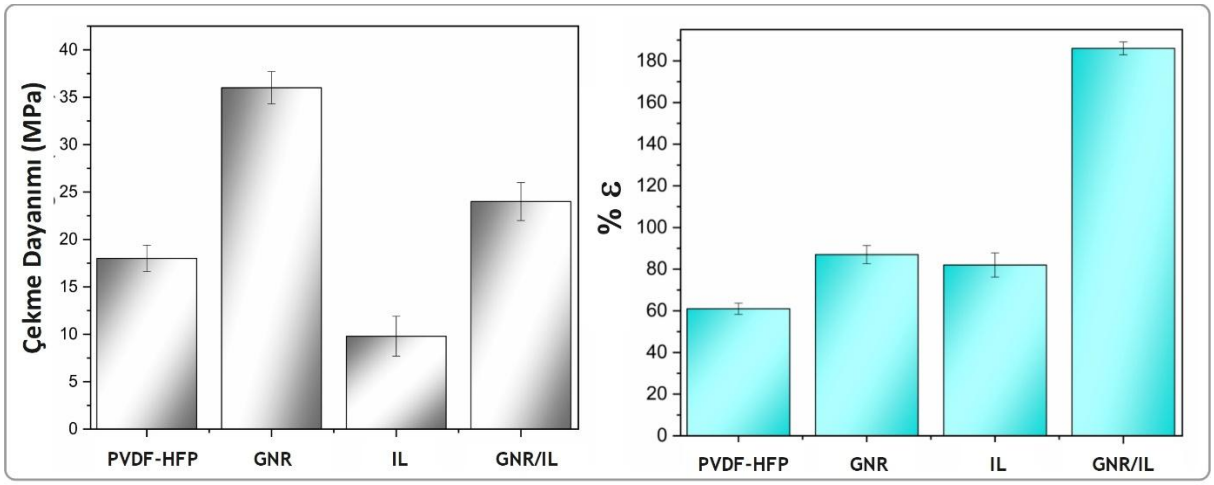
Tablo 4.7: Optik profilometre ile ölçülen PVDF-HFP esaslı film yapılarının pürüzlülük değerleri.

Örnek	PVDF-HFP	PVDF-HFP/GNR	PVDF-HFP/IL	PVDF-HFP/GNR/IL
R_a (nm)	36	77	181	51
R_q (nm)	58	127	347	118

Saf PVDF-HFP 36 μm ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_{ave}) ile düzgün ve pürüzsüz bir yapıya sahiptir. Yer yer düşük mikro çıkıntılar bulunması ile birlikte saf PVDF-HFP film düzgün bir polimer tabakası görüntüsü vermektedir. GNR katkılanması ile birlikte yüzey pürüzlülüğü 77 nm'ye ulaşmıştır. Yüzeyde hafif çıkıntılar ve belirgin topografik yapılar olduğu görülmektedir. GNR'ler yüzey pürüzlülüğünü artırsa da, dağılımının nispeten homojen olduğu görülmektedir. Polimer matrise IL takviyesi ile birlikte R_a ve R_q 181 ve 347 nm ile kompozit filmlerin en yüksek yüzey pürüzlülük değerlerine ulaşılmıştır. Yüzeyde çok daha belirgin çıkıntılar, çukurlar ve yüksek düzeyde düzensizlik bölgeler görülmektedir. SEM görüntülerinde de anlaşılacağı üzere faz ayrımı ve/veya zayıf etkileşimlere bağlı olarak pürüzlülük ciddi oranda artmıştır. PVDF-HFP/IL filminin yüzey pürüzlülüğünde görülen bu önemli artış, yüzey görüntülerinde yer alan filmlerin artan küresel yapısını ve yüksek yüzey kristallenmesini yansıtmaktadır [183]. GNR ve IL'nin birlikte kullanılması ile hazırlan PVDF-HFP/GNR/IL filminin yüzey pürüzlülüğü 51 μm'ye düşmüştür. Bu GNR ve IL'nin ayrı ayrı kullanıldığı filmlerin yüzey pürüzlülük değerlerine göre düşük bir değerdir. GNR ve IL'nin birlikte kullanımı, iyonik sıvı ve GNR arasındaki etkileşimler sayesinde filmin yapısını daha stabil ve yüzey topografyasını dengeli hale getirmiştir. Bu sonuç, imidazolyumun elektrofilik katyonları ile GNR yüzeyindeki aromatik halkalar arasında etkileşime işaret etmektedir [184]. İnce filmin yüksekliklerinde gözlemlenen sapmalar 2B haritalarda yansımıştır. 2-boyutlu görüntüler, filmin düzgün bir topografyaya ve homojen bir yüzeye sahip olduğunu göstermekte olup, bu sonuçlar SEM analizden elde edilen bulgularla da uyumludur.

4.2.5.PVDF-HFP Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin mekanik özellikleri tek eksenli çekme testleri kullanılarak incelenmiştir. Çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinin değişimi Şekil 4.17'te sunulmuştur.



Şekil 4.17: PVDF-HFP esaslı kompozit filmlerin (a) Çekme dayanımı (b) kopma anında uzama değerleri.

Saf PVDF-HFP film ~18 MP çekme dayanımı göstermiştir. GNR nanoparçacıklarının eklenmesiyle saf PVDF-HFP film numunesine göre çekme mukavemetinde bir iyileşme gözlemlenmiştir; bu artış GNR nano tabakalarının PVDF-HFP matrisinde iyi bir şekilde dağıldığını ve GNR'nin karbonil grubu (C=O) ile polimer matrisin flor grubu (-CF_2) arasındaki güçlü etkileşimleri işaret etmektedir. Yüksek çekme dayanımına sahip (~36 MPa) GNR katkılı film, GNR'lerin PVDF-HFP matrisine katkılandığında yük taşıma kapasitesini ve mekanik mukavemeti önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. PVDF-HFP matrisine IL katkılı film ise düşük çekme dayanımına (~12 MPa) sahiptir ve IL'nin matristeki plastikleştirici etkisini göstermektedir. GNR ve IL'nin birlikte kullanıldığı hibrit filmde GNR'nin doğası gereği yüksek mukavemeti sayesinde IL katkılı filme göre daha yüksek çekme dayanımı (~28 MPa) sergilemiştir.

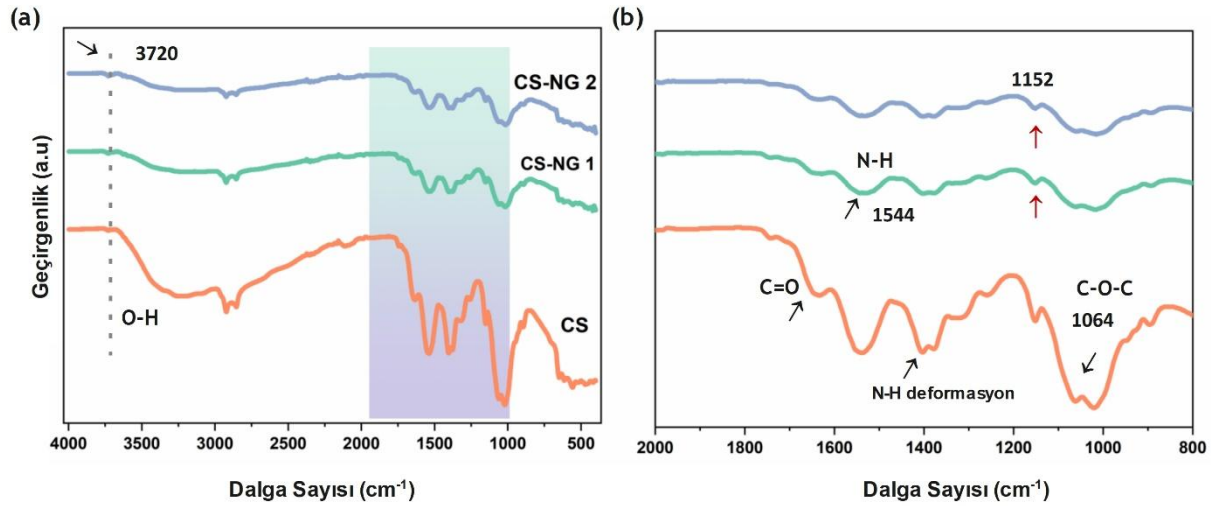
GNR katkılı filmlerde % uzama değerleri (% ε) sınırlı bir artış sergilemiştir. Bununla birlikte, saf PVDF-HFP filme kıyasla, IL katkısıyla kopma uzaması %61'den %82'ye artmaktadır. IL'nin plastikleştirici etkisiyle filmin elastikiyetinin arttığı gözlemlenmiştir. PVDF-HFP/IL'nin GNR katkılı filme göre daha düşük kopma uzaması göstermesi , polimer matris içindeki iyonik sıvının düşük homojen dağılımına, film yüzeyindeki gözenekliliğe ve zayıf moleküler etkileşimlere bağlanabilir. GNR ve IL'nin PVDF kopolimerine birlikte dahil

edilmesiyle kopma uzaması, hazırlanan örnekler içinde en yüksek (~%185) değerine ulaşmıştır. Bu, GNR ve IL'nin sinerjik etkisi ile hem dayanıklı hem de yüksek elastikiyetli bir film elde edildiğini göstermektedir. Sonuç olarak, iyi dağılmış grafen nanoşerit ile polimer matris arasındaki arayüzdeki etkileşimler, mekanik deformasyon sırasında daha verimli yük aktarımını sağlarken, IL polimer matrisini plastikleştirerek, polimer zincirlerin hareketliliğini artırmıştır. Bu gelişmiş hareketlilik, stres altında daha iyi bir enerji dağılımı sağladığını ve mekanik performansı iyileştirdiğini işaret etmektedir. Mekanik mukavemetteki artış, kompozit hibrit filmin esneklik ve dayanıklılık gerektiren uygulamalar için özelliklerini optimize etmek için etkili bir şekilde tasarlandığını göstermektedir.

4.2.6. Kitosan/Azot Katkılı Grafen Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

4.2.6.1.FT-IR Analizi

FT-IR analizi ile kitosan (CS) ve azot katkılı grafen (NG) bileşenleri arasındaki potansiyel etkileşimler belirlenmiştir ve FT-IR spektrumları Şekil 4.18'te sunulmaktadır. CS filminde, 3720 ve 3000 cm^{-1} dalga boylarına karşılık gelen O-H ve NH_2 titreşimleri, 2850 cm^{-1} C-H, 1408 cm^{-1} amid N-asetil ($NHCOCH_3$) grubundaki N-H,1647 cm^{-1} C=O, 1378 cm^{-1} birincil alkol grubunun C-OH gerilmesi, C-O-C glikozit köprüsünün simetrik ve asitmetrik gerilmesi (~1064 cm^{-1}) ve ikincil bir OH grubunun C-O titreşimi (~1028 cm^{-1}) görülmektedir [185]. Şekil 4.18'de farklı konsantrasyonlarda azot katkılı grafen içeren (ağırlıkça %0,05 ve %0,1) CS kompozitlerin FT-IR spektrumlarının katkısız filme göre değiştiğini görülmektedir. 3720 cm^{-1} ve 3000-3500 cm^{-1} aralığında, saf kitosana göre bant şiddetindeki azalma ve daralma, azot katkılanmayla birlikte O-H ve N-H gruplarının bir kısmının reaksiyona girdiğini ve/veya yeni bağlar oluşturduğunu göstermektedir.

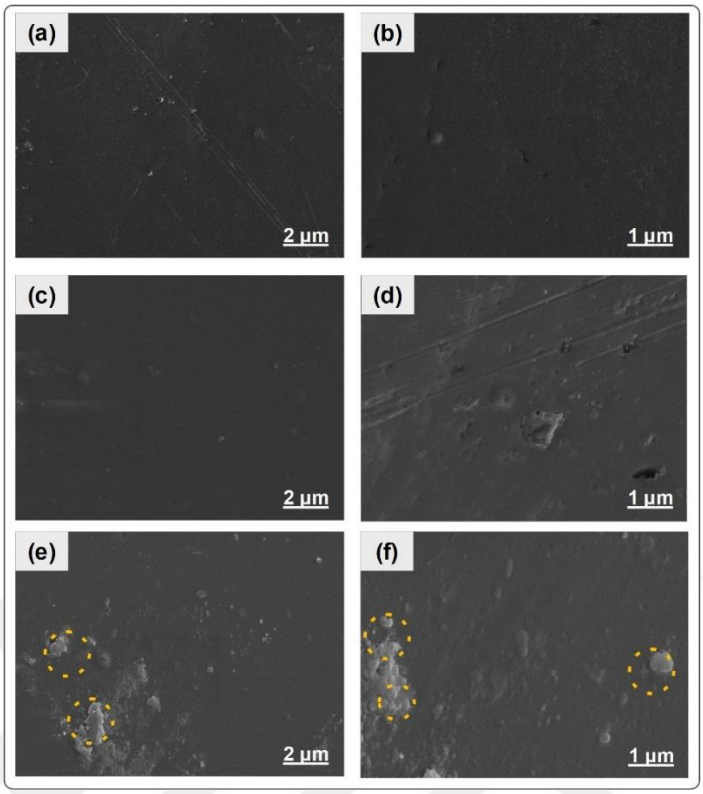


Şekil 4.18: Saf CS, CS-NG 1 ve CS-NG 2 nanokompozitlerin FT-IR spektrumu (a) 4000-450 cm^{-1} (b) 2000-800 cm^{-1} arası spektrum

Kitosana NG katkılanması ile birlikte en çok etkilenen spektral aralığa (~1600 cm^{-1} ile 1400 cm^{-1}, N-H ve C=O titreşim bölgelerini kapsayan) odaklanan ayrıntılı spektrum 4.18 (b)'de yer almaktadır. Karbonil ve amit gruplarına ait bu pikler, kitosan-NG arasında hidrojen bağı ve/veya elektrostatik etkileşimleri varlığına atfedilebilir.1650-1700 cm^{-1} (C=O) ve 1064 cm^{-1} (C-O-C) bantları azot katkılı örneklerde de gözlenmekte, ancak şiddetlerinde ve konumlarında hafif kaymalar gözlemlenmektedir; bu da azot katkılanmanın kitosanın zincir yapısında kimyasal değişiklere yol açtığına işaret eder. Özellikle 1064 cm^{-1}'deki C-O-C pikinde azalma, olası çapraz bağlanma ve/veya fiziksel etkileşimlere işaret etmektedir. Bununla birlikte, 1152 cm^{-1} civarında ortaya çıkan pik, kitosan yapısına azot atomlarının başarılı bir şekilde dahil edildiğini ve C-N veya aromatik halkalarla ilişkili titreşimini göstermektedir. Sonuç olarak, FT-IR spektrumunda gözlemlenen, OH ve N-H gruplarındaki değişim, C-O-C ve C=O piklerinde zayıflama ya da yer değişimi, yeni oluşan C-N veya aromatik titreşim bantlarına atfedilecek pikler NG katkısının kitosanın zincir yapısını etkilediğini doğrulamaktadır.

4.2.6.2. Kitosan/ NG kompozitlerinin SEM Görüntüleri

Şekil 14.19'da saf kitosan film ve kitosan/azot katkılı grafen nanokompozitlerin yüzey morfolojileri verilmiştir.



Şekil 4.19: Saf kitosan ve kitosan/azot katkılı grafen nanokompozit SEM görüntüleri (a,b) CS (c,d) CS-NG 1 (e,f) CS-NG 2 *(Büyütme oranı 10k ve 20k)*.

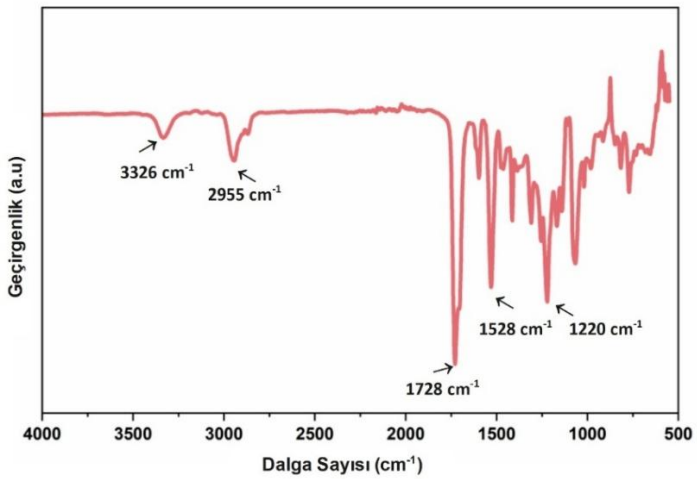
Saf kitosan yüzeyi herhangi bir yüzey kusuru ve belirgin bir gözeneklilik olmayan pürüzsüz bir film görüntüsündedir. CS/NG1 nanokompozite ait görüntülerde azot katkılı grafenin düzgün bir şekilde dağıldığını ve bazı noktalarında boşluk/mikro gözenekler oluştuğu görülmektedir. Genel olarak yüzeyi saf kitosana benzer şekilde düzgün bir formda olmasının yanı sıra bazı bölgelerde küçük partikülerin çıkıntıları gözlemlenmiştir. NG katkısı görünür bir aglomerasyon oluşturmamış, NG'nin kitosan matrisi içerinde etkili dağılımını göstermektedir. Katkılanma oranın artmasıyla birlikte, turuncu işaretli dairelerle gösterilen alanlarda belirgin aglomere olmuş N-grafen kümeleri gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, NG katkılanma miktarı artıkça gözenekli boşluklu yapıların azaldığı görülmektedir, aynı zamanda azot katkılı grafen ve polimer matris arasında güçlü hidrojen bağı etkileşimlerinin geliştiği de söylenebilir. Ancak katkılanma miktarın artmasıyla birlikte nanopartiküllerin dispersiyonun azaldığı da görülmüştür. Sonuç olarak, SEM görüntüleri katkılanma miktarının artmasıyla azot katkılanmış grafen ile kitosan matris arasındaki etkileşimin de artırdığını, aşırı katkılanmanın nanopartikül kümelenmesine yol açtığını göstermektedir. Düşük katkı oranlı NG katkısı (CS-NG 1) ile homojenlik korunurken, yüksek NG oranı (CS-NG 2) aglomerasyon eğilimini artırmış ve yüzeyde düzensizliklere neden olmuştur. Katkılanma miktarının optimum değeri, kompozit

malzeme genel performansı için önem arz etmektedir. Katkılanma oranının artması yüzey alanının ve aktif bölge erişilebilirliğinin azalması nedeniyle malzemenin genel performansını azaltır. SEM görüntüleri, ağırlıkça %0,05 NG katkılanmanın optimum oran olduğunu doğrulamaktadır.

4.2.7.Termoplasitik Poliüretan Nanofiberlerin Karakterizasyonu

4.2.7.1.FT-IR Analizi

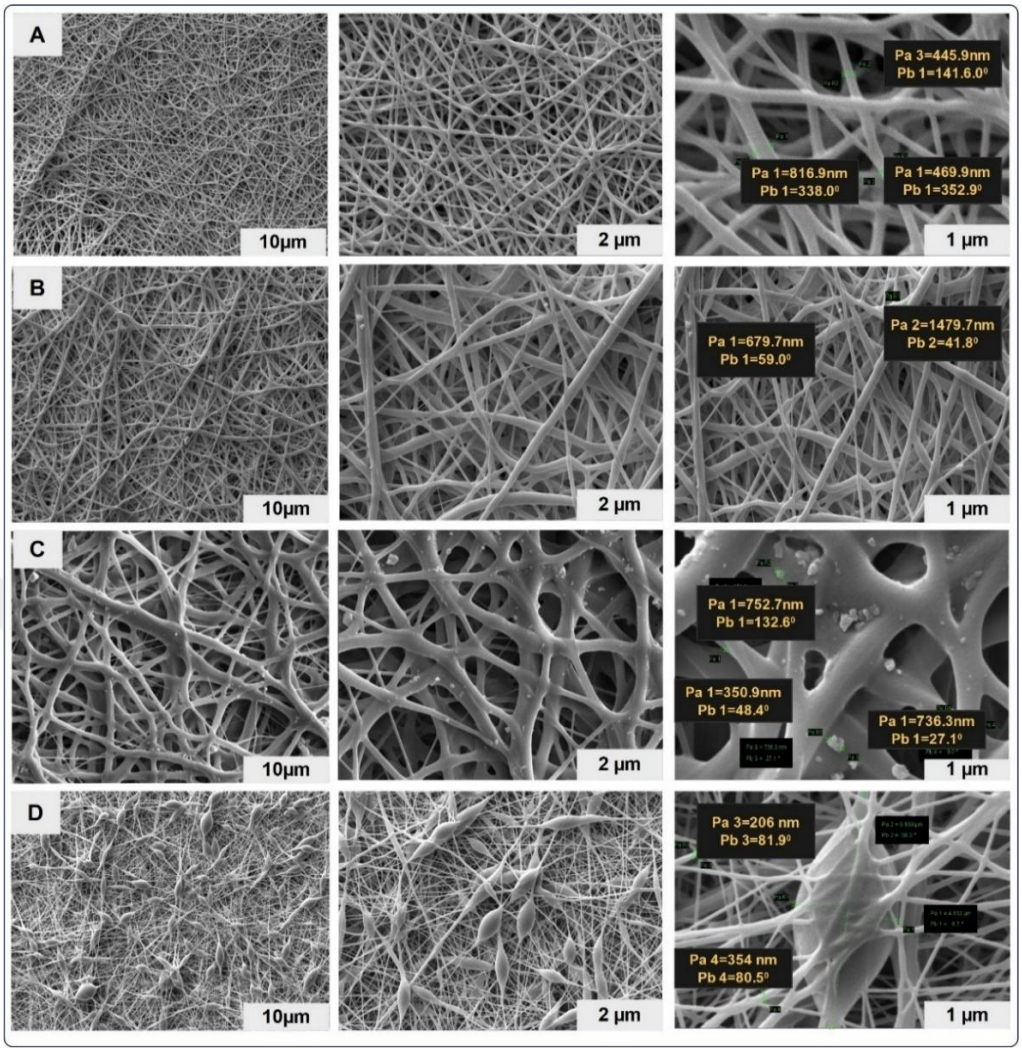
Şekil 4.20'te TPU nanofibere ait FT-IR spektrumu sunulmaktadır. FT-IR spektrumda yer alan 3326 cm^{-1} ve 2958 cm^{-1} 'deki tepe noktaları sırasıyla N-H gerilme titreşimine ve C-H polar kovalent bağ gerilme titreşimine atfedilir. 1726 cm^{-1}'deki tepe üretan bağına karşılık gelirken, 1528 cm^{-1} ve 1220 cm^{-1} tepe noktaları sırasıyla N-H düzlem içi titreşimi ve C-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [186].



Şekil 4.20: TPU nanofiberin FT-IR Spektrumu.

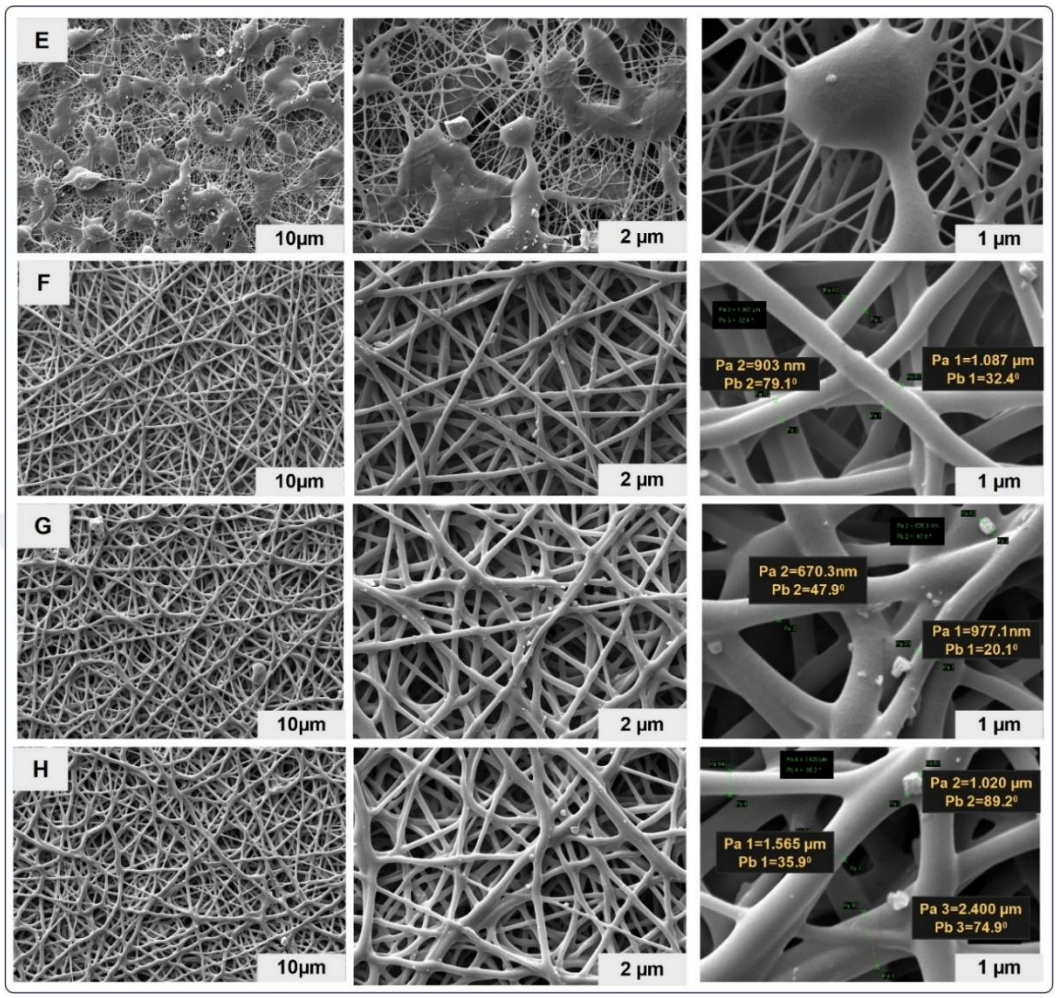
4.2.7.2. TPU nano elyafların SEM Görüntüleri

TPU nanofiber matlarının üretim optimizasyonun belirlenmesi için farklı proses koşulları altında elde edilen elyafların SEM görüntüleri incelenmiştir. Şekil 4.21'de 20 kV voltaj altında iğne ucu toplayıcı mesafesi 20 cm uzaklıkta ve farklı akış hızlarında üretilen nanofiberlerin görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 4.21: 20 kV voltaj ile farklı akış hızlarında üretilen TPU nanofiberlerin SEM görüntüleri (a) 0,1 mL/h, (b) 0,2 mL/h (c) 0,4 mL/h (d) 0,6 mL/h (*Büyütme oranları soldan sağa sırasıyla 2k,5k,20k*).

SEM görüntüleri akış hızının elyaf çapı ve dağılımı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Akış hızı artıkça, birim zamanda püskürtülen çözelti miktarı da artar ve daha yüksek akış hızlarında daha güçlü ve kalın bir jet oluşumuna yol açarak daha kalın elyafların oluşmasına neden olur. 20*k* büyütme oranındaki görüntülerde elyaf çapları ortalama 400-700 nm boyutundadır. İki farklı (0,4 mL/h ve 0,6 m L/h) akış hızına göre, akış hızının artmasıyla fiber yapılarının bütünlüğünün bozulduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar besleme hızındaki artışın toplayıcı üzerinde kısa sürede çok fazla polimer birikmesine neden olduğunu ve bununda nanofiberlerin birleşmesine yol açtığını ortaya koymuştur. Ayrıca, akış hızı yüksek olduğunda, çözelti jetinin aşırı miktarda beslenmesi nedeniyle jetin stabil bir şekilde uzamasının zorlaştığı ve çözelti damlacıklarının birleşerek boncuk oluşumuna yol açtığı görülmüştür.



Şekil 4.22: Farklı voltaj ve akış hızında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüleri (e) 17,8 kV, 0,6 m L/h (f) 20 kV, 0,4 m L/h (g) 20 kV, 0,6 m L/h (h) 23 kV, 0,6 m L/h (*Büyütme oranları soldan sağa sırasıyla 2k,5k,20k*).

Şekil 4.22'da 17,8 kV, 21 kV ve 23 kV voltaj uygulanarak iki farklı akış hızında üretilen TPU nanofiber SEM görüntüleri yer almaktadır. Uygulanan voltajlarda iğne ucu ile toplayıcı mesafesi 16-17 cm aralığındadır. Şekil 4.22 (e)'de görüldüğü gibi nanofiberlerin büyük tabaka halinde toplayıcı üzerinde oluşması düşük voltajdan kaynaklanmaktadır. Yetersiz elektrik alan kuvveti ve çözücü buharlaşması olduğunda, jet katılaşmadan toplayıcıya ulaşır ve kalın oluşmamış tabakalar meydana gelir. Bununla birlikte, elektrospin işleminde iğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe azalınca jet yeterince uzayamaz ve incelemez bu da daha kalın liflerin oluşmasına sebep olur. Şekil 4.22 (f, h ve g)'de yer alan görüntülerde, elyaf yapısı homojen bir ağ görüntüsüne sahip olup lifler arasında boncuk oluşumu ve yığılmalar görülmemektedir. Bununla birlikte, bazı alanlarda nanofiber yerine mikrofiber yapılar

görülmektedir. Kalın fiber yapılar, ince fiberlere göre daha düşük bir yüzey alanına sahiptir. Bu durum, nanoliflerin uygulama performansını olumsuz etkileyebilir.

Uygulanan voltaj, akış hızı ve toplayıcı mesafesini dikkatli bir şekilde ayarlanması nanofiberlerin uygulama alanını belirler. Oluşmamış fiberler, nanofiber ağının mekanik dayanımını ve esnekliğini azaltırken, düzensiz fiberler, nanofiber ağının gözenek yapısını bozar ve gözenek dağıtımını etkiler. Yüksek yüzey alanına sahip dayanıklı fiber yapılar elde etmek için çözelti konsantrasyonu, uygulanan voltaj, akış hızı ve toplayıcı mesafesi dikkatli bir şekilde ayarlamak gereklidir. Optimizasyon, nanofiberlerin hedeflenen uygulamada en iyi performans göstermesini sağlar. Yüksek yüzey alanına sahip homojen yapıda nano elyaflar sensör uygulamaları için idealdir. Sonuç olarak, TPU nanofiberlerin üretim optimizasyonu için SEM görüntüleri değerlendirildiğinde üretim için ideal elyaf yapılarının 20 kV voltajda, 0,1-0,2 m L/h akış hızında ve 20 cm mesafede elde edildiği belirlenmiştir.

4.2.8. AFM ve Kelvin Prob Kuvvet Mikroskobu Karakterizasyonu

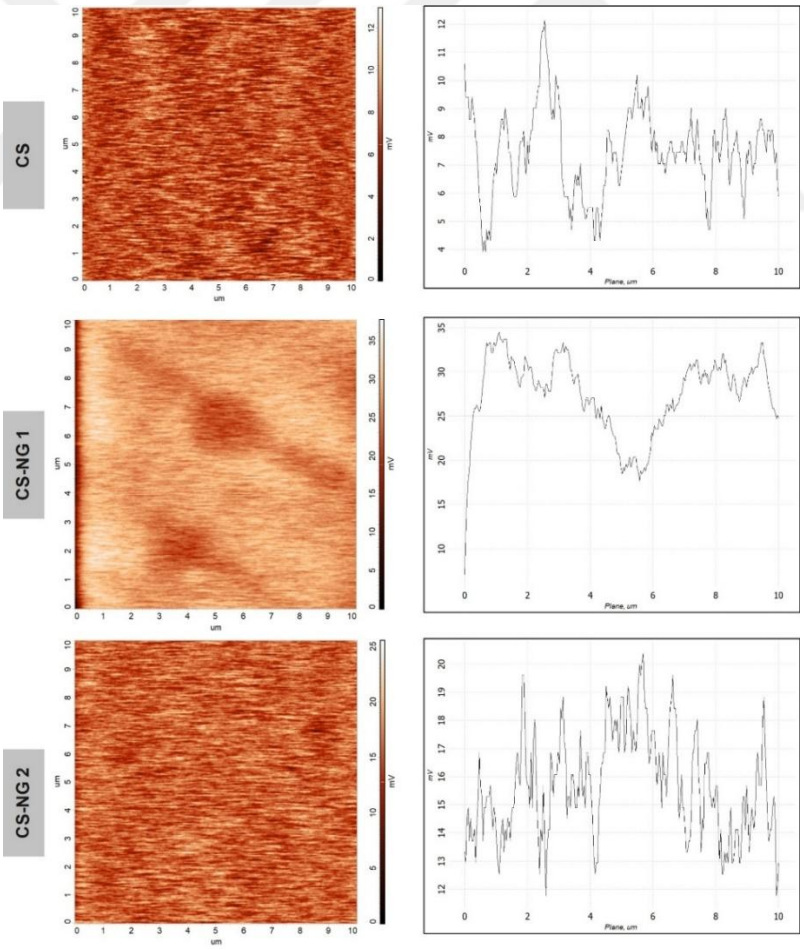
Triboelektrik nanojeneratörü oluşturan tribo-pozitif ve tribo-negatif malzemelerin yüzey topografisi ve yüzey potansiyel dağılımının incelenmesi amacıyla AFM ve Kelvin prob kuvvet mikroskobu analizleri gerçekleştirilmiştir. Kelvin prob kuvvet mikroskobu (KPFM), malzemelerin yüzey potansiyellerini ölçmek için kullanılan bir yöntemdir ve yüzey potansiyelinden malzemelerin iş fonksiyonları ve TENG performans çıktılarına yönelik tahmin geliştirilebilir. Triboelektrifikasyon temel tanımından da bilindiği üzere, iki farklı malzeme temas ettiğinde, elektronlar denge enerji durumuna ulaşana dek yüksek yüzey enerji durumuna sahip bir malzemeden daha düşük yüzey enerji durumuna sahip malzemeye doğru akarlar. Enerji durumları malzemelerin iş fonksiyonları ile ölçülebilir. KFPM ölçümünde ölçülen yüzey potansiyeli numune ile iletken AFM ucu arasındaki temas potansiyeli farkıdır ve bu da numunenin iş fonksiyonuna bağlıdır [187]. KFPM modunda, temas potansiyeli farkı (V_{CPD}) aşağıdaki Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanır:

$$V_{CPD}=\frac{Ø_{tip}-Ø_{örnek}}{e} \qquad (4.7)$$

Burada $Ø_{tip}$ kullanılan KFPM prob ucun iş fonksiyonu, $Ø_{örnek}$ numunenin iş fonksiyonu, e elektronun yüküdür [187]. Eşitlikten de anlaşılacağı üzere, V_{CPD} iki malzemenin etkin fonksiyonuna ve elektrostatik potansiyel farkına bağlıdır. Şekil 4.23'te saf kitosan, %0,05 NG katkılı kitosan (CS-NG 1) ve %0,1 NG katkılı kitosan (CS-NG 2) kompozit filmlerine ait KPFM

yüzey potansiyelleri ve yüzey potansiyel çizgi tarama profilleri sunulmuştur. Kitosan esaslı filmlerin yüzey potansiyellerinin ölçüldüğü tarama alanı 10 µm x 10 µm'dir. Saf CS örneği oldukça düşük ve dar bir potansiyel aralığı (~5-12 mV) sergilemiş olup yüzeydeki elektriksel etkinliğin sınırlı olduğunu göstermektedir. Azot katkılı grafenin kitosan içerisine katkılanması ile birlikte CS-NG 1 örneğinde bu değer önemli ölçüde artarak yaklaşık 10-38 mV'ye ulaşmıştır. Bu durum, NG katkısının yüzeydeki yük taşıyıcı yoğunluğunu ve dipol momentlerini artırdığını göstermektedir. Öte yandan, CS-NG 2 örneği 12-25 mV aralığı ile daha dengeli bir potansiyel dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

KPFM analizlerinde kullanılan standart Pt kaplı probun iş fonksiyonu ~5,10 eV'dir. CS, CS-NG-1 ve CS NG-2 filmleri için ortalama yüzey potansiyelleri 7,44 mV, 27,4 mV ve 15,6 mV'dir. Bu değerlere göre hesaplanan iş fonksiyonları ise sırasıyla 5,0925 eV, 5,0746 eV ve 5,0844 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23: Kitosan esaslı filmlerin KFPM karakterizasyonu. Yüzey potansiyeli ve yüzey potansiyelinin çizgi taraması.

Elde edilen bu değerler, azot katkılı grafenin kitosan matrise dahil edilmesiyle birlikte iş fonksiyonun azaldığını ve yüzeydeki serbest elektron yoğunluğunun artığını göstermektedir. Özellikle CS-NG 1 örneğinde gözlemlenen düşük iş fonksiyonu, yüzeyde daha kolay elektron transferine olanak sağlayarak triboelektrik yüklenme kapasitesinin artırabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, CS-NG 2 örneğinde yüzey potansiyelinin daha dengeli dağılması nedeniyle yüzey kararlılığın arttığı, CS-NG 1 örneğiyle karşılaştırıldığında ise iş fonksiyonunda bir miktar artış gözlemlenmiştir.

NG katkılanması, kitosan matrisinin iş fonksiyonunu düşürerek yüzeyin elektron transfer yeteneğini artırmıştır. Bu durum özellikle triboelektrik nanojeneratör uygulamalarında daha yüksek pozitif performans için etkili bir yol olduğunu göstermiştir. Öte yandan, katkı oranın artmasıyla birlikte yüzey potansiyelinde ortaya çıkan gradyan artışları ve yük birikiminin, kompozitin elektriksel homojenliğini olumsuz yönde etkileyebileceği de anlaşılmaktadır. Elde edilen veriler, %0,1 NG katkısının aşılmaması gerektiğini iyileştirilmiş yüzey potansiyeli ile yapısal kararlılık arasında dengenin optimum katkılanma oranına bağlı olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, azot katkılı kitosan film katmanının TENG cihazının performansını artırmak için etkili bir yöntem olduğunu anlaşılmıştır. Ayrıca, voltaj polaritesinin neden olduğu yüzey kimyasındaki farklılıkların kitosan matrisinin triboelektrik doğası üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

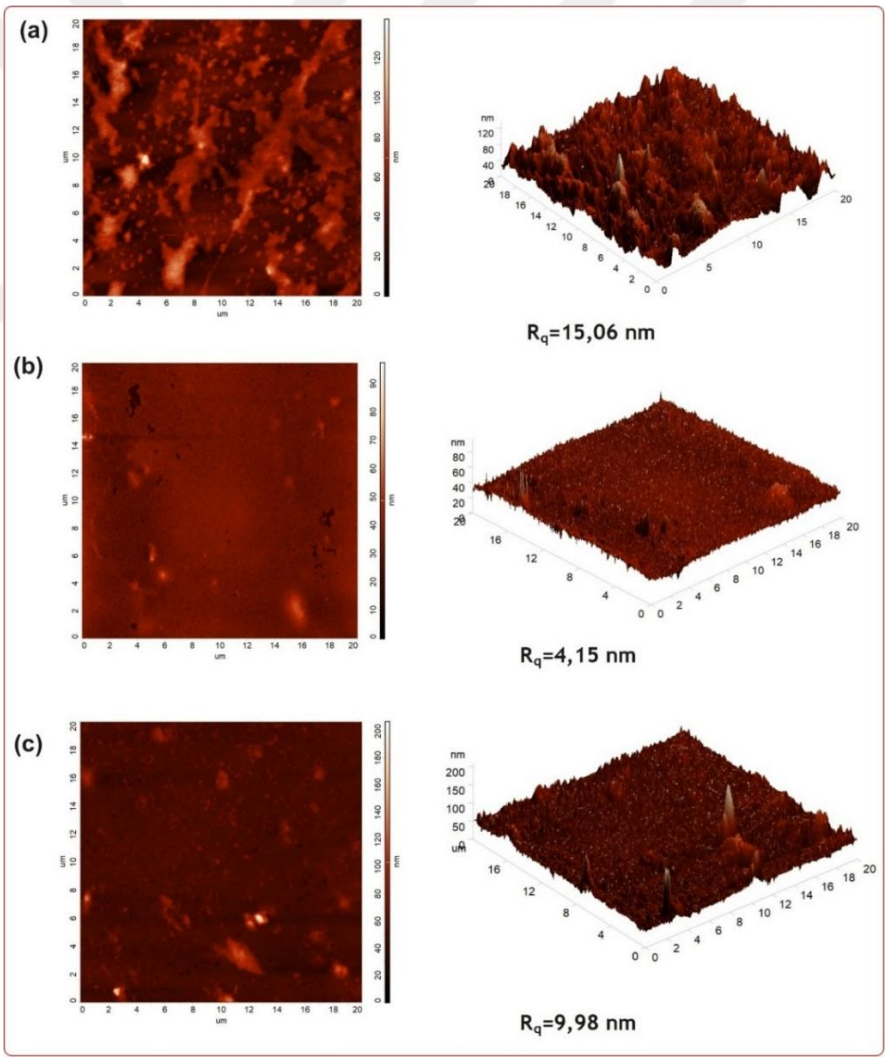
Şekil 4.20'de kitosan esaslı filmlerin yüzey topografyası görüntüleri yer almaktadır. CS, CS-NG 1 ve CS NG 2 filmlerine ait iki boyutlu ve 3B AFM görüntüleri 20 µm x 20 µm tarama alanında elde edilmiştir.

Filmlere ait AFM analizinden elde edilen yükseklik parametre değerleri (ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_{ave}) ve pürüzlülüğünün ortalama karesinin karekökü (R_q) Tablo 4.7'de sunulmuştur.

Saf kitosan film (Şekil 4.24 a) düzensiz ve yoğun mikro yapısal çıkıntılara sahip oldukça pürüzlü bir yüzeye sahip olup, R_q değeri 15,06 nm olarak ölçülmüştür. Azot katkılı grafenin katkılanması ile birlikte, CS NG 1 örneğinde (Şekil 4.24 b) NG katkısının yüzey morfolojisi üzerindeki düzenleyici etkisi açıkça görülmektedir. NG katkılanması ile birlikte, düzensiz alanların kaybolduğu daha homojen ve kompakt bir yüzey görünümü ortaya çıkmıştır. Saf filme

kıyasla daha düşük pürüzlülük seviyesine sahip, (R_q 4,15 nm) film elde edilmiştir. Bu durum NG'in matris içerinde etkili ve homojen dağılımı ile ilgilidir. Ancak, NG'nin matris içindeki oranının artması ile dolgunun aglomerasyonu ile yüzey pürüzlülüğü artmıştır. CS-NG 2 örneğinde (Şekil 4.24 c) ise pürüzlülük değeri, R_q =9,98 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca dolgunun aglomerasyonuna bağlı olarak yüzey morfolojisinde bazı düzensiz bölgeler gözlemlenmiştir. NG'nin ağ. %0,1 katkılanma oranı saf kitosana göre halen daha düzgün bir yüzey profili sunmasa da, CS-NG 1 ile kıyaslayınca yüzey homojenliğinde kısmi bozulmaların oluştuğunu göstermektedir.

Sonuçlar düşük miktarlarda nanomalzeme katkılanmasının, kitosan topografyasında büyük değişiklikler yapabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 4.24: Kitosan esaslı filmlerin yüzey topografyası ve 3B yüzey görüntüleri (a) CS (b) CS-NG 1 (c) CS-NG 2**.**

Tablo 4.8: Kitosan film ve nanokompozitlerin AFM analizi (Yüzey pürüzlülüğün ortalama değerleri R_{ave}, R_q).

Malzeme	R_{ave} (nm)	R_q (nm)
CS	11,95	15,06
CS-NG 1	2,96	4,15
CS- NG 2	5,86	9,98

Ayrıca, farklı NG konsantrasyonları eklenen kompozit filmler için R_{ave} değerleri de önemli farklılıklar göstermiştir. Saf kitosan filmin parametreleriyle karşılaştırıldığında, sonuçlar uygun miktarda NG nanopartiküllerinin yüzey sıkılığını artırabileceğini ve pürüzlülüğünü önemli ölçüde azaltabileceğini gösterir; bu sonuçlar daha önce yapılan nanomalzeme (altın, gümüş NP, Fe_2O_3) katkılı kitosan çalışmalarıyla tutarlıdır [188].

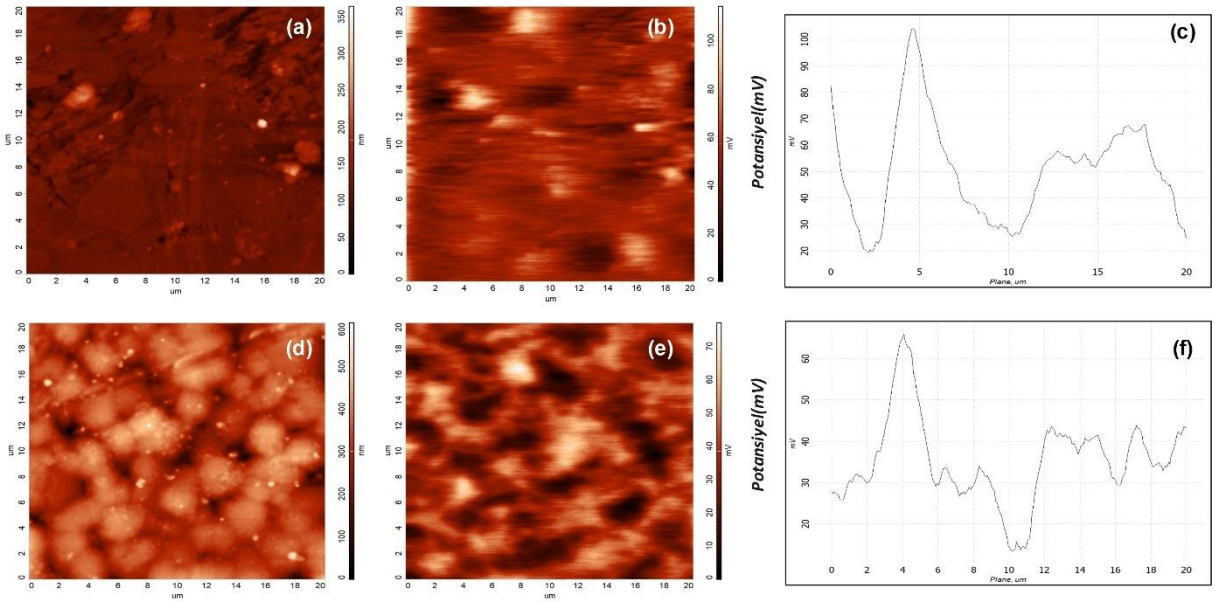
AFM analizi, matris içerisine NG miktarının yüzey topografyasını önemli ölçüde etkilediğini ve özellikle %0,05 oranındaki katkının yüzey pürüzlülüğü ve kararlılığı açısından optimum seviyede olduğunu ortaya koymuştur.

4.2.8.2.PVDF-HFP Esaslı Filmler

KFPM analizi, PVDF-HFP matrisi içerisine IL ve GNR katkılanarak elde edilen hibrit filmin yüzey kimyasındaki değişimlerin yük transferlerini nasıl etkilediği incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. AFM ile yüzey topografyaları incelenmiştir. Şekil 4.25'te, saf PVDF-HFP ve GNR/IL katkılı PVDF-HFP filmlerine ait yüzey topografyası, yüzey potansiyel haritası ve potansiyel çizgi tarama verili sırasıyla sunulmuştur. Analizler 20 µm x 20 µm tarama alanında gerçekleştirilmiştir. Saf PVDF-HFP filminin yüzey topografyası (Şekil 4.25a), nispeten düzgün bir morfoloji sergilemekle birlikte düşük yoğunlukta mikroyapısal çıkıntılar da görülmektedir. Buna karşılık, PVDF-HFP/GNR/IL hibrit filmine ait topografya görüntüsü (Şekil 4.25 d), daha karmaşık ve yoğun mikroyapılarının olduğu yüzey morfolojisine sahiptir. GNR ve IL ilavesinden sonra, daha belirgin tepecik ve çukurlarla birlikte küresel noktaların yer aldığı bir forma ulaşmıştır. Düzgün boyutlu küresel noktalar IL ve GNR'un PVDF-HFP matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

KFPM ölçümlerine göre, saf PVDF-HFP filmi için yüzey potansiyel haritası (Şekil 4.25 b) ve çizgi tarama profili (Şekil 4.21 c) incelendiğinde 0-114 mV aralığında değiştiği bulunmuş,

PVDF-HFP/GNR/IL hibrit filmin yüzey potansiyel haritası (Şekil 4.25 e) homojen dağılmış potansiyel değerlerini göstermekte olup, çizgi tarama analizinde (Şekil 4.25f) bu değerlerin yaklaşık 2-90 mV aralığında dalgalandığı gözlemlenmiştir. Yüzey potansiyel gradyanlarının daha dengeli dağılmış olması, IL ve GNR katkısının sadece yüzey aktivitesini artırmakla kalmayıp aynı zamanda elektriksel kararlılığını da iyileştirebileceğini göstermektedir. KFPM ölçümüne göre, saf PVDF-HFP filmi için yüzey potansiyel farkı 136 mV iken PVDF-HFP/GNR/IL hibrit filmi için 62 mV'dir. Eşitlik 4.7'de yer alan V_{CPD} eşitliğine göre saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP/GNR/IL'de iş fonksiyonun sırasıyla yaklaşık 4,99 (± 0,19) ve 5,054 (± 0,16) eV olduğu hesaplanmıştır.



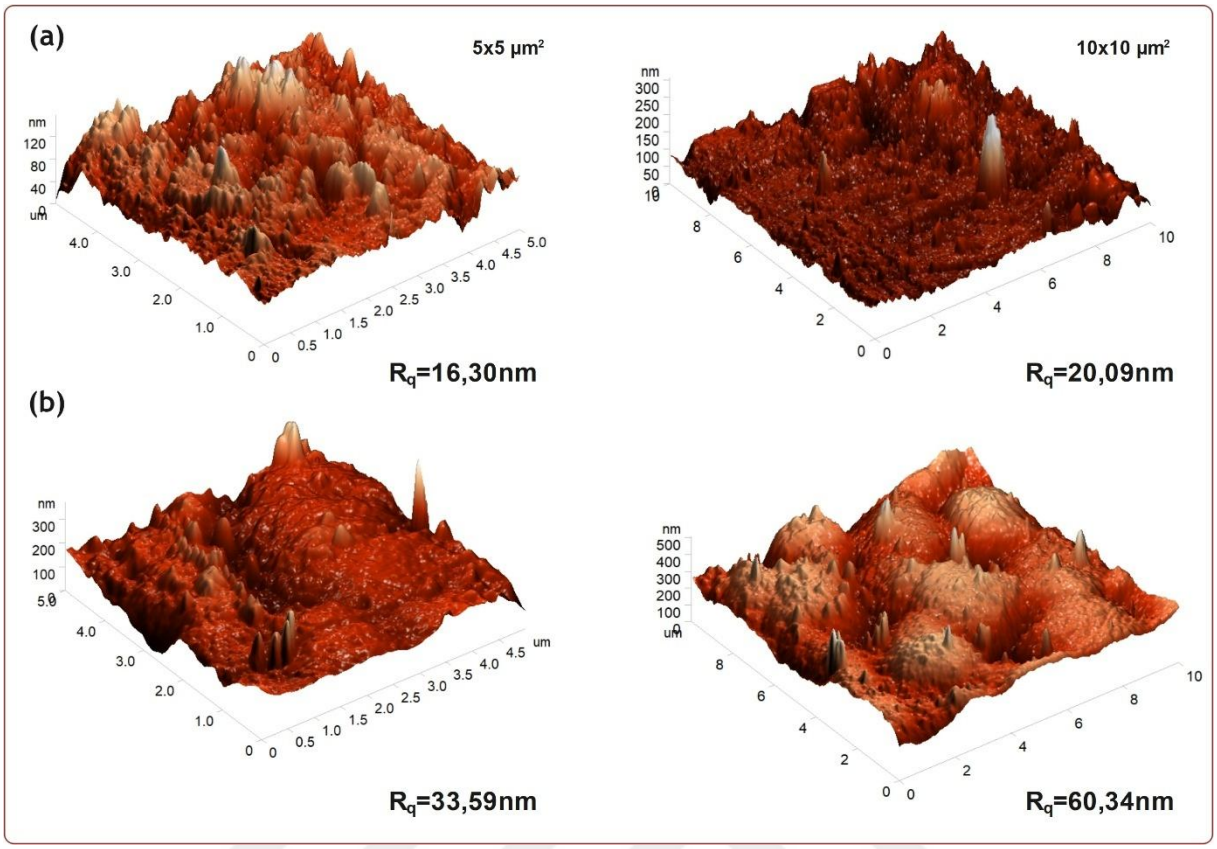
Şekil 4.25: PVDF-HFP tabanlı filmlerin KPFM karakterizasyonu. a) PVDF-HFP film yüzey topografyası, b) PVDF-HFP filmin yüzey potansiyeli, c) PVDF-HFP filmin yüzey potansiyel çizgi taraması, d) PVDF-HFP/GNR/IL film yüzey topografyası, e) PVDF-HFP/GNR/IL filmin yüzey potansiyeli, f) PVDF-HFP/GNR/IL filmin yüzey potansiyel çizgi taraması.

PVDF-HFP/GNR/IL kompozit filminin artan iş fonksiyonu GNR ve IL katkılarının yüzeydeki yük taşıyıcı yoğunluğunu artırarak elektron çekme özelliğini yükselttiğini göstermektedir. Bu sonuçlar PVDF-HFP/GNR/IL filminin tribo-negatifliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Daha yüksek iş fonksiyonu sahip malzeme elektron kazanmaya daha yatkın olmasıyla temas elektrifikasyonu sırasında daha güçlü bir performansa sahip olur.

Tablo 4.9: Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP/GNR/IL filminin AFM analizi (Yüzey pürüzlülüğün ortalama değerleri R_{ave}, R_q).

Malzeme	R_{ave} (nm) ($5\mu m^2$)	R_q (nm) ($5\mu m^2$)	R_{ave} (nm) ($10\ \mu m^2$)	R_q (nm) ($10\ \mu m^2$)
PVDF-HFP	12,08	16,30	13,07	20,09
PVDF-HFP/GNR/IL	24,62	33,59	46,28	60,34

Saf PVDF-HFP film ve PVDF-HFP/GNR/IL nanokompozit filmin morfolojik ve topografik özellikleri AFM tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.26'de saf PVDF-HFP ve GNR/IL katkılı PVDF-HFP hibrit filmlerine ait 5x5 μm^2 ve 10 μm^2 x10 μm^2 tarama alanlarında elde edilen üç boyutlu AFM yüzey görüntüleri sunulmuştur. PVDF-HFP esaslı filmlere ait alan pürüzlülüğü parametreleri Tablo 4.9'de sunulmuştur. PVDF-HFP/GNR/IL filminin yüzeyi saf PVDF-HFP filminden daha yüksek bir pürüzlülük değeri göstermiştir. Saf PVDF-HFP filmi 5 μm^2' lik tarama alanı için ortalama yüzey pürüzlülüğü (R_{ave}) değeri 12,08 nm iken PVDF-HFP/GNR/IL filmi aynı değer için 24,62 nm'e ulaşmıştır. İki film içinde tarama alanı artıkça pürüzlülük değerlerinin artması yüzeydeki düzensizliklerin daha belirgin hale geldiğine işaret etmektedir. Saf PVDF-HFP filminde oluşan tepe ve vadiler, iyonik sıvı ve grafen nanoribbon katkılanması ile daha derin ve büyük vadi ve tepelere dönüşmüştür. Bununla birlikte artan vadi ve tepeler düzensiz bir oluşum göstermemiştir. GNR ve IL katkısı, PVDF-HFP matrisi içinde yüzey pürüzlülüğünü artırarak, triboelektrik nanojeneratör ve sensör uygulamalarında yük transferi, temas alanı ve stabil bir elektriksel çıkış gibi önemli parametreleri etkileyebileceğini göstermiştir.



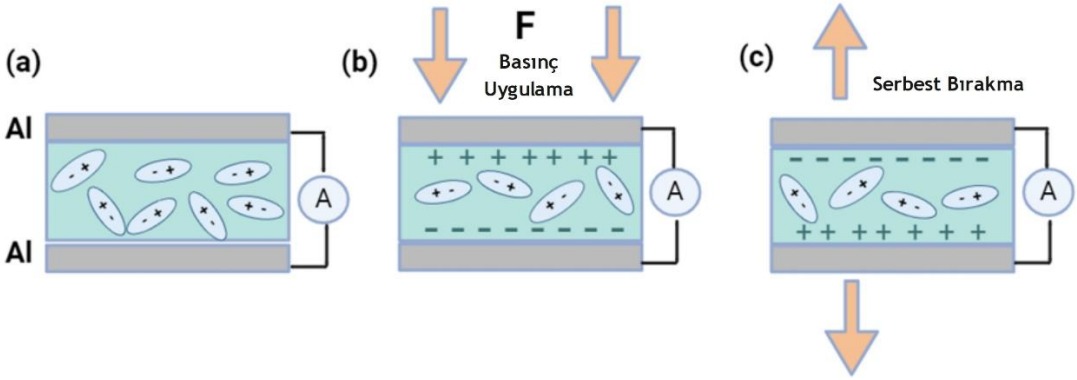
Şekil 4.26: PVDF-HFP tabanlı filmlerin 3B AFM görüntüleri (a) PVDF-HFP film (b) PVDF-HFP/GNR/IL hibrit film (*sırasıyla 5µm², 10µm² tarama alanı*).

Sonuç olarak, AFM analizi ile R_{ave} ve R_q değerlerinin saf PVDF-HFP filme kıyasla arttığı gösterilmiş olup, bu durum optik profilometre ve SEM analizleri ile tutarlılık göstermektedir.

4.3. SENSÖR VE NANOJENERATÖR KARAKTERİZASYONU

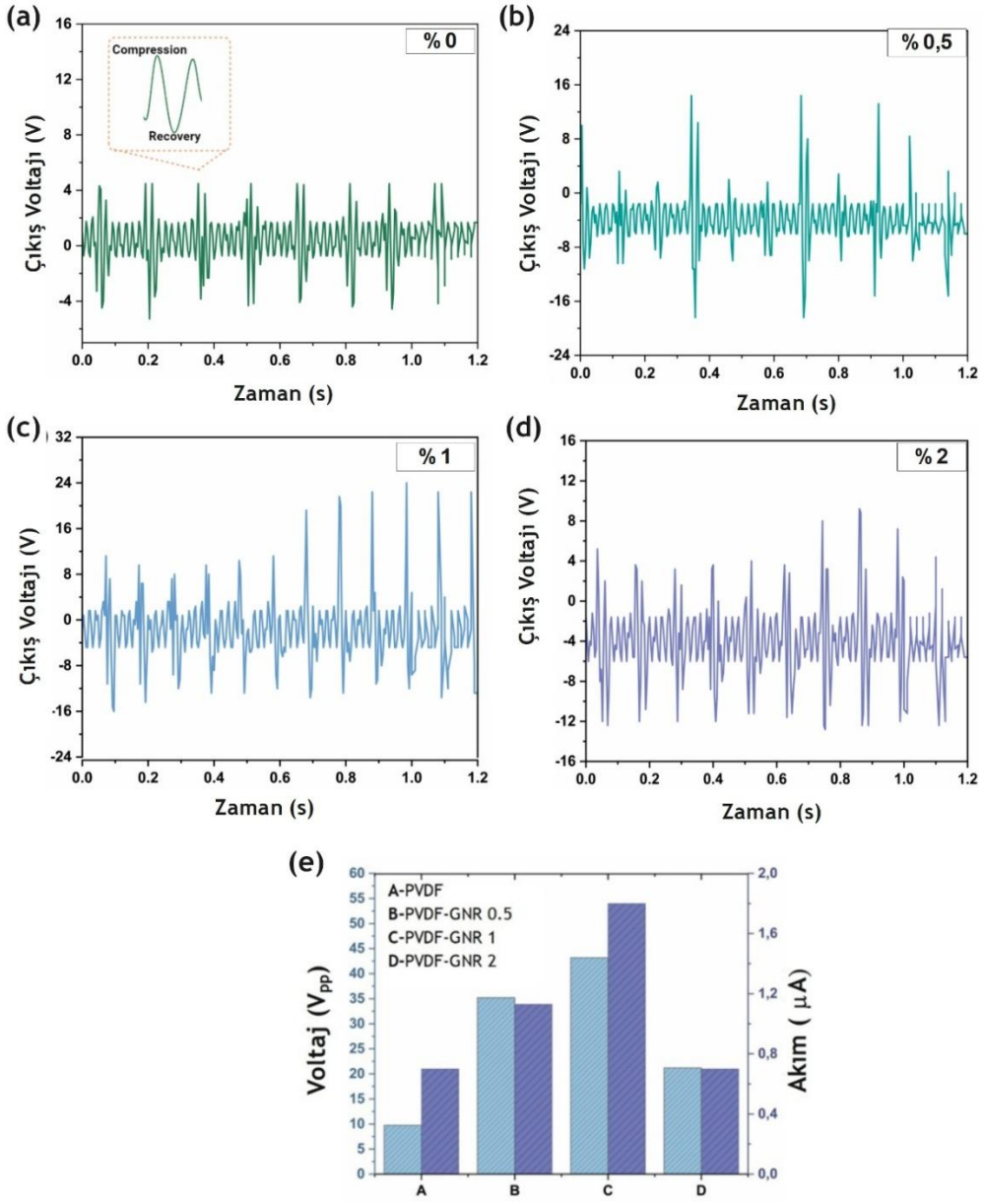
4.3.1.Enerji Hasadı Performans Karakterizasyonu

Tez çalışmasında, grafen nanoşerit katkılı PVDF polimer nanokompozitlerin piezoelektrik nanojeneratör olarak kullanımı araştırılmıştır. Piezoelektrik enerji hasadı için PVDF polimer nanokompozit filmler her iki tarafında alüminyum elektrot bulunan bir sandviç yapı formunda uygulanan mekanik kuvvete karşı çıkış sinyalleri ölçülmüştür.



Şekil 4.27: Piezoelektrik nanojeneratörün piezo-potansiyel oluşum mekanizması.

Şekil 4.27'te PVDF-GNR tabanlı piezoelektrik nanojeneratör (PENG) cihazının elektrik üretim mekanizmasının şematik gösterimi sunulmuştur. Elektrostatik dipol ayrışması ve yük akışına dayanan piezoelektrik mekanizma üç aşamalı çalışma döngüsüne sahiptir. Başlangıçta, herhangi mekanik uyarı almadığı durumda, PVDF matrisindeki pozitif ve negatif yük merkezleri elektrostatik denge durumundadır. Elektroaktif β-fazın simetrik dipol momentleri, dışarıya net bir potansiyel fark oluşturmadığı için elektrotlar arasında gerilim gözlenmez (Şekil 4.27a). PENG'e mekanik kuvvet uygulandığında, oluşan deformasyon sonucu elektrik dipol momentleri değişir ve denge hali bozulur. Yük merkezlerinin konumlarının değişmesine ve iki elektrot arasında elektrik potansiyel farkı oluşmasına neden olur. Bu potansiyel farkı, devrede bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ve kısa devre akımı (I_s) oluşturur. (Şekil 4.27 b) Uygulanan mekanik kuvvet ortadan kalkıp piezoelektrik katmanın deformasyonu azaldıkça, piezoelektrik katmandaki katyon ve anyon merkezleri kademeli olarak yeniden hizalanır ve elektrostatik yüklerin geri akmasına ve dengenin yeniden kurulmasına neden olur. (Şekil 4.27 c)



Şekil 4.28: Farklı konsantrasyonlardaki PVDF esaslı PENG'lerin açık devre voltajı; a) PVDF, b) PVDF-GNR 0.5, c) PVDF-GNR1, d) PVDF-GNR 2, e) Çıkış voltajının ortalama tepe-vadi değerleri ve farklı PENG'lerin akım tepe değerleri

Grafen nanoşerit katkılı PVDF kompozitlerin piezoelektrik performansı sabit mekanik kuvvet (2N) ve frekans (5 Hz) koşullarında açık devre gerilimi ölçülerek değerlendirilmiştir. Farklı GNR içeriğine (ağ. %0,5, 1 ve 2) sahip filmlerin zamana bağlı çıkış voltajı ölçümleri, tepe-vadi değerleri ve kısa devre akım değerleri Şekil 4.28'te sunulmuştur.

Özellikle ağırlıkça %1 GNR içeren PVDF-GNR 1 kompozit filmi, yaklaşık ~26 V açık devre voltajı (V_{oc}) ve 1,8 µA kısa devre akımı ile en yüksek piezoelektrik çıkış performansı

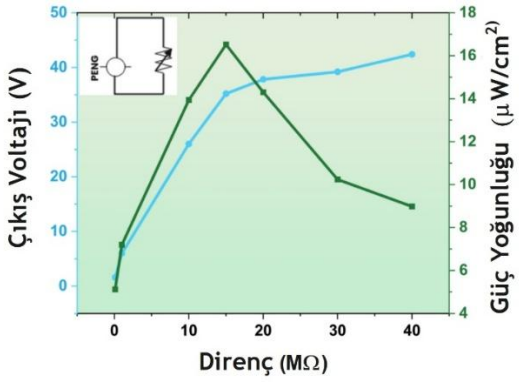
göstermiştir. Bu değer, saf PVDF filmine kıyasla yaklaşık 6 katlık bir iyileşmeye karşılık gelmektedir. Piezoelektrik performanstaki bu artış, FT-IR ve XRD analizleriyle doğrulanan elektroaktif β-fazdaki artışla ilişkilidir. %1 GNR katkısı ile yüksek elektroaktif faz oranına ulaşan kompozit, GNR'lerin PVDF zincirleriyle dipol hizalanmasının artıcı etkisi ile yüksek çıkış voltajı sergilemiştir. Ayrıca, GNR'lerin yüksek iletkenliği sayesinde, yük taşıma yolları kolaylaşmış ve kısa devre akımı (Isc) PVDF'deki 0,32 µA'dan PVDF-GNR 0.5'de 1,13 µA, PVDF-GNR 1'de 1,8 µA ve PVDF-GNR 2'de 0,7 µA ulaşmıştır. Bununla birlikte, GNR'nin %2 katkılanma oranında voltaj ~13 V değerlerine düşmüştür. Bu durum %2 GNR'in PVDF matrisi içinde aglomerasyonu ile elektroaktif faz oluşumunu ve yük iletimini olumsuz etkilediğini göstermektedir. Ayrıca, ağırlıkça %1 ve %2 GNR içeriğine sahip kompozitlerin V_{pp} değerleri, saf PVDF PENG'den sırasıyla yaklaşık 4,5 ve 2,2 kat daha yüksek bir değer olarak hesaplanmıştır.

Güç yoğunluğu, enerji hasadı sistemlerinin birim yüzey alanı başına üretebildiği elektriksel gücü ifade eden önemli parametrelerdendir. Farklı yük dirençleri altında test edilmesiyle elde edilen çıkış gücü aşağıdaki Eşitlik 4.8'le ifade edilir:

$$P=\frac{V^2}{A.R_L} \tag{4.8}$$

Eşitlikte V, yük direnci altındaki çıkış gerilimi, R_L, bağlanan yük direnci (Ω), A, cihazın aktif yüzey alanıdır (cm^2).

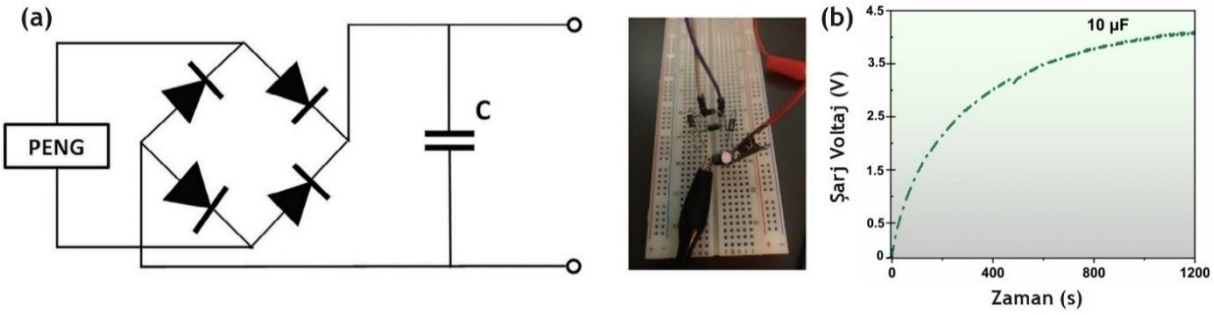
Deneysel olarak elde edilen farklı yük dirençlerinde yapılan ölçümlere ait çıkış voltajı ve güç yoğunluğu değerleri Şekil 4.29'da sunulmuştur.



Şekil 4.29: PVDF-GNR 1 tabanlı piezoelektrik nanojeneratörün çıkış voltajı ve buna karşılık gelen güç yoğunluğunun farklı yük dirençlerinde değişimi

Farklı yük dirençleri altında test edilen PVDF-GNR 1 PENG cihazı yaklaşık 16,52 μW.cm^2 güç yoğunluğu üretmiştir. Bu değer, PVDF esaslı ve farklı karbon katkılı sistemlerle karşılaştırıldığında yüksek bir değer olması ile birlikte, gerilim yük direnci artıkça artış göstermiş ve 40 MΩ'da ~42 V'a ulaşmıştır. Maksimum güç çıktısı, ohmik yük ile PENG iç direncinin eşitlenmesi ilkesine göre 15 MΩ'da elde edilmiştir.

Piezoelektrik nanojeneratörün pratik uygulamalarda kullanabilirliğini değerlendirmek amacıyla, çıkış sinyalinin doğrultulup bir kapasitörde depolanabilirliği test edilmiştir. Şekil 4.30 (a)'da görüldüğü üzere, PENG'in çıkışı dört adet diyottan oluşan köprü doğrultucu devresi üzerinden geçirilerek doğrultulmuş ve bu çıkış, 10 μF değerinde bir kapasitöre yönlendirilmiştir. Bu konfigürasyon, alternatif piezoelektrik sinyalin doğrultularak DC şarj karakteristiğinin elde edilmesine olanak tanır.



Şekil 4.30: a) Doğrultucu devresi kullanılarak kapasitörün şarj edilmesinin görüntüsü b) PVDF-GNR 1 PENG ile şarj edilen 10 μF kapasitörün voltaj şarj eğrisi.

Doğrultulmuş çıkış, 1200 saniye boyunca kapasitör üzerinde birikmiş ve yüksek çıkış voltajına sahip PVDF-GNR 1 PENG sayesinde, kapasitör yaklaşık 3.8 V'a kadar şarj edilebilmiştir. (Şekil 4.30(b)). Şarj voltajının zamana bağlı değişimi, klasik bir RC şarj eğrisine benzer şekilde oluşmuştur.

Sonuç olarak, cihazın sadece piezoelektrik çıkış sinyali üretmekle kalmayıp, aynı zamanda mekanik enerjiyi depolanabilir elektrik enerjisine dönüştürebilecek bir enerji kaynağı olarak da kullanılabileceği gösterilmiştir.

4.3.2. Kapasitif Basınç Sensörü Karakterizasyonu

Basınç algılama mekanizması ve sensör performansı

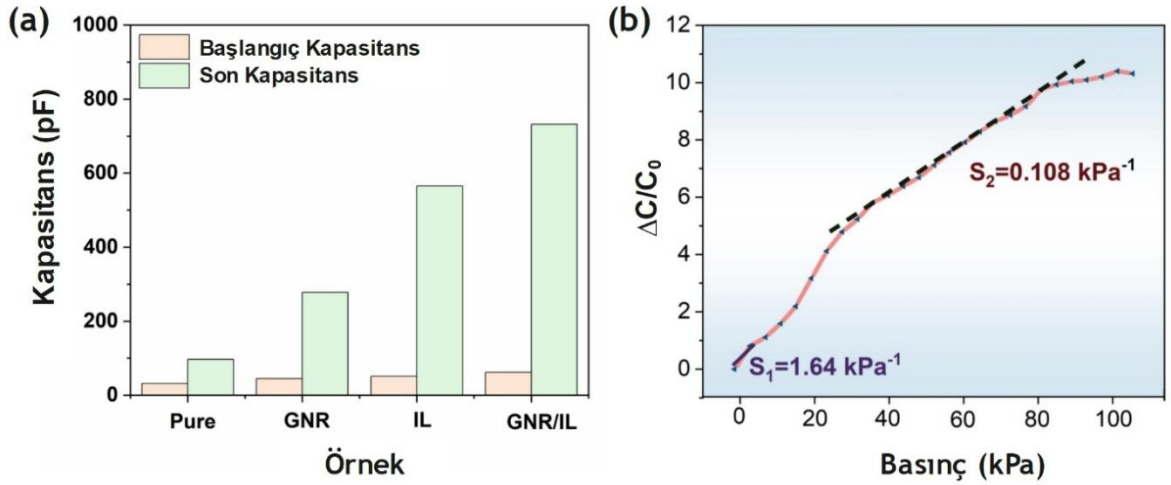
PVDF-HFP esaslı kompozitlerden iyonik sıvı ve grafen nanoşerit içeren iyontronik hibrit filmin kapasitif basınç sensörü olarak kullanımı araştırılmıştır. İyontronik dielektrik katmanın alt ve üst Cu elektrotlar arasına sıkıştırılmış formda tasarlanmasıyla oluşan iyontronik basınç sensörü, harici voltaj uygulandıktan sonra, (üst ve alt) elektrotlardaki elektronlar, iyontronik hibrit tabakadaki zıt polariteye sahip iyonları çekerek elektrot/IL arayüzlerinde birleşerek elektrikli çift katman (EDL)'leri oluştururlar. Arayüzdeki çok sayıda elektron-iyon çifti nanometre mesafeyle ayrılmış olup, ultra yüksek kapasitanslı mikro/nano ölçekli kapasitörler gibi davranırlar [189]. EDL mekanizması ile kapasitif sensöre basınç uygulandığında, iyonik sıvı içerisindeki pozitif ve negatif iyonların yeniden düzenlenmesi, sensörün kapasitansında değişimlere yol açmaktadır. İyonik sıvının yüksek iyon hareketliliği, temas alanındaki değişimlere hızlı tepki verilmesini sağlar. Grafen nanoşerit, yüksek elektrik iletkenliği ve mekanik dayanımı sayesinde elektrotlar arasında etkili bir yük transferi sağlamaktadır. Ayrıca, grafen nanoşeritler yüzey alanını artırarak iyonların yeniden düzenlenmesi için daha fazla alan sunarlar. İyonik sıvı ve grafen nanoşeritlerin birlikte kullanımı hem elektriksel çift tabaka mekanizmasını hem de temas alanındaki değişiklikleri optimize etmektedir. GNR ve IL kombinasyonu sensörün basınca karşı daha hassas bir tepki vermesine olanak tanır. Sonuç olarak, piezo kapasitans iyontronik basınç sensörünün tepkisi, EDL mekanizması, GNR'lerin yüzey alanı ve iletkenliği, IL iyon hareketliliği ve basınca bağlı temas alanındaki değişiklikler gibi faktörlerin birleşiminden kaynaklanmaktadır.

Elektromekanik karakterizasyon sonuçları, geliştirilen PVDF-HFP/GNR/IL esaslı hibrit piezokapasitif sensörün yüksek performanslı basınç algılama yeteneğine sahip olduğunu ortaya koymuştur. LCR ölçümlerinde, farklı bileşen katkısının sensörün başlangıç ve maksimum kapasitans değerlerine etkisi değerlendirilmiştir (Şekil 4.31a). Saf PVDF-HFP filminin başlangıç kapasitansı (C_0) yaklaşık 32 pF iken, 100 k Pa altında ulaştığı maksimum kapasitans (C_{max}) değeri 97 pF olmuştur. GNR katkısı ile kapasitans değeri 278 pF'ye yükselmiş ve bu artış, GNR'nin yüksek yüzey alanın etkili bir dielektrik yapı oluşturduğunu göstermektedir. IL katkılanması ile kapasitans ~6 kat artarak, matrise IL eklenmesinin malzemenin iyonik iletkenliğini önemli ölçüde artırarak etkin bir yük depolama alanı sunduğunu göstermiştir.

PVDF-HFP/GNR/IL hibrit iyontronik filmi, tüm kombinasyonlar içinde en yüksek C_{max} değeri olan 732 pF'ye ulaşmıştır. Bu değer GNR ve IL'nin sinerjik etkisiyle elektrotlar arası EDL kapasitansının maksimum seviyeye ulaştığını göstermektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda kapasitif sensörün ileri karakterizasyon çalışmalarında hibrit iyontronik filme odaklanılmıştır.

İyontronik kapasitif sensörün duyarlılığı, uygulanan basınca karşılık gelen bağıl kapasitans değişimi üzerinden aşağıdaki Eşitlik 4.9'a göre hesaplanmıştır.

$$S=\frac{(\Delta C/\ C_0)}{\Delta P} \tag{4.9}$$



Şekil 4.31: a) PVDF-HFP esaslı filmlerin kapasitanslarının başlangıç ve son değerleri, b) İyontronik hibrit sensörün hassasiyet eğrisi.

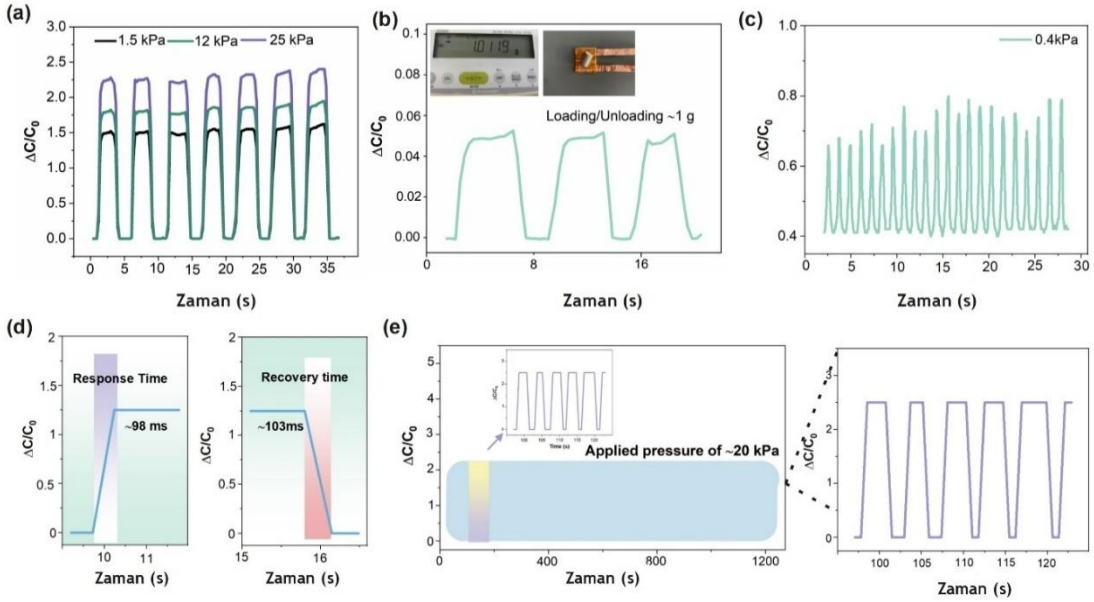
Kapasitif sensör, uygulanan basınca karşı iki farklı lineer bölge göstermiştir. (Şekil 4.31b) Piezokapasitif sensör, 0-0,5 kPa aralığında yüksek duyarlılık göstererek 1,64 kPa^{-1} değerine ulaşmıştır. Ayrıca, 0,5 -100 kPa aralığında ise duyarlılık değeri 0,108 k Pa^{-1} olarak ölçülmüştür.

İlk doğrusal bölge, hibrit iyontronik filmdeki mikro/nano yapıların kolayca sıkıştırılabildiği ve dielektrik malzemenin yüksek bir deformasyon kapasitesine sahip olduğu alandır. Bu aralıkta, uygulanan basınçtaki küçük artışlar bile temas alanını ve/veya dielektrik sabitini önemli ölçüde değiştirir ve bununla birlikte çıkış sinyali doğrusal ve yüksek hassasiyetle sonuçlanır. Hibrit film, basıncın artması ile birlikte elastik sınırına ulaşır. Dielektrik sıkıştırılabilirlik azaldıkça, kalınlık azalma oranı da azalır. Bu azalmalar, basınç ve kapasitans arasında doğrusal olmayan bir ilişkiye yol açar. Daha fazla basınç artışı kapasitans

değişiminde azalan sinyaller üretmesine sebep olur ve bu da deformasyonun kademeli olarak doygunluğa ulaştığını gösterir.

Yüksek basınç aralığındaki hassasiyet düşüşü, hibrit iyontronik filmin mekanik doygunluk noktasına ulaşması ve temas yüzeylerinin maksimumuma ulaşmasıyla açıklanır; bu ayrıca daha fazla basınç uygulandığında sinyalde önemli bir artış olmayacağını da göstermektedir. Bununla birlikte, yüksek basınç altında EDL'nin yeniden düzenlenmesi gecikir ve iyonik haraketlilik zayıfladığından iyonların elektrot yüzeylerine taşınması sınırlanır. Bu çıkış sinyalinin artış hızını azaltarak hassasiyetin azalmasına neden olur. Sonuç olarak kapasitif sensörün hassasiyet grafiği, düşük basınç altında son derece hassas, yüksek basınç altında ise kararlı ve lineer performans sunduğunu göstermektedir. Literatürde IL tabanlı sensörlerle karşılaştırıldığında, bu hibrit iyontronik yapı özellikle düşük basınç altında daha yüksek duyarlılık gösterdiği görülmektedir.

Kapasitif sensörün performans değerlendirmesi, farklı basınç değerleri altında zamana bağlı bağıl kapasitans değişimi üzerinden gerçekleşmiş, sensörün dinamik ve döngüsel performansları değerlendirilmiştir. Şekil 4.32 yer alan grafikler tekrarlanabilirlik, minimum algılama yeteneği, dinamik yanıt ve geri kazanım kabiliyetini göstermektedir.



Şekil 4.32: Dinamik basınçta çeşitli test koşullarının elektro-mekanik karakterizasyonu a) Çeşitli basınçlarda hibrit sensörün kapasitans tepkisi, b)1 gram ağırlık yükleme-boşaltma kapasitans eğrisi, c) 0,4 k Pa basınç altında sensörün dinamik tepkisi, d) Tepki ve toparlanma süresi (1 kPa yükleme basıncı), e) ~20 kPa'da sensör tepkisinin kararlılığı (1000 döngü).

Farklı basınç altında (1,5, 12 ve 25 kPa) elde edilen kapasitans-zaman eğrileri, sensörün tekrarlanabilir bir yanıt verdiğini göstermektedir. (Şekil 4.32 a) Her basınç seviyesinde oluşan bağıl kapasitans, elektrotlar arasına sıkışan hibrit filmdeki elektriksel çift katman (EDL) oluşumundaki yoğunluğa bağlı olarak artmıştır. Sinyallerin açıkça ayrışmış tepelere sahip olması, kapasitif sensörün basınç seviyeleri arasında ayırt edici bir hassasiyetle çalıştığını da göstermektedir.

Kapasitif sensöre ~1 gramlık (1,29 Pa) ağırlık yüklenerek yapılan testte elde edilen kapasitans sinyalleri, sensörün son derece düşük kuvvetleri algılayabildiğini göstermektedir. (Şekil 4.32b) Bu durum, sensörün günlük uygulamalarda (örneğin nabız, parmak teması gibi hafif temaslar) kullanabilirliğini göstermektedir. Sinyaller arasında gözlemlenen net çıkışlar, sistemin hem algılama hassasiyeti hem de tekrarlanabilirlik açısından güvenilir olduğunu doğrulamaktadır.

Şekil 4.32(c)' de gösterilen 0,4 kPa altında yapılan döngüsel yükleme-boşaltma testinde, kapasitif sensörün ardışık çevrimler boyunca oldukça kararlı ve istikrarlı bir kapasitans yanıtı verdiği gözlemlenmiştir. Eğriler arasında sinyal zayıflaması, kayma ve histerezis bulunmamaktır. Bu durum, cihazın mekanik yorgunluk göstermediğini ve tekrarlanabilirliğin yüksek olduğunu göstermektedir.

Sensörün dinamik tepkisinin analiz etmek üzere yapılan zamana duyarlı ölçümden elde edilen grafik Şekil 4.32(d)'de yer almaktadır. Tepki süresi ~98 ms, toparlanma/geri kazanım süresi yaklaşık 103 ms olarak ölçülmüştür. Bu süreler, kapasitif sensör uygulamaları bağlamında genellikle yeterli ve kabul edilebilir tepki süreleri olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, sistemin hızlı mekanik deformasyonlara bile gecikmeden yanıt verebildiğini göstermektedir. Hızlı tepki süresi, özellikle gerçek zamanlı insan hareketi takibi ve elektronik deri uygulamaları için son derece önemli bir parametredir.

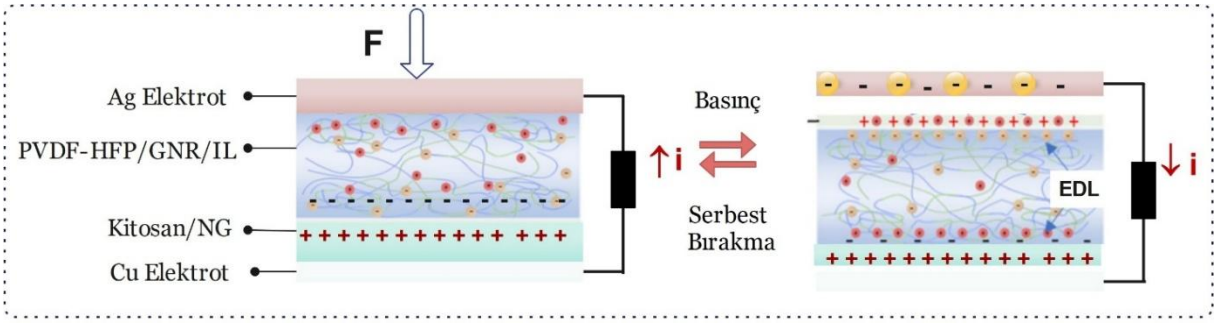
Şekil 4.32(e)'de, kapasitif sensörü uzun süreli basınç altında gösterdiği kapasitans yanıtı sunulmuştur. Cihaza ~20 kPa sabit bir basınç uygulanmış ve 1200 saniyelik izleme periyodunda cihazın sinyal kararlılığı değerlendirilmiştir. Grafik, sensörün uygulanan sabit basınç altında herhangi bir sinyal kaybı, kayma ve/veya bozulma göstermeden çalıştığını göstermektedir. Cihazın yükleme ve boşaltma döngülerinde tekrarlanabilir bir tepki verdiğini göstermiştir. Şekil 4.28(e)'in sağında yer alan büyütülmüş bölgede, 100-120 sn aralığında alınan veriler

sunulmuştur. Bu kısımda, sinyal formunun zamana bağlı olarak istikrarlı bir genlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu da kapasitif sensörün sadece kısa süreli değil, aynı zamanda uzun süreli uygulamalarda mekanik yorgunluk belirtisi ve sinyal kayması göstermeden kararlı bir şekilde çalıştığını doğrulamaktadır.

Elektro-mekanik testler, PVDF-HFP/GNR/IL tabanlı hibrit iyontronik kapasitif sensörün düşük basınç altında yüksek hassasiyet, tekrarlanabilirlik ve hızlı tepki gösterme özelliklerine sahip olduğunu kanıtlamıştır.

4.3.3. Triboelektrik Nanojeneratörün Çalışma Mekanizması ve Elektriksel Çıkış Performansı

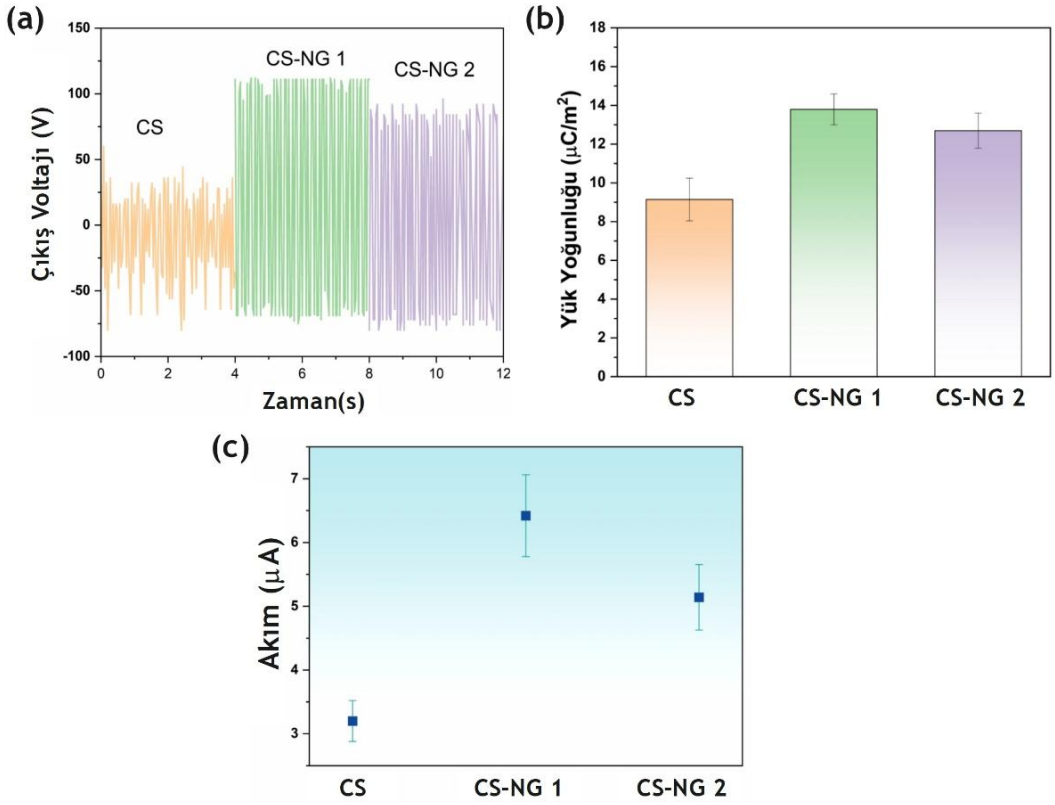
Tez çalışmasının temel amaçlarından biri, giyilebilir teknoloji kapsamında kullanılabilecek TENG'lere heteroatom katkılı arayüz tabakalarının eklenmesiyle performansının artırılmasının araştırılmasıdır. Bu kapsamda tasarlanan TENG cihazları Şekil 4.33'da olduğu gibi iki elektrot arasına yerleştirilmiş tribo-negatif ve tribo-pozitif tabaklardan oluşmaktadır. PVDF-HFP kopolimerinde (tekrarlayan $(CH_2\text{-}CF_2)$- birim moleküler yapısıyla) yer alan F atomlarının yüksek elektronegatifliği onu güçlü tribo-negatif malzemelerden biri yapmaktadır. Ancak, PVDF ve P(VDF-TrFE) kopolimerine göre düşük kristaliniteye sahiptir. Bu durum, PVDF-HFP matris içerisine 2B nanomalzeme katkılanmasıyla aşılarak yüksek polar β fazına sahip kompozit malzemeler elde edilebilir. Bu yaklaşım negatif triboelektrik polimer matris geliştirilmesine odaklanırken, polimer elastikiyetisi ve dayanımından ödün vermektedir. Yüzey yük yoğunlukları ve mekanik dayanım testleri değerlendirildiğinde bu sorunu çözmek için PVDF-HFP esaslı filmlerden hibrit bir yaklaşım ile elde edilen IL ve GNR içeriğine sahip kompozit film tribo-negatif tabaka olarak kullanılmıştır. KFPM ile kanıtlanan saf PVDF-HFP filmine kıyasla yüksek iş fonksiyonu değerine sahip PVDF-HFP/GNR/IL hibrit yapı, triboelektrik etki için yük ayrımı ve birikimi sağlamak amacıyla yüzey elektronunu pozitif yüklü malzemeye kolaylıkla aktarabileceğini güçlü bir şekilde göstermektedir. Kapasitif sensörun mekanizmasında açıklanan EDL oluşumu iyontronik hibrit filmin TENG cihazında tribo-negatif tabaka olarak kullanılmasından dolayı bu sistem içerisinde de oluşur. Bunun arkasındaki mekanizma $[EMIM]^+$ $[CI]^-$ iyon çiftlerinin çoğunun, sınırlı hareket özgürlüğüne sahip C-F gruplarına hapsolması üzerinden açıklanır. İyon dipol etkileşimin deformasyonu, iyon çiftlerinin C-F gruplarından ayrışmasına neden olarak piezo-dinamikleri oluşturur. Sonuç olarak, piezo-iyonik dinamikler, iyon-dipol etkileşimleri ile mekanik kuvvet uygulandığında iyon çiftlerinin CI^- grubundan ayrılarak EDL'yi oluşturmasına neden olur.



Şekil 4.33: PVDF-HFP/GNR/IL ve Kitosan/NG esaslı triboelektrik nanojeneratörün çalışma mekanizması.

Tez çalışmasında tribo-pozitif tabaka olarak biyobozunur ve dayanıklı kitosan esaslı biyopolimer kompozit filmler kullanılmıştır. Kitosanın triboelektrik polaritesini artırmak için, heteroatom katkılı grafenin ağırlık yüzde konsantrasyonu kontrol edilerek optimum bir şekilde ayarlanmıştır.

Kitosan film esaslı triboelektrik nanojeneratörlerin çıkış performansları, azot katkılı grafen katkılanmasının ve farklı konsantrasyon içeriğine bağlı olarak sistematik olarak değerlendirilmiştir. Tüm filmler aynı kalınlıkta (~ 50 µm) ve cihaz 2,5cm x 2cm boyutunda periyodik olarak temas ayırma modunda kuvvet 40 N ve çalışma frekansı 9 Hz olacak şekilde uygulanmıştır. Şekil 4.34 (a)'da CS (kitosan), CS-NG 1 (ağ. % 0,05) ve CS-NG 2 (ağ. % 0,1) filmlerinden elde edilen çıkış voltajlarının zamanla değişimini göstermektedir. Saf kitosan tabanlı nanojeneratör ~ 44 V çıkış voltajı verirken, CS-NG 1 ve CS NG 2 örneklerinde bu değer yaklaşık 112 V ve 96 V ulaşmıştır. Bu artış, NG katkısının triboelektrik yük transferini ve yüzey yük yoğunluğu artırıcı etkisini göstermiştir.



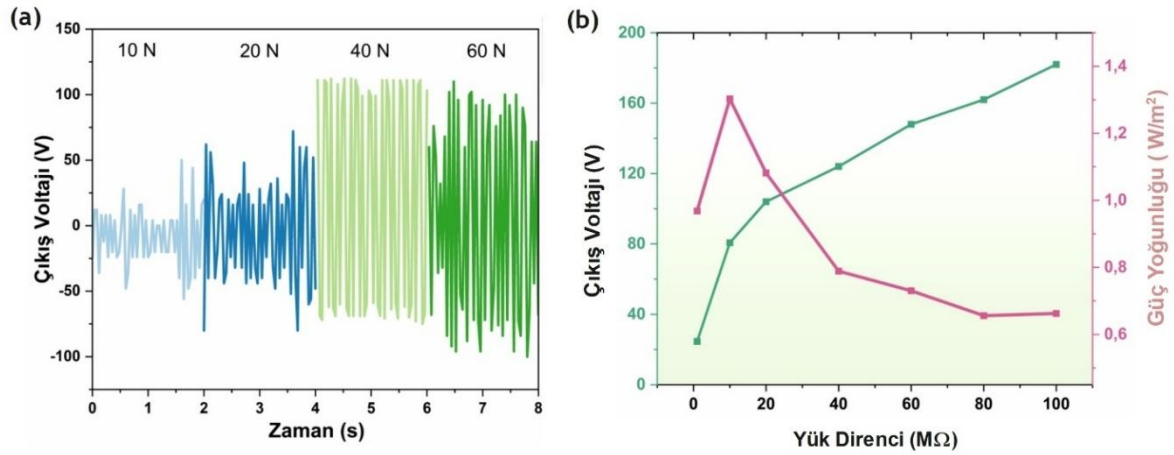
Şekil 4.34: Triboelektrik nanojeneratörlerin elektriksel çıkış performansı a) Çıkış voltajı-zaman grafiği, b) Yüzey yük yoğunluğu karşılaştırması, c) Çıkış akım değerleri karşılaştırması.

Şekil 4.34 (b)'de yük yoğunluğu değerleri gösterilmektedir. CS film yaklaşık 9,14 $\mu C/cm^2$ yük yoğunluğu üretirken, CS-NG 1 örneğinde bu değer 13,79 $\mu C/cm^2$ ulaşmıştır. CS-NG 2 örneğinde ise bu değer 12,69 $\mu C/cm^2$ seviyesinde kalmıştır. Bu durum, düşük oranlı NG katkısının yüzey yük tuzaklama kapasitesini optimize ettiğini, yüksek katkıda ise oluşan aglomerasyon ve yüzey düzensizlikleri nedeniyle performansta sınırlı bir azalmaya sebep olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.34 (c)'de kısa devre akımı (I_{sc}) verileri sunulmaktadır. CS-NG 1 triboelektrik nanojeneratörü, yaklaşık 6,42 μA ile en yüksek akım değerine ulaşmıştır. Saf CS filmden elde edilen TENG'de ise kısa devre akımı 3,2 μA değerindedir. CS-NG 2 filmi yüksek akım üretmiş olsa da, CS-NG 1 değerlerine ulaşamamıştır. Bu durum, yük yoğunluğu ile akım çıktısı arasında da bir ilişki olduğunu doğrularken, NG'nin dağılım performansının çıkış akımına da etki ettiğini göstermektedir.

Bu sonuçlar azot katkılı grafenin yüzey etkileşimlerini artırarak triboelektrik yük transferini kuvvetlendirdiğini, ancak katkı oranın optimum düzeyde tutulmasının cihazın

performansı açısından kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir. Çıkış performans değerleri, nanokompozitin nanoyapısının ve morfolojisinin, temas yüzey alanını ve yük birikimini etkilediğini göstermektedir. Polimer matris içerisindeki nanoparçacıkların aglomere olması, lokal yük birikimine ve dolayısıyla akım dalgalanmalarına neden olur. Bu durum, TENG'in sabit çıkış gerilimini koruma yeteneğini zayıflatarak daha az elektronun karşı yüzeye aktarılmasına sebep olmuştur. Özellikle CS-NG 1 örneği, çıkış voltajı, yük yoğunluğu ve akım çıktısı bakımından optimum ve yüksek performanslı bir yapıya sahip olduğu için TENG'in ileri karakterizasyon çalışmaları bu nanojeneratör üzerinde yapılmıştır.

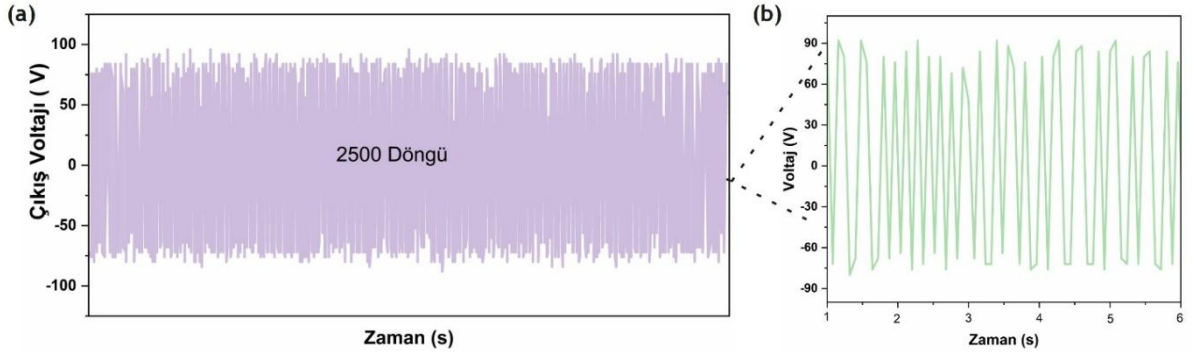


Şekil 4.35: a) Farklı mekanik kuvvet altında TENG açık devre voltaj sinyalleri, b) Farklı yük dirençlerinde güç yoğunluğu ve çıkış voltajı.

Şekil 4.35 (a), CS-NG 1 esaslı triboelektrik nanojeneratörün farklı mekanik yükler (10 N, 20 N, 40 N, 60 N ve f=9 Hz) altındaki çıkış voltaj sinyallerini göstermektedir. Uygulanan kuvvet artıkça, çıkış voltajında belirgin bir yükselme gözlemlenmiştir. 10 N kuvvet altında yaklaşık 40 V'luk bir pozitif tepe voltajı üretirken, 40-60 N'lara çıkan mekanik kuvvete TENG ~100-110 V üzerinde çıkış voltajına ulaşmıştır. Uygulanan mekanik kuvvet ile triboelektrik yüzey yük ayrımını artırmış ve triboelektrik potansiyel farkı yüksek değerlere ulaşmıştır. TENG'e uygulanan kuvvet 60 N ulaştığında polimer yüzeylerinin deformasyon ve yük birikimine bağlı olarak çıkış voltajı artmamıştır. Sonuç olarak, mekanik temasın doygunluğa ulaştığı ve yük sızıntıların olduğu yüksek kuvvetlerin belirlenmesi triboelektrik sistemlerin uygulamaları için kritik önem arz etmektedir. Farklı mekanik kuvvetlerin karşılaştırma sonuçları, triboelektrik sistemlerde yalnızca yüzey malzeme tasarımı ve modifikasyonların değil, aynı zaman da uygulanan kuvvetin optimizasyonun da çıktı performansını belirlemede kritik rol oynadığını göstermektedir.

Triboelektrik nanojeneratörler mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürken yüksek iç empedansa sahip voltaj kaynakları gibi davranır. Bu durum maksimum güç transfer teorisi ile açıklanır. Enerji hasadı cihazları gibi TENG'lerde genellikle yük devrelerine yüksek iç empedans gösterirler ve genellikle yük empedansı TENG cihazının empedansıyla eşleştiğinde maksimum çıkış gücü elde edilir. TENG'lerin çıkış gücü, test devresine 1 kΩ ile 100 MΩ aralığında dirençler bağlanarak belirlenmiştir. Şekil 4.31 (b)'de farklı yük dirençleri altında ölçülen çıkış voltajı ve hesaplanan güç yoğunluğu değerleri sunulmaktadır. Çıkış voltajı yük direnci artıkça artış gösterirken, güç yoğunluğu maksimuma ulaştığı 10 MΩ yük direncinden sonra azalma eğilimi göstermiştir. 100 MΩ'da ~184 V ulaşan TENG sistemi, 10 MΩ yük direncinde ~1,4 W/m^2 maksimum güç yoğunluğuna ulaşmıştır.

Sonuç olarak, CS-NG 1 esaslı TENG sisteminde sadece yüksek çıkış voltajı sağlamakla kalmadığını, aynı zamanda geniş bir mekanik kuvvet aralığında kararlı çalıştığını ve yük direnci optimizasyonu ile mekanik enerjinin verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürülebileceği gösterilmiştir.

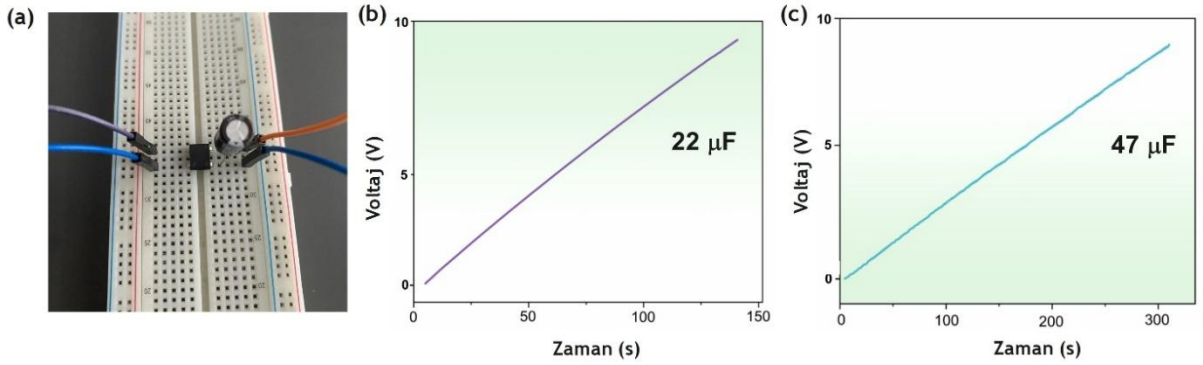


Şekil 4.36: a) TENG'in periyodik temas ayırma işlemleri altında kararlılık ve dayanıklılık testi, b) Uzun süreli döngüsel çalışmanın belirli bir zaman aralığındaki çıkış voltajı.

TENG'in dayanıklılığı periyodik temas ayırma işlemleri altında (30 N, *f*=4 Hz) incelendiğinde, elektriksel çıkışın 2500 çevrim boyunca herhangi bir bozulma olmaksızın stabil olduğu görülmüştür (Şekil 4.36a). Sürekli temas-ayrılma hareketi boyunca elde edilen çıkış sinyali, zaman içinde azalma ve sinyal kayması göstermemiş ve cihazın uzun süreli çalışmalarda kararlı bir performans sunarak yapısal bütünlüğünü koruduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.36(b)'de, çevrim sürecinin belirli bir zaman aralığına ait detaylı bir çıkış voltaj sinyali verilmiştir. Bu yakınlaştırılmış görünüm, sinyalin periyodik ve simetrik formunun

korunduğunu, çıkış voltajında belirgin bir bozulma, sapma ya da gürültü olmadığını doğrulamaktadır. Sonuç olarak, CS NG1 TENG sisteminin, sadece yüksek çıktı performans değil, aynı zamanda mekanik yorulmaya karşı dayanıklı olduğunu ve yüzeylerdeki triboelektrik yük üretiminin döngüsel bir şekilde kararlılıkla sürdürülebildiğini göstermiştir.



Şekil 4.37: a) Kondansatörlerin şarj devresi kurulumu b) 22 µF kondansatörün şarj eğrisi c) 47 µF kondansatörün şarj eğrisi.

Şekil 4.37'de, geliştirilen CS-NG1 esaslı TENG sisteminin enerji depolama kapasitesini değerlendirmek amacıyla yapılan şarj devresi ve testinin sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.37(a)'da TENG devresi ve bu devreye entegre edilen doğrultucu ve kondansatör yapısı sunulmaktadır. Şekil 4.37(b) ve Şekil 4.37(c)' de sırasıyla 22 µF ve 47 µF kapasitörlerin şarj olma eğrileri gösterilmiştir. Her iki durumda da voltajın zamanla arttığı, TENG'in istikrarlı ve doğrusal bir şarj eğrisine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 22 µF kapasitör yaklaşık 140 saniyede 9 V'a ulaşırken; 47 µF kapasitör için bu süre 308 saniye olmuştur.

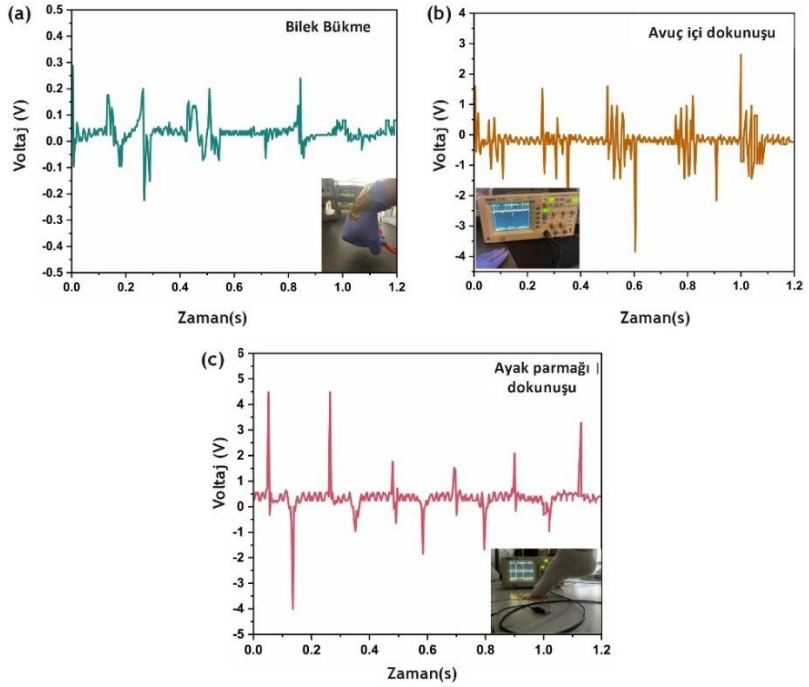
Sonuçlar, TENG'in enerji aktarım sürecini etkili bir şekilde sürdürebildiğini ve farklı kapasitif yüklerde kararlı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.4. UYGULAMALAR

4.4.1. Piezoelektrik Nanojeneratör Uygulamaları

İnsan vücudu, kas-iskelet sisteminin ürettiği düşük frekanslı, düzensiz fakat tekrar eden mekanik kuvvetler oluşturabilir. Bu biyomekanik hareketler-örneğin eklem bükülmesi, temas, darbe, baskı, dokunma vb. piezoelektrik katmana sahip bir cihazda mekanik gerinim oluşturarak elektriksel sinyallerin üretimine olanak tanır. Bu bağlamda geliştirilen PVDF-GNR 1 piezoelektrik nanojeneratör, farklı bedensel hareketlerin algılanabilir elektriksel çıktılara

dönüştürülmesinde değerlendirilmiştir. Şekil 4.38(a)'da bilek bükülme uygulaması ile eklem hareketi sırasında oluşan düşük kuvvetli deformasyonun ~0,4 V aralığında sinyal çıkışı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.38: Farklı insan hareketleri ile üretilen PVDF-GNR 1 PENG'in voltaj çıkış sinyalleri a) bilek bükülmesi, b) avuç içi dokunuşu, c) ayak parmağı dokunuşu.

Şekil 4.38(b) avuç içi dokunuşun oluşturduğu elektriksel sinyali göstermektedir. Avuç içi ile piezoelektrik yüzeyin etkili teması sonucunda ~3,5 V mertebesine ulaşan bir sinyal çıktısı oluşmuştur. Sinyal formundaki simetrik pozitif-negatif tepeler, avuç içi dokunuşu ile oluşan kuvvetin kısa süreli ancak hızlıca yön değiştiren bir deformasyonuna işaret etmektedir.

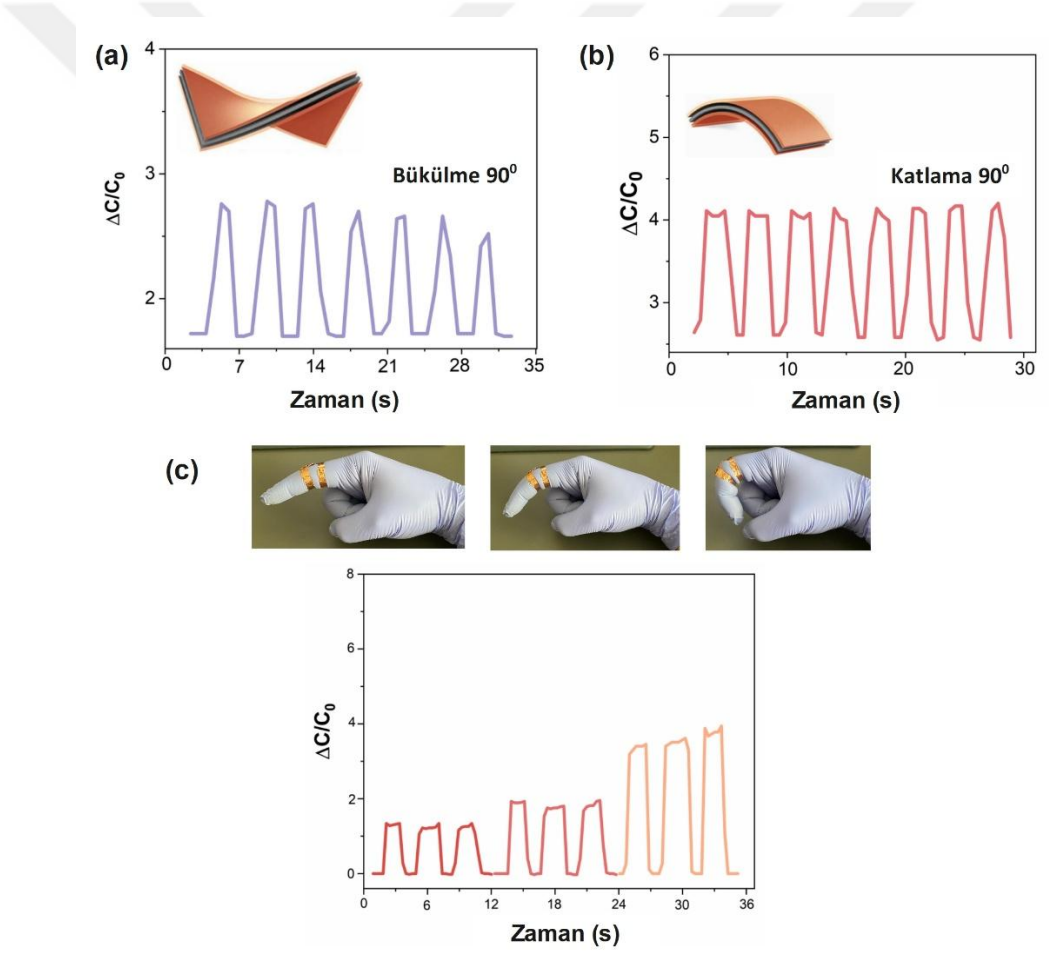
Şekil 4.38(c)'de ayak parmağı dokunuşu ile yaklaşık 5 V seviyelerine ulaşan yüksek genlikli sinyal kaydedilmiştir. Piezoelektrik yüzeye etki eden kuvvet artıkça sensör daha güçlü bir piezoelektrik çıktı sergilemiştir.

Sonuç olarak, piezoelektrik nanojeneratör sensörün farklı biyomekanik hareketlere ve dokunuşlara karşı ürettiği yanıtlarla, sensörün hafif ve kısa süreli temaslara karşı duyarlı olduğu kanıtlanmıştır. Sensör, düşük ve yüksek kuvvetli mekanik uyarılara karşı hızlı, tekrarlanabilir ve ayırt edilebilir elektriksel yanıtlar vermesiyle çoklu biyomekanik hareket algılama, giyilebilir cihazlar, fiziksel aktivite takibi ve insan-makine arayüzleri gibi alanlarda uygulanabilecek yüksek potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur.

4.4.2. Piezokapasitif İyontronik Sensör Uygulamaları

4.4.2.1.Kapasitif Sensör Dayanıklılık Testi ve Parmak Hareket Takibi

Şekil 4.39'te, geliştirilen kapasitif iyontronik sensörün çeşitli mekanik deformasyonlara karşı verdiği kapasitif sinyalleri değerlendirilmiştir. Şekil 4.35(a) sensörün 90^0 bükülme hareketine karşı değişen bağıl kapasitans değerlerini göstermektedir. $\Delta C/C_0$ bağıl kapasitans yaklaşık 2-2,8 arasında periyodik ve tekrarlanabilir sinyaller göstermiştir. Şekil 4.39(b)'de ise, sensör 90^0 katlanmış ve $\Delta C/C_0$ bağıl kapasitans değeri 3,5-4,2 arasında daha yüksek genlikte yanıt vermiştir. Katlama durumundaki daha büyük yüzey temas değişimi, elektriksel çift katman (EDL) kapasitesinde daha belirgin artışa neden olmuştur.



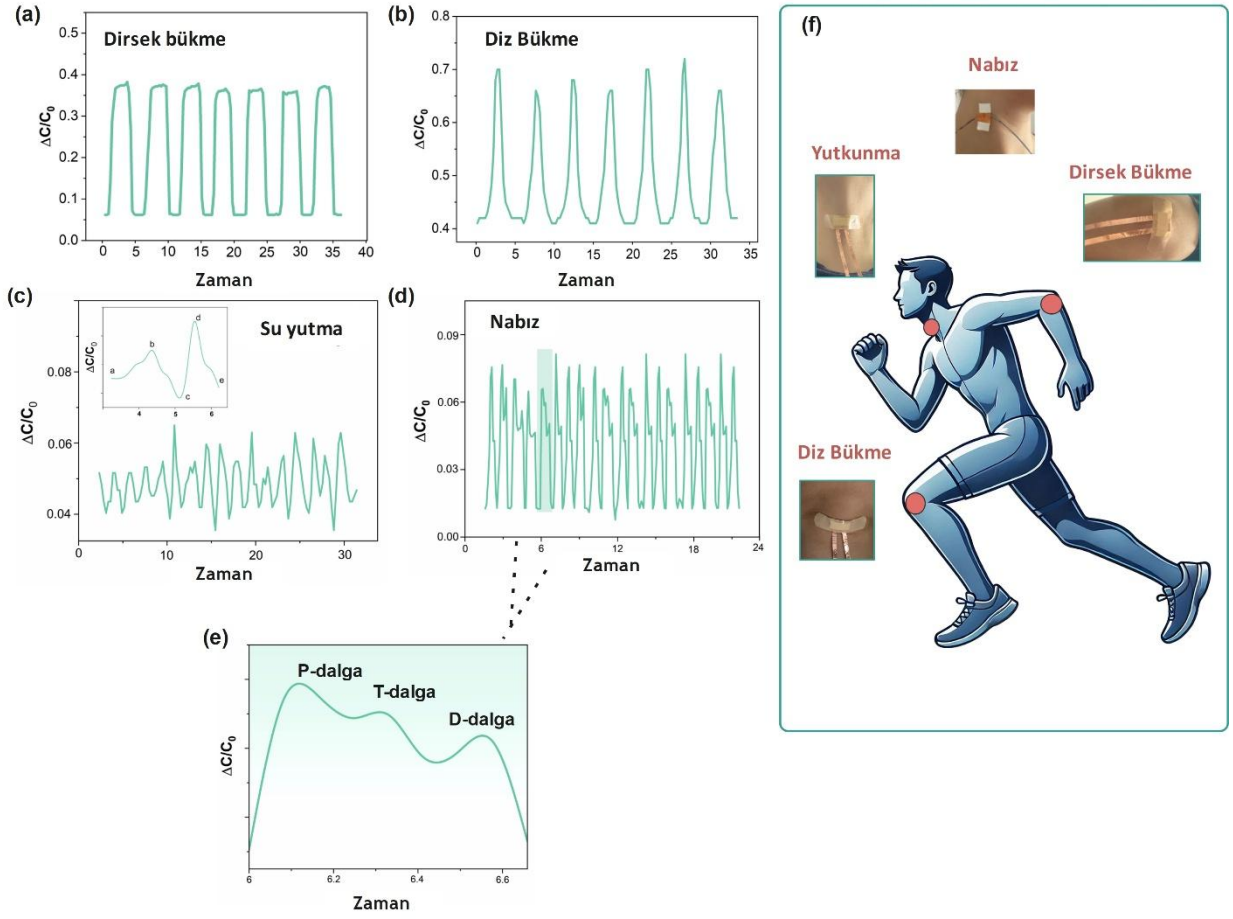
Şekil 4.39: a) Kapasitif sensörün 90° bükülme durumunda verdiği tekrarlanabilir kapasite yanıtı, b) Sensörün 90° katlama durumunda verdiği tekrarlanabilir kapasite yanıtı, c) Parmağın çeşitli açılarda büküldüğünde ve düzleştiğinde kapasitif sensörün gerçek zamanlı sinyalleri.

Şekil 4.39(c)'de ise sensör, bir parmak üzerine yerleştirilmiş ve gerçek zamanlı hareket takibine tepkisi ölçülmüştür. Farklı parmak bükülme derecelerinde (30°,60°, 90°) artan $\Delta C/C_0$

değerleri göstermiştir. Zamanla artan sinyal genliği, sensörün hareket tanıma kabiliyetini gösterirken, bükülme, katlanma hareketlerinde dayanıklı ve kararlı çıkış ise elektronik deri uygulamaları için uygunluğunu göstermektedir.

4.4.2.2. Fizyolojik Hareketlerin Gerçek Zamanlı Kapasitif İzlenmesi

Şekil 4.40'te, geliştirilen kapasitif iyontronik sensörün çeşitli vücut hareketlerini ve fizyolojik aktiviteleri algılamadaki yeteneği araştırılmıştır. Şekil 4.40 (a) ve (b)'de sırasıyla dirsek ve diz bükme hareketlerine karşılık gelen kapasitif sinyalleri sunulmuş olup, düzenli ve tekrarlı bir periyoda sahip $\Delta C/C_0$ değerleri gözlemlenmiştir. Dirsek bükme hareketinde ortalama kapasitif sinyal çıkış ~0,35 seviyelerinde olurken, diz bükme hareketi sırasında daha yüksek genliklere ulaşarak ~0,7 'ye varan sinyaller elde edilmiştir. Bu durum, kapasitif sensörün farklı eklemlerdeki hareketi ayırt edebildiğini göstermektedir. Şekil 4.40 (c)'de bir insanın su yutma hareketi sırasında elde edilen kapasitif sinyal değişimi sunulmuştur ve şekilde yer alan içerideki grafik yutkunma döngüsüne ait fazlar gösterilmiştir. Yutkunma esnasında oluşan sinyal çıktısı ile sensörün yutma fonksiyonun hassas bir şekilde izleyebildiğini ve disfaji gibi yutkunma bozukluklarının tanı ve takibinde kullanılabilecek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.



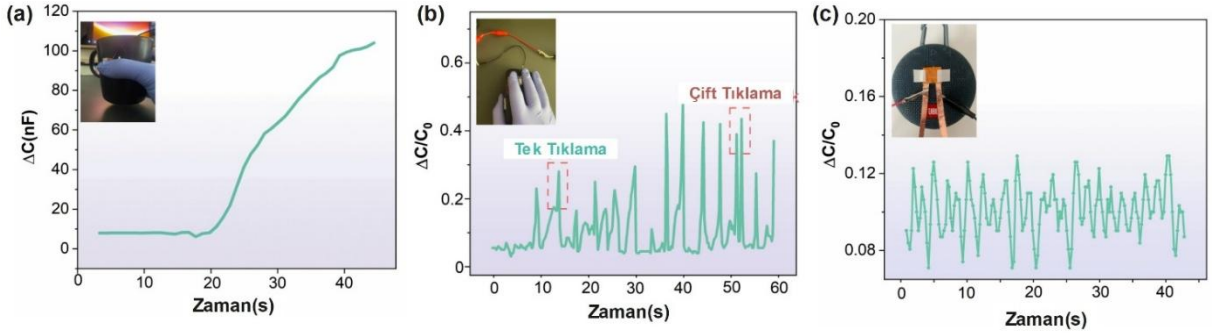
Şekil 4.40: Geliştirilen sensörün insan fizyolojik sinyallerindeki uygulamaları a) dirsek bükme b) diz bükme c) insan vücudunun yutma hareketini algılamak için su içme sırasındaki kapasitans değişimi d) gerçek zamanlı nabız sinyali e) karotis artiyeli nabız dalga formunun büyütülmüş karakteristik zirveleri f) vücuda takılan kapasitif sensörün fotoğrafları

Şekil 4.40(d)'de yer alan insan nabzının kapasitans sinyal olarak izlendiği gerçek zamanlı veri sunulmuştur. Nabzın (karotid arter) gerçek zamanlı kaydının yanı sıra 'P' (Perküsyon dalgası), 'T' (Gelgit dalgası), 'D' (Diyastolik dalga) ile ilgili karakteristik zirveler Şekil 4.40(e)'de sunulmuştur. Sağlıklı bir insanın (34 yaşında, kadın) dakikada 69 kalp atış hızına sahip olduğu ölçülmüş ve kalp atımına ait periyodunda tipik P, T ve D dalgaları ayırt edilebilmiştir. Bu, iyontronik sensörün sadece makro düzeyde hareketlerin değil aynı zamanda kardiyak sinyal bileşenlerini ayırt edebilecek hassasiyete sahip olduğunu göstermektedir.

Bu değerlendirmeler sonucunda, geliştirilen iyontronik hibrit piezokapasitif sensörün hem biyomekanik (eklem hareketleri) hem de fizyolojik (nabız ve yutkunma) hareketleri yüksek doğruluk ve hassasiyetle izleyebildiği, esnek giyilebilir sağlık izleme cihazlarında ve insan-makine arayüzleri gibi çok yönlü uygulamalardaki potansiyeli ortaya çıkmıştır.

4.4.2.3.Kapasitif Sensör Dokunsal Algılama

Geliştirilen iyontronik basınç sensörün dokunsal algılama yeteneğini ve insan-makine etkileşimindeki potansiyelini değerlendirmek için farklı nesneler üzerinde sinyal çıkışları değerlendirilmiştir.



Şekil 4.41: Geliştirilen sensörün insan-bilgisayar etkileşimindeki uygulamaları a) bir bardağın suyla doldurulması, b) farenin tıklanma algılama, c) bir hoparlörden gelen ses sinyallerinin algılanması.

Şekil 4.41 (a)'da görüldüğü üzere, kapasitif iyontronik sensör baş parmağa sabitlenmiş ve ardından tutulan bir bardağa yavaşça su eklenmiştir. Su dolumu, bağıl kapasitans değişim eğrisi aracılığıyla izlenmiştir. Su doldurma işlemi sırasında verdiği gerçek zamanlı kapasitans yanıtı değerlendirildiğinde başlangıçta sabit kalan ΔC değeri, su miktarı artıkça belirgin şekilde artmaya başlayarak 110 nF seviyesine ulaşmıştır. Su seviyesinin artması ile ağırlaşan bardak, sensörün algılama alanındaki dielektrik çevrenin değiştiği göstererek bunu başarılı bir şekilde kapasitif sinyale dönüştürmüştür.

Şekil 4.41 (b)'de farenin sol tuşuna takılan iyontronik sensörün farenin tuşlarına basıldığında verdiği kapasitif sinyalleri göstermektedir. İyontronik hibrit sensörün fare tıklama hareketini kolayca tanıyabildiği ve $\Delta C/C_0$ sinyallerini açıkça ayırt edilebildiği gözlemlenmiştir. Tek tıklamalarda daha düşük genlikli sinyaller gözlemlenirken, çift tıklamalarda yüksek genlikli yanıtlar üretmiştir. Bu yanıtlar sensörün dokunma temelli girdilere tepki verebildiğini ve insan-makine arayüzleri için potansiyel taşıdığını göstermektedir.

Şekil 4.41(c)'de iyontronik hibrit sensörün çok daha hafif bir titreşime olan duyarlılığını incelemek için sensör Bluetooth hoparlörün yüzeyine sabitlenerek ve çevresel titreşimlerin etkisi altında gerçek zamanlı kapasitif yanıtı gözlemlenmiştir. Müzik sesi hava titreşim yoluyla iletilir ve bu da iyontronik sensörün belirgin bir kapasitans değişimine neden olmuştur. $\Delta C/C_0$ değerinin küçük genlikli fakat sürekli dalgalanması, sensörün çevresel titreşimleri

algılayabilecek hassasiyete sahip olduğunu göstermektedir. Bu özellik iyontronik sensörün, akustik algılama ve titreşim izleme gibi sistemler için kullanılabilme potansiyelini göstermektedir.

Sonuç olarak, geliştirilen kapasitif iyontronik hibrit sensör, yalnızca mekanik deformasyonlara değil, aynı zamanda çevresel dielektrik değişimlere, dokunma temelli etkileşimlere ve titreşim gibi düşük enerjiye karşı da yüksek hassasiyetle yanıt verebilmiştir. Tüm bu sonuçlar, sensörün çok işlevli kullanım potansiyelini ortaya koymaktadır.

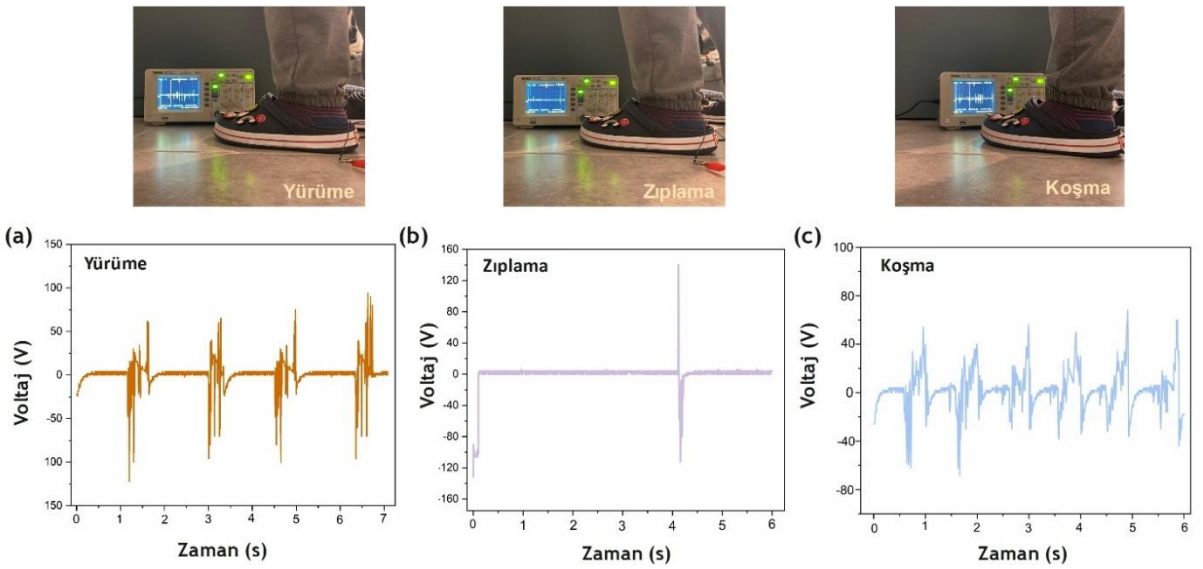
4.4.3. TENG Uygulamaları

4.4.3.1. İnsan Vücudu Hareketlerinin İzlenmesi

TENG cihazı insan vücudu hareketlerinin izlenmesi için vücudun farklı kısımlarına uygulanarak cihazın farklı fizyolojik sinyalleri kaydedilmiştir.

Yürüyüş-Koşu Bilgisi Toplama

Tasarlanan TENG tabanlı sensör, kullanıcının tabanlığına takılarak yürüyüş bilgileri toplanmıştır. TENG çıkış voltaj sinyali aracılığıyla kullanıcıların yürüyüşü analiz edilebilir ve böylece çıkış voltajı, tepe noktalarının genlikleri, döngülerin sıklığı vb. dahil olmak üzere çıkış voltajı özelliklerinin izlenmesiyle bazı ön yürüyüş karakterizasyon bilgileri elde edilebilir.



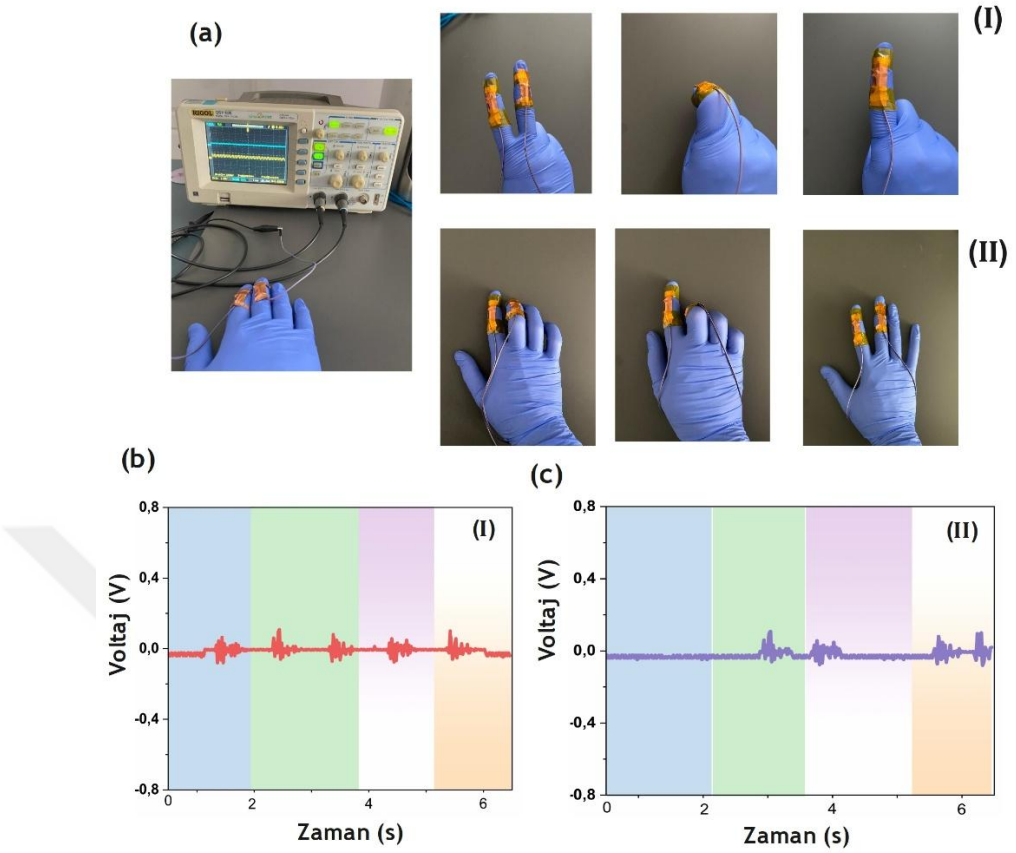
Şekil 4.42: 65 kg ağırlığında kadının basınç algılayıcı TENG tarafından toplanan yürüyüş bilgileri a) yürüme, b) zıplama, c) koşma.

Şekil 4.42'de çeşitli insan hareket aktivitelerine ait görseller ve çıkış voltaj sinyalleri sunulmuştur. Şekil 4.42 (a)'da yürüme hareketine ait voltaj sinyali grafiği gösterilmektedir. Düşük frekanslı ve yaklaşık 60 V civarında genlikli sinyaller gösteren grafik, yürüme hareketine karşılık gelen belirgin döngüsellik göstermiştir. Şekil 4.42 (b)'de 90 V negatif voltaj tepe noktası ve 125 V pozitif voltaj tepe noktası olan zıplamaya ait grafik gösterilmektedir. Negatif voltaj tepe noktası insanın zıpladığı, pozitif voltaj tepe noktası ise ayağının yere çarptığı anı işaret etmektedir. Zıplama hareketi sırasında ani ve kuvvetli temas-ayrılma tek ve kuvvetli sinyal ile sonuçlanmıştır.

Şekil 4.42 (c) 'de koşma hareketine ait grafik düzenli ve yüksek genlikli sinyaller içermektedir. Sinyal keskinliği, darbe süresinin çok kısa olduğu hızlı hareketlere yüksek hassasiyetle yanıt verebildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, TENG tabanlı sisteminin insan hareket tipine göre değişen çıkış voltajı profilleri oluşturabildiğini göstermektedir. Böylece cihazın sadece enerji hasadı uygulamaları için değil, aynı zamanda yürüyüş analizi, kişisel hareket tanımlama ve biyomekanik izleme uygulamaları için de kullanılabileceğini gösterilmiştir.

Parmak Hareketi Takibi

İşaret parmağına ve orta parmağa yerleştirilen TENG tabanlı sensörün deney düzeneği ve parmak bükülme hareketlerine karşılık gelen çıkış voltaj sinyalleri grafiği Şekil 4.43'de sunulmuştur. Sensörün, parmak hareketi sırasında tendon yer değiştirmesi ve eklem hareketi yoluyla farklı elektriksel çıkış dalga formları kaydedebildiği gözlemlenmiştir. (I) durum halinde işaret parmağın 90°C'den fazla açıyla bükülme açılma hareketinde sensör düzenli bir çıkış sinyali sergilemiştir. (Şekil 4.43 a)

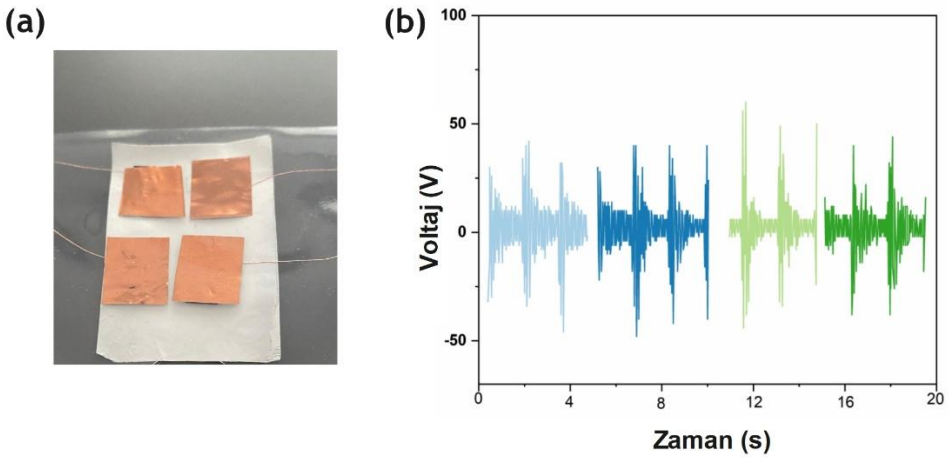


Şekil 4.43: a) Farklı parmaklara yerleştirilen sensörün elektrik sinyali tespitinin deney düzeneği, b) İşaret parmağının hareketine karşılık gelen açık devre voltajı, c) orta parmağının hareketine karşılık gelen açık devre voltajı.

İkinci hareket senaryosunda (II) işaret parmağı sabit dururken orta parmağın hareketinin çıkış sinyalleri kaydedilmiştir. I durum hareketine göre II durumda parmak daha hafif bir bükülme ve açılma davranışında olduğu için genlik daha az gözlemlenmiştir. Bu veriler sensörün, parmak hareketleri ayrımını yapabileceğini ve parmak temelli hareket izleme uygulamaları için kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.

Parmak Vuruşu

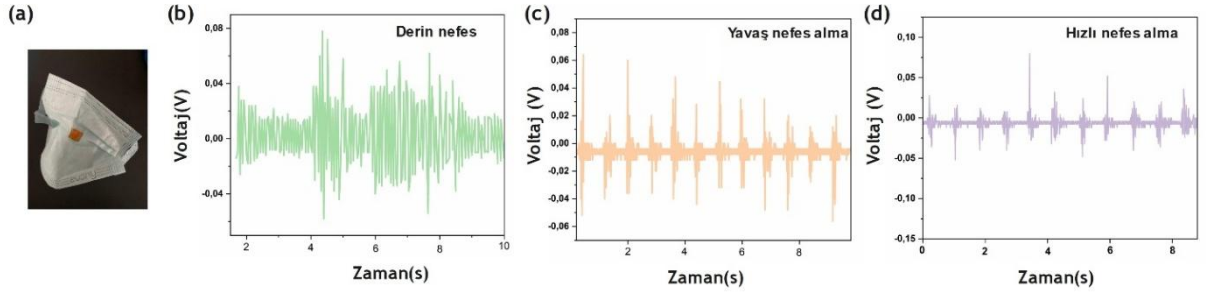
Çoklu kanala sahip desenli bir elektronik cilt tasarımında (Şekil 4.44 a), TENG cihazının parmakla vurulduktan sonraki çıkış voltaj sinyalleri değerlendirilmiştir. Elektronik cilt olarak kullanılabilecek nanojeneratörün, triboelektrik çıktısı parmak dokunuşuyla incelendiğinde her kanal, Şekil 4.44 (b)'de gösterildiği gibi aktif sinyal üretebilmiştir.



Şekil 4.44: a) 4 kanallı desenli giyilebilir elektronik deri triboelektrik nanojenatör görüntüsü, b) Parmakla dokunma sırasında her kanaldan kaydedilen çıkış voltaj sinyalleri.

Solunum Takibi

TENG tabanlı sensör, insan solunumunu izlemek için koruyucu maskenin iç kısmına yerleştirilmiştir. Şekil 4.45'da sunulan TENG tabanlı sensörün koruyucu maske içerisine yerleştirilmiş görüntüsü ve farklı solunum tiplerinde ayırt edilebilir voltaj sinyal tepkileri sunulmuştur. Sensörün, solunumun gerçek zamanlı izlenmesi amacıyla insan solunumdan bilgi etmek için uygulanabilirliği incelenmiştir.



Şekil 4.45: a) Cerrahi maskenin iç kısmına yerleştirilen sensörün görüntüsü, b) Derin nefes alma sırasında TENG'in çıkış sinyali, c) Yavaş solunum sırasında TENG'in çıkış sinyali, d) Hızlı solunum sırasında TENG'in çıkış sinyali.

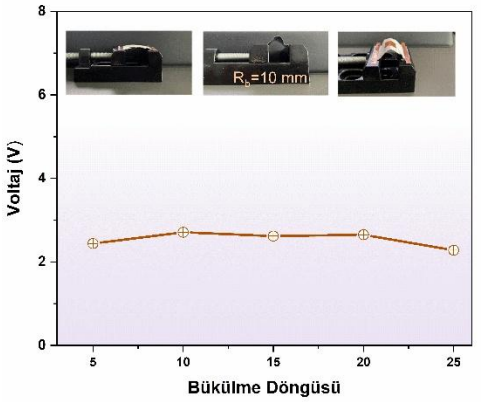
Üç farklı solunum tipinde derin, yavaş ve hızlı olmak üzere her birine karşılık gelen elektrik sinyalleri incelenmiştir. Şekil 4.45 (b)'de görüldüğü üzere derin nefes alma sırasında sinyal yoğunluğu oldukça yüksek uzun bir voltaj çıkış kümesi oluşturmuş ve süresi yaklaşık olarak 7,8 saniye 0,078 V'luk maksimum tepe voltajı üretmiştir. Yavaş solunumda, daha düşük frekanslı ancak daha düzenli bir sinyal formu oluştuğu gözlemlenmiş ve 0,06 V'luk maksimum

voltaj tepe noktası üretilmiştir (Şekil 4.45c). Hızlı solunumda, Şekil 4.45 (d)'de gösterildiği gibi daha yüksek kısa voltaj kümeleri oluştuğu görülmüştür. Her solunum döngüsüne karşılık gelen kısa süreli sinyal kümeleri ile tepe noktası 0,098 V olarak ölçülmüştür. Farklı solunum tiplerinde, kendilerine özgü elektrik sinyali paternlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Sensör, nefes alıp verme sırasında oluşan hava akımı ve basınç dalgalanmalarını elektrik sinyaline dönüştürerek solunum takibinin izlenmesine yönelik uygulamalarda kullanılabilme potansiyelini göstermiştir.

Sonuç olarak, farklı solunum paternlerine karşı ayırt edilebilir ve tutarlı elektriksel sinyal yanıtları üretebilen triboelektrik sensör, gerçek zamanlı sağlık izleme, solunum hastalıklarının erken teşhisi ve kişisel fizyolojik takibin yapılabildiği uygulamalarda kullanılmak üzere giyilebilir platformlara entegre edilme potansiyeline sahiptir.

Bükülme Testi

Şekil 4.46'de TENG tabanlı sensörün TPU nanofiber üzerine yerleştirilerek tekrarlayan bükülme uygulamaları altında gösterdiği çıkış voltajı değerlendirilmiştir. Bükülme çapı R_b= 10 mm olarak belirlenmiş ve sensöre 25 bükülme döngüsünü gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.46: ~5 mm minimum bükülme yarıçapında (r) bükülme-serbest bırakma döngüsü boyunca voltaj sinyali

~5 mm'lik bir bükülme yarıçapında (r) gerçekleştirilen bükülme testlerinde, sensörün sinyal çıkışında herhangi bir düşüş gözlenmemiştir. Sensör yaklaşık 2,4-2,65 V arası çıkış sinyali göstermiştir ve bu durum, sensörün esnekliğini ve elektromekanik kararlılığını işaret etmektedir. Bu sayede bilek ve diz eklemi gibi bükülmeyle ilişkili hareketlerin izlenmesi gereken uygulamalarda kullanılabileceği potansiyelini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, TENG tabanlı sensör hareket ve solunum takibine, yürüyüş analizden biyomekanik izlemeye kadar geniş bir yelpazede giyilebilir sağlık izleme sistemleri için kullanılabilirliğini kanıtlamıştır.

5.TARTIŞMA

Piezo-kapasitif sensör ve nanojeneratörlerde yüksek performanslı uygulamalar için malzeme seçimi ve nanometre ölçeğindeki modifikasyonlar kritik öneme sahiptir. Tez kapsamında geliştirilen giyilebilir sensör teknolojilerinde kullanılmak üzere tasarlanan polimer nanokompozit yapılar için öncellikle nanomalzeme sentezi ve karakterizasyonuna odaklanılmıştır. PVDF ve PVDF kopolimeri olan PVDF-HFP matrislerine katkılanmak üzere karbon tabanlı malzeme grubu ailesinden grafen nanoşerit sentezlenmiştir. Geleneksel sentez ve yüzey üzerinde büyütme tekniklerinin dışında, grafen nanoşeritleri üretmenin alternatif bir yolu çok duvarlı karbon nanotüplerin oksidasyon ile açılmasıdır Nanoelektronik ve optoelektronik uygulamalar için karbon esaslı yarı iletken ailesinden olan GNR'lerin yüksek potansiyeli olmasına rağmen GNR'lerin sensör ve enerji hasadı uygulamalarına yönelik araştırmaları oldukça sınırlıdır. Tez çalışması kapsamında üretilen GNR'ler, sülfürik asit (H_2SO_4) gibi kuvvetli asitlerin ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksidanların karışımı kullanılarak MWCNT uzunlamasına açılması ile interkalasyon yönetiminin literatürde optimize edilmiş basamakları dikkate alınarak sentezlenmiştir. CNT'lerin tüpler arası etkileşiminin farklı iyonlar tarafından sağlandığı ve tek tüpler arasındaki van der Waals etkileşimlerini azaltmak ve demetlenmiş CNT'lerin açılmasına yardımcı olmak için etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Nanotüplerin açılma süreci, uygun iyonların tüpler arasında optimum miktarda interkalasyonu ile mümkündür. Uygun nötr moleküllerin veya iyonların H_2SO_4 yerine bir ara katman maddesi olarak seçilmesi, yüksek verimle GNR üretmek ve nanotüp açılması sırasında kuvvetli asit kullanımını daha da azaltmak için etkili bir yaklaşımdır. Bununla birlikte ara katman maddeleri grafen nanoşerit sentezinin verimi açısından önemli bir parametredir. Literatürde daha önce yayınlanan çalışmalar, lityumun MWCNT'lerin tam olarak açılmasını sağlamadığını, amonyum katyonları gibi eş-interkalasyon maddeleri varlığında sadece kısmi açılmanın mümkün olduğunu ortaya koymuşlardır. MWCNT'lerdeki potasyum ara katmanın ise orta ve yüksek sıcaklıklarda kırılmaya neden olarak kısmi açılmaya yol açtığı bildirilmiştir [190]. Deneysel sonuçlar anyonların-sülfat ve nitrat iyonlarının- potasyum iyonlarıyla birlikte eş-interkalant olarak davranarak MWCNT'lerin etkili bir şekilde eksfoliasyonunu sağladığını göstermektedir. Tez kapsamında yapılan çalışmalar ile H_2SO_4 ve nötr moleküllerin (KNO_3) bir ara katman malzemesi olarak düşük oranda kullanımıyla çok duvarlı CNT'lerin yan duvarlarını

açarak GNR'lerin üretildiği TEM ve XRD sonuçları ile kanıtlanmıştır. Uygun koşullar altında MWCNT'lerin potasyum nitrat (KNO_3) ve H_2SO_4 ile ön işleme tabi tutulması ve potasyum iyonlarının (K^+), nitratın (NO_3^-) ve sülfat iyonlarının (SO_4) birleştirilmiş CNT'leri açıp ayırmasına ve daha sonra CNT'lerin koaksiyel duvarına yerleşmesine olanak sağlamıştır. Bir sonraki adım ise, oksidan konsantrasyonu ve sıcaklık gibi uygun koşullarda CNT'lerin oksidatif açılmasını gerçekleştirilmek için $KMNO_4$ kullanmaktır. Sonuç olarak, iki adımlı yöntemle tek nanotüpler ile CNT'lerin koaksiyel duvarları arasındaki van der Waals etkileşimlerini azaltmak, düşük miktarda H_2SO_4 ile CNT açılması yoluyla GNR sentezini kolaylaştırmanın mümkün olduğu gösterilmiştir. Deneysel çalışmalar KNO_3 ve H_2SO_4'ün ön işlem sırasında tüpler arası ve tüp içi ara katmanlarda önemli bir rol oynadığını, uygun moleküler interkalasyon ile CNT'lerin açılmasını hızlandırarak GNR verimini artıracağını göstermiştir.

Tez kapsamında sentezlenen ve kitosan matrisine katkılanan bir diğer nanomalzeme ise azot katkılı grafendir. Literatürde N atomlarının, C atomlarıyla (0,67 Å) uyumlu atom boyutları (0,57 Å) nedeniyle grafen oksit (GO) için en uygun katkı maddesi olduğu görülmüştür [191]. Azot katkılama yapısal ve elektronik bozuklukları önemli ölçüde etkiler ve GO tabakalarındaki aktif bölgeleri önemli ölçüde artırır, bunun sonucunda yüzeyinde, yapısal ve elektronik özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Bu nedenle GO'ya azot katkılanması, N-GO yapısı içindeki delokalize elektron durumunu uyarır, bant aralığını iyileştirir, Fermi seviyesini yukarı çıkarır ve nano tabakaların termal kararlılığı, ultra yüksek elektron hareketliliğini ve elektriksel iletkenliğini artırır. Bu özellikler, GO kafesindeki azot yapılandırması ve azot içeriğinin türü değiştirilerek geliştirilebilir. Bu şekilde, NGO'nun fizikokimyasal özellikleri istenen performans için modüle edilebilir. Farklı azot öncülerinin elde edilen NGO'da azot konsantrasyonu üzerinde farklı etkileri olduğu ve GO kafesine dahil edilen azot türlerinin katkı maddesinin özelliklerinden etkilendiği bilinmektedir [192]. Azot öncüsü ve miktarı, sentez sıcaklığı gibi parametreler N konfigürasyonu ve katkılanma oranı için belirleyicidir. Bununla birlikte, grafen ağı üzerinde azot türlerinin çeşitli konfigürasyonlarının oluşumunda benzer mekanizmalar yatmaktadır. N kaynağında bulunan azot türleri (örneğin, melamin, amonyak, üre) kusurlar ve boşluklar üzerindeki oksijen atomlarıyla reaksiyona girer ve/veya GO kafesindeki karbon atomlarının yerini alır. Tez kapsamında sentezlenen azot katkılı grafenin eldesinde, üre N öncüsü olarak kullanılmıştır. Ürenin ayrışması ve hidrolize olması ile su ve amonyak oluşur. Salınan NH_3 daha sonra GO'nun oksijen gruplarıyla, özellikle de -COOH gruplarıyla reaksiyona girer. Bunu amidatlanmış GO, imid GO ve laktam üretmek için -COOH ve NH_3 arasında bir reaksiyon izler. Bu süreç daha sonra tautomerik dönüşümlerle bir dizi

reaksiyon başlatır ve N- katkılı grafen tabakalar oluşur. Üretilen NG'nin yapısında dört köşesinde karbon atomlarıyla kovalent olarak bağlanmış N atomları bulunur. Komşu karboksil ve amid grupları arasındaki dehidroliz sonucu pirolik-N oluşur. Piridinik-N'de, azot atomu en yakın komşusu olan ikinci karbon atomuna bağlanır. Grafit-N'de ise azot atomu üç farklı karbon atomuna bağlıdır. Bu bağ konfigürasyonlarının oranları termal tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Tez çalışmasında üç farklı sıcaklıkta (300°C, 600°C ve 900°C) tavlanarak elde edilen NG nanopartiküllerden 600°C'de termal tavlama işlemi gören NG-600 XPS sonuçlarına göre pirolik-N %47,6 oranı ile piridinik-N (%35,95) ve grafit-N'e (%16,45) sahiptir. Pirolik-N, NG malzemelerinde yaygın olarak görülen ve etkili azot bağlama konfigürasyonlarından biridir ve grafen filmlerin elektriksel iletkenliğini arttırır. Pirolik N grubunun C-N bağlarında, azot atomları sp^2 hibritleşmiştir. Bu bölgede azot atomunun iki sp^2 orbitali iki karbon atomu ve iki elektronla σ bağlarından oluşmaktadır. Bir elektron diğer sp^2 orbitalinde kalır ve protonlanabilir. Bu elektron ayrıca NG'lerde bir pseudokapasitans özelliğinin indüklenmesini sağlar. Hibritleşmemiş p orbitalindeki diğer iki elektron, grafen kafesinin π konjugat sistemine katılır. Tek bir boşluğun yakınında oluşan pirolik-N konfigürasyonu, bu iki alınan p elektronuyla o boşluğun oluşturduğu π sistemindeki elektron eksikliğini ayarlar. Azot üzerindeki bir adet yalnız elektron çifti, aromatik π sistemine katkıda bulunur ve bu altı π elektron (dört karbondan ve iki azottan gelen) halka üzerinde delokalizedir. Piridinik-N ile karşılaştırıldığında, pirolik azotun yalnız çifti (veya eşleşmemiş elektron çifti) aromatik sisteme dahil olduğu için, azot üzerindeki elektron yoğunluğu piridinik azota göre daha düşüktür. Azot karbondan daha elektronegatiftir, ancak yalnız π çiftini sistemine verdiği için bu elektronegatiflik etkisi biraz dengelenir. Pirolik azot, aromatik π sistemine elektron katkısında bulunduğu için bu sistemin genel elektron yoğunluğunu artırır [193]. Ayrıca, azot üzerindeki hidrojen atomu nedeniyle, pirolik azot daha kolay proton kaybedebilir ve proton kaybettiğinde, azot üzerinde negatif bir yük oluşur ve bu da onu daha iyi elektron donörü yapar. Bu nedenle, pirolik N'un elektron verme eğilimi daha belirgindir, elde edilen NG'nin yüzey ve elektronik özelliklerini kendine özgü şekillerde etkileyerek TENG'lerin performansını artırmak için kullanılan etkili bir nanomalzeme haline getirir.

Tez kapsamında geliştirilen piezoelektrik nanojeneratör, piezoelektrik özelliklere sahip PVDF polimerine optimum miktarda GNR nanopartikülleri eklenerek oluşturulan nanokompozit film kullanılarak üretilmiştir. PVDF'in elektroaktif β faz içeriğini artırmak ve dipol hizalamasını sağlamak amacıyla kullanılan elektriksel kutuplama, termal tavlama ve elektrospin gibi çeşitli işleme yöntemlerine göre daha kolay ve verimli bir yöntem olan nano

dolgu takviyesi yapılmıştır. Tez çalışmasında PVDF polimerinin piezoelektrik özellikleri üzerinde GNR nanopartiküllerinin etkileri araştırılmıştır. İyon-dipol etkileşimi ve dipollerin yönlü hizalanması ile yüksek β faz içeriğine (%87) ve piezoelektrik katsayıya ((d_{33}= 44 pC/N) sahip ağ. %1 GNR içeren PVDF-GNR nanokompozit filmi elde edilmiştir. Bu sonuç, literatürde karbon esaslı nanoyapıların PVDF zincirlerinin kristalin faz dönüşümüne olumlu etkilerini belirten çalışmalarla uyumludur. Kulkarni ve diğ. (2023) tarafından yapılan çalışmada, indirgenmiş grafen oksit (rGO) katkılı nanokompozit sistemlerinde %50'nin üzerinde β-faz oluşumu raporlanmış, bununla birlikte optimum katkılanma oranı aşıldığında aglomerasyon nedeniyle faz dönüşümünün azaldığı belirtilmiştir [194]. Wattanasarn ve diğ. (2021), CNT katkısının polimer zincirlerini yönlendirmede etkili olduğunu, ancak düşük d_{33} değerleriyle sınırlı kaldığını göstermiştir [195].

Bu sonuçlar, GNR katkısının yalnızca β-faz dönüşümünü değil, aynı zamanda daha yüksek piezoelektrik katsayılar (d_{33}) ve gerilim çıktıları sağlayarak CNT ve GO katkılı nanokompozit sistemlere göre etkin bir piezoelektrik dönüşüm sağlayabileceğini ortaya koymuştur. Farklı katkılanma oranlarına sahip PVDF nanokompozitlerden elde edilen PENG'lerde çıkış performansında konsantrasyon etkili olmuştur. Yüksek β faz içeriğine sahip ağ. %1 dolgu içeren PVDF-GNR filmi 26 V'luk açık devre voltajı ile en yüksek piezoelektrik çıkış performansı sergilemiştir. Saf PVDF filme kıyasla daha yüksek bir mekanik kuvvetten elektrik üretme kabiliyetine sahip PVDF-GNR kompozitlerde en önemli hususlardan biri GNR partiküllerin polimer matris içerisinde homojen dağılımıdır. Matrise ağ. %2 GNR ilave edildiğinde %2 dolgu PVDF yüzeyinde kümeleşmiş ve etkili arayüz etkileşimini ve PVDF moleküler zincirlerinin düzgün hizalanmasını engelleyerek β-fazının, %1 katkılı filme göre azalmasına neden olmuştur. AFM ve SEM analizlerinden elde edilen bulgular, yüzeyin pürüzlülük değerlerinin yapısal homojenliğin piezoelektrik performans üzerinde doğrudan etkili olduğunu göstermektedir. Özellikle ağ. %1 GNR eklenen filmlerin daha düzgün ve kompakt bir yüzey sergilemesi, elektriksel kaçakların azalmasında ve cihazın daha stabil bir performans göstermesine katkı sağlamıştır. Bu açıdan, sadece elektroaktif faz dönüşümü değil, aynı zamanda film morfolojisinin de piezoelektrik cihaz tasarımında kritik rol oynadığı anlaşılmaktadır. SEM analizinde ağ. %2 GNR içeriğine sahip kompozitlerde kümeleşmeler görülürken, AFM analizinde ise yüzey pürüzlülüğü (R_q=31,2 nm) yüksek bir değere ulaşır. Kompozitlerin kristal yapısı, yüzey morfolojisi ve piezoelektrik çıkış performansı değerlendirildiğinde optimum katkılanma oranı ağ. %1 olarak belirlenmiştir. PVDF-GNR 1

kompoziti oluşturulan PENG cihazının elektronik cihazlarla entegrasyonunu sağlamak ve aktarım yapılabilecek maksimum gücü belirlemek için 100 kΩ -40 MΩ arasında değişen harici yük dirençlerinde ölçülen güç çıkışı 16,52 μW/cm^2'dir. Literatürde karbon nanotüp veya grafen oksit takviyeli PVDF sistemlerinde çoğunlukla daha düşük çıkış gerilim ve güç değerleri rapor edilmiştir. Örneğin, Alamusi ve diğ. (2012) tarafından geliştirilen PVDF/rGO sisteminde çıkış voltajı 3,28 V seviyesinde kalmış, Putsy ve diğ. (2017) tarafından hazırlanan PVDF/CNT sisteminde ise çıkış voltajı 2,5 V ve kısa devre akımı 700 nA olarak ölçülmüştür [196-197]. Yang ve diğ. (2021) tarafından *in situ* metodu ile geliştirilen PVDF/rGO nanofiber sisteminde çıkış voltajı 16 V ve maksimum güç yoğunluğu 2,8 μW/cm^2 olarak rapor edilmiştir [198]. Bu bağlamda, tez çalışmasında geliştirilen PVDF-GNR 1 tabanlı PENG'in 26 V açık devre voltajı ve 16,52 μW/cm^2 güç yoğunluğu, literatürde bildirilen birçok karbon ve grafen katkılı sistemlere kıyasla daha yüksek bir performans sergilemiştir. Bu durum, GNR yapısının PVDF ile sinerjik bir etkileşim içinde olduğunu ve enerji dönüşüm verimliliğini artırdığını göstermektedir. PENG'in biyomekanik enerji tabanlı kendi kendine güç sağlayan algılama için aday olma olasılığını araştırmak amacıyla, insan hareketlerinden (bilek bükülmesi, ayak parmağı ile dokunma) oluşan mekanik enerjinin elektriğe dönüşmesi incelenmiştir. Yapılan aktivitelerde farklı voltaj sinyalleri üretilmiş ve bu da PENG'in değişen hareketlere göre mekanik enerjiyi etkili bir şekilde yakalayıp elektrik çıktısına dönüştürebildiğini göstermiştir. Bilek bükme çıkış voltajındaki belirgin tepe noktaları, cihazın küçük ölçekli hareketlere karşı hassasiyetini göstermektedir. Ayak parmağının PENG'e dokunmasıyla tekrarlanan darbe ve serbest bırakılmasına yanıt olarak PENG yaklaşık 4,48 V'a kadar elektrik üretmiştir. Çeşitli insan hareketleriyle gösterilen bu dönüştürücünün giyilebilir teknolojilerde gerçek zamanlı hareket izleme ve enerji toplama için umut verici bir aday olduğunu ortaya koymaktadır.

Çalışmalarda geliştirilen ve kapasitif sensörde kullanılmak üzere tasarlanan diğer kompozitler ise PVDF-HFP esaslı filmlerdir. PVDF-HFP esaslı filmler GNR ve iyonik sıvının sinerjik etkisinin kompozitin yapı morfoloji, kristalizasyon ve mekanik özelliklere etkisinin araştırılması için üç farklı bileşimde hazırlanmış ve katkısız PVDF-HFP filmi ile kıyaslanmıştır. PENG hazırlanmasında belirlenen optimum katkılanma oranı dikkate alınarak, grafen nano şeritler ağ. %1 oranında, iyonik sıvı ise ağ. %20 oranında PVDF-HFP polimer matrisine ilave edilmiştir. Filmlerin kristalizasyon davranışları incelendiğinde β fazı, saf PVDF-HFP filmde %18,4 oranında iken, hibrit filmde (GNR ve IL içeren) %47'ye yükselmiştir. Gözlemlenen β fazı oranındaki artış, GNR ve IL'nin ayrı ayrı ve birlikte kullanıldığı filmlerde çekirdekleştirici ajan olarak davrandığını işaret etmektedir. PVDF ve

kopolimerlerine ait nanokompozitlerde β-fazının çekirdeklenmesi için temel faktör, negatif zeta potansiyeline sahip dolgu maddeleri ile pozitif yük yoğunluğuna sahip -CH_2 grupları arasındaki statik elektrik etkileşiminde dayanmaktadır. GNR'lerin fonksiyonel gruplarının, β-faz nanokristallerinin yönelimini sürdürmek için dipol moment takviyeleri oluşturmaya elverişli olduğu, PVDF'de olduğu gibi, PVDF-HFP kopolimer matrisinde de ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, iyonik sıvıda yer alan anyonlar [CI^-] ile polimer zincirlerindeki dipoller (-CF_2) arasındaki güçlü elektrostatik dipol-iyon etkileşimleri *all-trans* konformasyonunu artırmıştır. GNR ve IL'nin birlikte kullanıldığı hibrit film de ise [EMIM][CI] iyonları, GNR yüzeyinde adsorbe olarak GNR aracılığıyla polimer zincirlerine daha etkin bir şekilde ulaşarak elektrostatik etkileşimlerin yoğunluğunu ve polimer zincirlerin β-faz yönlenme eğilimini artırmıştır. GNR'lerin varlığı, iyonik sıvının polimer matrisinde daha iyi dağılmasını sağlayarak daha fazla çekirdeklenme noktası oluşmasına katkıda bulunmuştur. Beraber kullanım hibrit filmin en yüksek elektroaktif faza (%47 β ve %14,7 γ) sahip olması ile doğrulanmaktadır. Kristalinite değeri, mekanik özellik ve sensör çıkış performansı gibi nanokompozitin tüm özelliklerinin en belirleyici kısmı matris içerisine katkılanan malzemenin dağılım davranışıdır. Kompozit malzemelerde, malzeme boyunca tutarlı özellikler ve iyileştirilmiş mekanik özellikler sağlamak için homojen dağılım büyük önem taşır. Homojen dağılım sergilemeyen kompozitlerin yapı, morfoloji ve dolayısıyla performans özellikleri olumsuz yönde etkilenir. Etkili karıştırma süreleri ve uygun çözücü ortamında hazırlanan kompozit filmlerin mekanik özelliklerini GNR ve iyonik sıvının dağılım davranışı belirlemiştir. IL, PVDF-HFP matrisi içerisinde plastikleştirici olarak işlev görmektedir ve kopma anında uzama değeri saf polimere göre %34 artmıştır. Hibrit iyontronik film sinerjik etkinin sonucu yüksek bir kopma uzaması sergilemiştir. Ayrıca IL, PVDF-HFP matrisi içinde nano şeritlerin homojen dağılmasına yardımcı olmuştur.

Kapasitif sensör hazırlanmasında iyontronik hibrit film algılama elamanı olarak kullanılmıştır. Son yıllarda, kapasitif sensörlerde geleneksel dielektrik malzemelerin yerini iyonik iletken tasarımlar almıştır [199]. İyontronik sensörlerde, dielektrik-elektrot arayüzünde nanometre ölçeğinde sabit yük ayrımına sahip elektron çift katmanlar (EDL) oluşur ve bu özelliğe bağlı olarak iyontronik sensörler, geleneksel kapasitif sensörlerden 5-6 kat daha yüksek bir birim alan kapasitansı sunar ve EDL'deki sabit yük ayrımı sayesinde, kapasitans esas olarak dielektrik-elektrot arayüzünün temas alanı tarafından belirlenir. Böylece, arayüzde mikro-nano yapıların oluşturulması ile temas alanı önemli ölçüde değiştirilebildiğinden, hassasiyetini de büyük ölçüde artırma olasılığı oluşur. Yuan ve diğ. (2024) iyonik sıvı içeren PVDF-HFP tabanlı

kapasitif sensörde yüzeyde oluşan çift katmanlar ile cihazın düşük basınç altında (P<2,15 kPa) 0,7291 kPa^{-1} hassasiyet sergilediğini göstermiştir [200]. Liu ve diğ. (2023) yapmış oldukları çalışmada, iyon-jelle dayalı PVDF-HFP/iyonik sıvı (ağ. %50 IL) tabanlı kapasitif sensörün $7,34x10^{-4}$ kPa^{-1} ve $1,34x10^{-4}$ kPa^{-1}'lik iki aşamalı hassasiyet sergilediği bildirilmiştir [201]. Literatürde geliştirilen iyontronik esaslı kapasitif sensörlere göre, GNR'lerin varlığı çift katmanın daha lokalize ve kararlı olmasını sağlayarak iyon hareketliliğini yönlendirerek daha yüksek hassasiyete (1,64 kPa^{-1}) ulaşmasını sağlamıştır.

Bu mekanizmaya bağlı olarak, sıkıştırma ve geri kazanım sürecinde taşıyıcı olarak iyonlara ve elektronlara dayanan iyonik kapasitif algılama kavramının, kapasitif basınç sensörünün hassasiyetini büyük ölçüde artırdığı IL ve GNR'nin beraber kullanıldığı filmlerde görülmüştür. Sinerjik etki ile birlikte, yüksek basınç altında (100 kPa), GNR ve IL'nin tek başına katkılandığı filmlere kıyasla en yüksek kapasitans değerine (732 pF) sahip olması da GNR ve iyonik sıvı kombinasyonun daha verimli bir yük taşıma mekanizmasına olanak sağladığını göstermektedir. Kompozit yapıda anyon ve katyon gruplarının olduğu bir iyonik sıvı kullanmak, uygulanan basınç iyonik dağılımı ve elektrotlar arasındaki mesafeyi değiştirdiğinde, -yük dağılımında ve dolayısıyla kapasitansta ortaya çıkan değişiklik ile-hareketli yük taşıyıcıların mevcudiyeti nedeniyle daha belirgin hale gelir. Ayrıca, iyonik iletken ortam sensör içinde daha hızlı yük taşınmasını sağlar ve kapasitif sensörün uygulanan basınçtaki değişikliklere daha hızlı tepki vermesine yol açar. GNR ve IL kombinasyonu sensörün hassasiyetini büyük ölçüde artırmasının yanı sıra diğer filmlerle karşılaştırıldığında kopma uzamasını artırarak yüksek esneklik göstermiştir. İyonik sıvının nanopartikül yüzeyleriyle etkileşimleri, daha homojen ve daha esnek bir nanokompozit yapı elde edilmesini sağlamıştır. GNR'ler ise iki boyutlu yapılarıyla yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Bu geniş yüzey alanı iyon adsorpsiyonu ve etkileşimi için daha fazla yer sağlamalarına imkân tanır. Yüksek yüzey alanı iyonları sensörün aktif bölgesinde etkili şekilde sınırlandırarak, bunların dağılmasını önler. GNR'lerin iletken yapıları, sensör içinde verimli yük taşımayı da kolaylaştırır. Bu yüksek iletkenlik, aktif algılama alanında iyonları çekebilen ve tutabilen kararlı bir elektrik alanın korunmasında yardımcı olur. GNR ve matris malzeme arasındaki arayüzde polarizasyon meydana gelir. Bu polarizasyon, iyonları GNR yüzeylerinin yakınında daha fazla sınırlayan yerelleştirilmiş elektrik alanları yaratır. İyonları algılama bölgesinin yakınında sınırlamak, sensörün basınçtaki değişikliklere olan duyarlılığını artırmıştır. Ayrıca, GNR, iyonları yerel ve kolayca erişilebilir olmasını sağlayarak, sensörün değişikliklere yanıt vermesi için gereken süreyi azaltmıştır. Tez çalışmasında geliştirilen iyontronik sensörün tepki

süresi yaklaşık 98 ms, toparlanma süresi 103 ms olarak belirlenmiştir. Bu süreler, literatürde bildirilen benzer iyontronik basınç sensörleriyle karşılaştırıldığında dikkate değer bir hıza sahiptir. Örneğin, Choi ve diğ. (2018) piramit yapısına sahip iyontronik basınç sensöründe tepki süresini 130 ms ve geri kazanım/toparlanma süresini 185 ms, Yoon ve diğ. (2022) vinil silika katkılı iyontronik basınç sensöründe tepki süresini 197 ms olarak bildirmişlerdir [202-203]. GNR'lerin yüksek yüzey alanı ve iletkenlik özellikleri, iyonların yerel olarak daha hızlı yeniden dağılmasına olanak tanımış, böylece elektrostatik denge süreci daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Bu hibrit moleküler tasarım, iyontronik kapasitif sensörün yüksek hızda sinyal algılaması ve toparlanma döngüsünü kısa sürede tamamlanmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, GNR katkısı yalnızca kapasitans değerini artırmakla kalmayıp, aynı zamanda iyontronik sensörün piezo dinamik davranışını da iyileştirmiştir.

Hibrit iyontronik yaklaşımla, yüksek hassasiyete (1.64 kPa^{-1}) ve esnekliğe sahip giyilebilir kapasitif sensör ve elektronik cilt (e-cilt) uygulamalarında kullanılabilecek bir malzeme geliştirilmiştir. Yüksek hassasiyetli basınç sensörü, geniş çalışma aralığının (0-100 kPa) yanı sıra iyi bir mekanik dayanıma sahiptir. Üstün algılama özellikleri sayesinde, iyontronik tabanlı kapasitif sensör su yutma, nabız ve eklem hareketleri dahil olmak üzere hafif ve büyük deformasyonlar için fizyolojik sinyal izlemede kolayca uygulanabilir olduğunu kanıtlamıştır. Tasarlanan iyontronik kapasitif sensör basit, uygun maliyetli, büyük ölçekli üretime geçiş kolaylığı, karmaşık süreçlere ve ek tasarımlara ihtiyaç duymaması gibi avantajları ile giyilebilir tıbbi ve sağlık izleme cihazlarında, akıllı robotlarda ve verimli insan-makine arayüzlerinde geniş uygulama potansiyeline sahiptir.

Tez kapsamında farklı nano ölçekli modifikasyon yaklaşımlarının TENG'lerin performansı üzerindeki etkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. TENG'lerin çıkış performansı temel çalışma mekanizmaları dikkate alınarak, malzeme seçimi, fiziksel, kimyasal ve hibrit modifikasyon yaklaşımları ile geliştirilebilir. Bu nedenle, uygun modifikasyon yöntemleriyle yüzey kimyasal özelliklerinin kontrol edilmesi, TENG'lerin çıktı performansını iyileştirmek için etkili bir stratejilerden biridir. Tasarlanan TENG, TPU nanofiber alt tabaka, tribo pozitif katman olarak kitosan/azot katkılı grafen (NG) kompoziti ve tribo negatif katman olarak PVDF-HFP/GNR/IL tabanlı iyontronik filmden oluşmaktadır. Tez çalışması, yüzey kimyasal modifikasyonu ve nano-sınırlama yaklaşımının triboelektrik performans üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymuştur. Mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek amacıyla temas elektrifikasyonu ve elektrostatik indüksiyon birleşimine dayanarak çalışan TENG'de, filmler birbirinden ayrıldığında yüzey durumlarındaki transfer edilen yükler metal elektrotların

Fermi seviyesinde bir değişime neden olur. Elektrostatik indüksiyonla metal elektrot arasında bir elektrik potansiyeli oluşur ve akım dış devreden akar.

TENG'lerin çıkış performansını iyileştirilmesine yönelik yapılan birçok çalışmada en etkili yollardan biri yüzey yük yoğunluklarını artırılmasıdır. Literatürde, kitosan TENG çalışmalarında pozitif bir triboelektrik malzeme olarak kullanılmıştır ve bu çalışmalarda deasetillenmiş β-(1,4)-bağlı D-glukozamin ünitelerinden yararlanılmıştır. Bununla birlikte, çok sayıda amin ($-NH_2$) ve hidroksil (-OH) grubu içeren deasetillenmiş β-(1,4)-bağlı D-glukozamin birimleri, kitosanın elektron verme yeteneğine önemli ölçüde katkıda bulunurken, bu gruplar aynı zamanda çeşitli kimyasal yapılarla reaksiyonlar yoluyla modifikasyon için potansiyel alanlar olarak da hizmet vermektedir [204]. Bu durum, yüzey kimyasal modifikasyonlarının triboelektrik yükleme davranışını etkili bir şekilde değiştirme ve modifikasyon derecesini artırma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Literatürde yer alan çalışmalar, kitosan esaslı triboelektrik katmanların performansının, yüzey fonksiyonel gruplarının yönlendirilmiş modifikasyonu ile optimize edilebileceğini ve bu grupların hem yük transferine doğrudan katkı sağladığını hem de triboelektrik çıktı performanslarını artırabileceğini ortaya koymaktadır. Tez çalışmasında kitosan matrisine azot katkılı grafen (NG) iki farklı oranda ilave edilerek, TENG performansındaki etkileri incelenmiştir. Grafen yapısına azot katkısı ile elektron yoğunluğu yüksek bölgeler oluşturmuş ve kitosanda yer alan fonksiyonel gruplar, bu bölgelerle hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşimler kurmuştur. Bu etkileşimler NG'in matriste homojen dağılmasını sağlarken yüzey alanını da artırır. NG'in kitosan matrisinde dağılması ile mikro/nano yüzey pürüzlülüğü oluşmaktadır. Bu durum, temas eden yüzeyle mekanik sürtünmeyi artırarak daha fazla yük transferine neden olmaktadır. Ayrıca, NG katkısı grafenin lokal dipol momentini artırmış, kitosan matrisi bu dipolleri stabilize ederek ve yük tuzaklama kapasitesini artırarak triboelektrik yüklerin yüzeyde daha uzun süre tutulmasına olanak tanımıştır. Sonuç olarak, azot katkılı grafen nano dolgunun kitosan matrisine katkılanması ile yüzey yük yoğunluğu artırılmış tribo pozitif katmanlar elde edilmiştir. Tribo pozitif katmanda, kitosana %0,05 oranında NG ilavesi, TENG'in maksimum çıktı performansını sağlamıştır. Ancak, NG oranı %0,1'e çıkarıldığında, dolgunun aglomere olmuş ve aktif yüzey etkileşimleri azalmıştır. Bu da yüzey yük yoğunluğunun düşmesine ve dolayısıyla TENG çıkışının zayıflamasına neden olmuştur.

TENG tasarımında tribo negatif tabaka olarak mekanik dayanımı yüksek PVDF-HFP/ GNR/IL iyontronik film kullanılmıştır. Bu film yalnızca esnek ve dayanıklı bir mekanik yapı

sunmakla kalmaz, aynı zamanda yüzey etkileşimlerinde iyon ve elektronların eş zamanlı transferine imkân tanıyarak triboelektrik performansı artırıcı bir rol üstlenmiştir. İyontronik, elektron/iyon yük transferlerini ve değişim sinyallerini elektronik/iyonik iletkenlerin arayüzlerinde birleştirir ve bu yapılar, baskın yük taşıyıcıları olarak elektronları ve/veya elektron delikleri kullanan çoğu elektronikten ayırır. Bu teknoloji, özellikle elektrokimyasal enerji cihazları (örneğin bataryalar ve süperkapasitörler), elektrolit kapasitörler, elektriksel çift katmanlı transistörler ve biyoelektronik cihazlar gibi birçok alanda uzun süredir kullanılmaktadır [205]. Bu sistemlerde iyonların yüzeylere olan yönelimleri ve yeniden düzenlenmeleri, cihazların çıkış karakteristiğini doğrudan etkileyen temel parametreler arasında yer alır. Bununla birlikte, triboelektrik nanojeneratörlerde iyontronik yapıların kullanımı sınırlıdır. İyonojel ve iyonik hidrojel tabanlı TENG'ler, çevresel neme karşı hassasiyetleri nedeniyle zamanla mekanik esneklik ve çıkış kararlılığı kaybı yaşamaktadır. Ayrıca, iyonik bileşenlerin sızması uzun vadede performans düşüşüne yol açabilmektedir. Bu nedenle, yüksek dayanım ve kararlı çıkış sağlayan iyontronik TENG'ler için etkili bir moleküler tasarım gereklidir. Bu amaçla, elastomer matrislere CNT, Ag nanotel ve iyonik tuz katkıları entegre edilmiştir; ancak bu tür sistemlerde elektriksel performans sınırlı kalmıştır. Bu bağlamda hem mekanik hem elektriksel özellikleri geliştirmek üzere nano-sınırlama nano-hapsolma/sınırlama *(nanoconfinement)* yaklaşımıyla fonksiyonel polimer yapılar tasarlanması öne çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında polimer matris içerisine iyonik sıvı ve grafen nanoşerit katkılanarak elde edilen hibrit film bu yaklaşım dikkate alınarak tasarlanmıştır. Bu amaçla, kapasitif sensör olarak kullanımın araştırılmasından sonra TENG'lerde tribo negatif tabaka olarak kullanılmıştır. Hibrit iyontronik tasarım, GNR'nin yüksek yüzey alanı sayesinde iyonik sıvının belirli bölgelerde fiziksel olarak adsorpsiyonuna olanak tanır. IL, GNR ve PVDF-HFP arasındaki boşluklarda sıkışır ve serbest iyonlar GNR yüzeyinde lokalize olabilir. GNR yüzeyindeki IL iyonlarının daha kontrollü hareket etmesi sonucunda kararlı ve tekrarlanabilir elektriksel sinyal elde edilir. GNR ile etkileşen iyonlar, yüzeyde daha güçlü elektrostatik alanlar oluşturur buna bağlı olarak triboelektrik çıktı performansı artar. Grafen nanoşeritlerin yarı-tek boyut ve 2B sahip yapısı, iyonik sıvı moleküllerinin iletken dolgu maddesi ile polimer matris arasındaki arayüz bölgelerinde fiziksel olarak sınırlandırıldığı için nano-hapsolma/sınırlama yapıların oluşumunu kolaylaştırır. Bu nanometre ölçeğinde sınırlama, IL iyonlarının rastgele yayılmasını kısıtlayarak, yönlü iyonik taşımayı ve yerel yük birikimini mümkün kılar. Ayrıca nano-sınırlamalı IL alanları arayüz polarizasyonunu ve kompozitin dielektrik sabitini de etkili şekilde artırır. Bununla birlikte, nano-sınırlama etkisi sadece triboelektrik yük oluşumu ve

transfer sürecini stabilize etmekle kalmaz, aynı zamanda yük tutulmasını teşvik ederek ve sızıntı yollarını azaltarak TENG cihazının uzun vadeli çalışmasını ve dayanıklılığını geliştirerek gelişmiş çıkış performansına da katkıda bulunmaktadır.

Elde edilen bulgular, nano katkıların sadece malzeme yüzey morfolojisi üzerinde değil, aynı zamanda elektriksel yüklerin taşınım mekanizması üzerinde de önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir. Özellikle Kitosan/NG 1 ve PVDF-HFP/IL/GNR sistemlerinin birlikte kullanımı, yüzey yük yoğunluğunu artırarak, çıktı performansında anlamlı bir artış sağlamıştır. Saf kitosan yapısından elde edilen çıkış gerilimi 44 V iken, CS-NG 1 için bu değer 112 V'a ulaşmıştır. CS-NG 2 tabanlı TENG'de ise 96 V olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, düşük oranlı NG katkısının triboelektrik yük transferini etkin bir şekilde artırdığı, ancak nano katkıların yüksek oranlarda kullanımın performansı olumsuz etkileyebileceği gözlemlenmiş, bu da optimum katkı oranı belirlemenin kritik olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte, kitosan içerisine katkılan NG'in katkılanma miktarının çalışma fonksiyonunu etkilediği, çalışma fonksiyonundaki değişikliklerin malzemeler arasındaki elektron transfer yönünü ve miktarını belirleyerek triboelektrik etkinin optimizasyonunda rol oynadığı TENG çıkış performansları karşılaştırılmaları ile ortaya çıkmıştır. Pace ve diğ. (2021) tarafından yapılan çalışmada, azot katkılı grafen ile fonksiyonlaştırılmış poliüretan tribopozitif arayüz tabakası olarak kullanılmış ve sadece PU'nun kullanıldığı TENG sistemine göre güç çıkışında yaklaşık üç kat artışın olduğu bildirilmiştir [206]. Cnang ve diğ. (2023) N-katkılı grafen kuantum noktaları ile dekore edilmiş polianilin triboelektrik tabaka tasarlamıştır ve 28 V voltaj ve 2,5 μA akım çıkış sinyali gösterdiğini bildirilmiştir [207].

Literatürde kitosana gümüş ve titanyum ilave edilerek hazırlanan triboelektrik nanojeneratörlere göre CS-NG esaslı TENG'ler daha düşük katkı oranlarında daha yüksek çıkış performansı sergilemiştir. Örneğin, Liu ve diğ. (2023) kitosanın moleküler yapısını değiştirerek moleküler iç bağlanmanın triboelektrik performans üzerindeki etkisini araştırmışlar ve ağ. % 5 Ag modifiyeli kitosan tabanlı triboelektrik nanojeneratörün çıkış voltajı 2 Hz çalışma frekansında 8,35 V ulaştığını bildirmişlerdir [208]. Hu ve diğ. (2024) yapmış oldukları çalışmada, pozitif sürtünme tabakası olarak TiN parçacık katkılı kitosan film tabanlı TENG tasarlamışlar ve ağ. %8 oranında katkılamada açık devre voltajı 67 V, kısa devre akımını 4,2 μA olarak rapor edilmiştir [209].

Sonuç olarak, elektriksel çift katman mekanizmasına dayanan iyontronik filmlerin triboelektrik nanojeneratörlere entegre edilmesi, arayüz yük yoğunluğunun ve enerji dönüşüm verimliliğin artırılmasında önemli ve yenilikçi bir yaklaşımdır. İyontronik TENG sistemleri, EDL'lerin yüksek kapasitans ve yüzey yükü birikim karakteristiklerinden yararlanarak, özellikle düşük frekanslı ve düşük basınçlı mekanik uyarılar altında gelişmiş hassasiyet ve çıkış performansı sağlamaktadır. Bu yaklaşım, yüksek tepkiselliğe sahip ve esnek enerji hasat cihazlarının geliştirilmesini mümkün kılarak, TENG'lerin kendi kendine güç sağlayan giyilebilir elektronik, yumuşak robotik ve insan makine arayüzlerindeki uygulama kapsamını geliştirmektedir. Geliştirilen TENG cihazı ile solunum ve yürüyüş takibi gibi sağlık izleme uygulamalarında kullanabilecek kendi kendine güç sağlayan bir sensör olarak kullanılmasının yanı sıra parmak hareketlerinin sinyal çıkışları ile insan makine arayüzlerinde kullanılabilirliği gösterilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması, farklı transdüksiyon mekanizmalarına sahip giyilebilir sensör teknolojilerinde kullanılmak üzere taşınabilir, hafif ve ekonomik açıdan verimli esnek ve dayanıklı malzemelere dayalı piezo-kapasitif sensör ve nanojeneratör yapılar geliştirilmesine ve uygulanmasına odaklanmıştır. Geniş algılama performansı ve giyilebilirlik özelliğine sahip olarak geliştirilen sensörler ve enerji toplayıcılar, giyilebilir elektronik cihazların güçlendirilmesi, rehabilitasyon, solunum izleme, kendi kendine güç sağlayan hareket algılama, hava temizleme, sağlık takibi ve implante edilebilir biyomedikal cihaz uygulamaları için büyük bir potansiyel sergilemiştir. Piezo-kapasitif sensör ve nanojeneratörlerin algılama performansları ve çıkış güçleri hala nispeten düşüktür. Bu tez, algılama performansını ve çıkış gücünü artırmak için üç temel yaklaşımı ortaya koymuştur: kalıcı olarak polarize edilmiş optimum katkılanma oranına sahip nanokompozit malzemelerin hazırlanması ve kullanımı, nanometre ölçeğinde IL ve GNR kombinasyonu ile iyontronik film/elektrot arayüzünde EDL oluşumu ve heteroatom katkılı nanomalzeme katkılanması ile yüksek performans tribo-pozitif tabakaların elde edilmesidir.

Tez çalışmasının genel sonuçları maddeler halinde özetlenerek aşağıda sunulmuştur.

1) Enerji hasadı cihazlarında kullanılmak üzere piezoelektrik mekanizmaya dayalı farklı katkılanma oranlarına sahip 2B grafen nanoşerit katkılı yeni fonksiyonel polimerik nanomalzemeler geliştirilmiştir. PVDF matrisi içerisine optimum oranda ve etkili bir dağılım ile katkılanan GNR kompozitin piezoelektrik özelliklerini ve algılama kabiliyetini önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur. GNR yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupları (-OH, -COOH, -O, -C=O) tarafından kolaylaştırılan iyonlar ve dipoller arasındaki yönlü etkileşimin, PVDF polimer zincirlerinin elektroaktif β-fazı hizalanmasını desteklediğini göstermiştir. Kütlece %1 katkılanma oranına sahip PVDF-GNR nanokompozit %83'lük yüksek bir elektroaktif faz içeriğine ve 44.9 pC/N'luk bir piezoelektrik katsayısına ve 16,52μW/cm^{-2} maksimum güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Piezoelektrik nanojeneratörün özellikle giyilebilir elektronik sistemlerde algılama ve enerji hasadı uygulamaları için farklı insan vücudu hareketleri altında çıkış voltajları değerlendirilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmayla, yüksek performanslı piezoelektrik

nanojeneratörler oluşturmak için nano dolgu miktarını optimize ederek kendi kendine güç sağlayan giyilebilir elektronik teknolojilerinin geliştirmesi için maliyet açısından etkili bir yöntem sunulmuştur.

2) Piezo-kapasitif sensör çalışmaları için, iyontronik basınç sensörlerinin dielektrik tabakasının hibrit bir yaklaşımla elde edilmesine odaklanılmıştır. İyontronik hibrit yaklaşım ile yeni, basit ve etkili bir yöntemle GNR ve IL'leri PVDF-HFP matrisine dahil ederek üstün bir mekanik dayanıma sahip, esnek bir malzeme elde edilmiştir. Yüksek hassasiyete (~1,64 kPa^{-1}) ve geniş bir çalışma aralığına (0-100 kPa) sahip iyontronik basınç sensörlerin rasyonel tasarımı ile optimum kombinasyonda PVDF-HFP esaslı dielektrik katman elde edilmiştir. Bu çalışma ile basit yapısal tasarım ve malzeme mühendisliğine odaklanılarak EDL mekanizması ile esnek iyontronik basınç sensörleri geliştirilmesi vurgulanmıştır. İzlenen bu yolla, hassasiyet, tespit limiti, doğrusallık, kararlılık, tepki hızı, esneklik ve çok işlevlilik gibi temel parametreler araştırılmıştır. Hibrit iyontronik film tabanlı kapasitif sensör, kısa tepki ve kurtarma süreleri (94 /103 ms), yüksek basınç hassasiyeti, tekrarlanan yükleme kararlılığı (1000 döngü) ve düşük algılama sınırı (~ 1,2Pa) göstermiştir. Ayrıca, esnek hibrit iyontronik sensör diz/dirsek bükme gibi vücut hareketlerini, yutma ve nabız gibi fizyolojik sinyalleri algılamada gösterdiği performans ile giyilebilir teknoloji uygulamalarında insan sağlık takibi için kullanabilirliğini göstermiştir. Sonuç olarak, bu çalışmadan elde edilen kolay tasarım ve üretim çerçevesi, akıllı protez arayüzleri, insan-makine arayüzleri ve yeni nesil sağlık izleme cihazlarının tasarımı için elektronik cilt olarak uygulanabilirliğini göstermektedir.

3) Tez çalışmasında, triboelektriğe dayalı mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi konusunda heteroatom katkılı nanokompozit kullanımı kapsamlı şekilde araştırılmıştır. Triboelektrifikasyon için malzeme seçimindeki kritik parametreleri anlamak için çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler sistematik olarak incelenmiştir. NG'in kitosanın yapısal, kimyasal ve triboelektrik özelliklerineetkisini araştırmak için moleküler yapı karakterizasyonları ve yüzey potansiyeli analiz teknikleri kullanılmıştır. Çeşitli temel yüzey mekanizmaları ve topografya araştırmaları analiz edilerek, nanomalzemenin polimer matris içerisinde dağılımı ve yük yoğunluğunun TENG performansını yönlendiren temel parametrelerden biri olduğu belirlenmiştir. Yük yoğunluğunun cihaz performansı üzerindeki etkisi elektro-mekanik testlerle araştırılmıştır. Standart mikrofabrikasyon süreciyle sınırlı bir yüzey alanında yük

yoğunluğunu artırmak için N-katkılı grafenin yapı içerisine dahil edilmesinin etkili bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu yaklaşım basit, büyük ölçekli ve kolay üretim vb. dahil olmak üzere çeşitli avantajlarda sunmaktadır. Düşük konsantrasyon katkılı ve homojen bir dağılıma sahip N-katkılı grafen içeren kitosan matrisler yüksek triboelektrik pozitif malzemeler olarak kullanılabileceği KFPM analizi ile doğrulanmıştır. Yüksek yüzey potansiyeline sahip CS- NG1 kompozite dayalı TENG, 112 V'luk maksimum açık devre voltajı, 6,42 μA'lık kısa devre akımı ve 10 MΩ'da 1,4 W/m^2 'lik güç yoğunluğu üretmiş ve 2500 çevrim ile sinyal zayıflığı göstermeyerek iyi bir kararlılık sergilemiştir. Bu çalışma ile verimli bir enerji hasadı için hızlı, kolay sentez yöntemleri, yüksek performanslı ve düşük maliyetli kitosan tabanlı tribo-pozitif malzemelerin üretim optimizasyonu sağlanmıştır. Ayrıca, kitosanın triboelektrik yükleme davranışını değiştirmeye yönelik yeni bakış açıları sunarak, TENG'lerdeki uygulama alanlarını genişletmektedir. Geliştirilen TENG, solunum bilgisi edinimi sağlayarak gerçek zamanlı solunum izleme ve solunum yolu hastalıklarının takibine yönelik bir çözüm oluşturabilir. Tez çalışmasında geliştirilen TENG tabanlı sensör sistemi ile sadece mekanik enerjinin dönüşümü değil, aynı zamanda yürüyüş davranışının takibi yapılabilir. Farklı hareket türlerine özgü çıkış sinyalleri kullanılarak, sporcu performans takibi, sağlık izleme ve fiziksel yorgunluk analizi gibi çok yönlü biyomekanik uygulamalara dönük bir yaklaşım oluşturulabilir. Ayrıca, hareket tanıma ve yürüyüş takibi için kendi kendine güç sağlayan giyilebilir bir sensör olarak kullanılabilirliği ile gelecekteki derin öğrenme yoluyla görselleştirilmiş işaret dili ve sağlık takibinin inşasına yönelik potansiyelini göstermektedir.

Tez çalışmasında elektronik cilt sensör performansı, enerji hasadı ve çok işlevlilik açısından etkili nanokompozitler geliştirilerek bunlara yönelik cihazlar tasarlanmış ve akıllı elektronik, giyilebilir ve sağlık cihazları gibi teknolojilerde kullanılabilirlikleri kanıtlanmıştır. Nesnelerin interneti (IoT), insan-makine arayüzleri (HMI), sanal gerçeklik (VR), yapay zeka (AI) gibi yeni nesil teknolojilere olan büyük taleple birlikte, elektronik cihazlar/sensörler ile insan ve/veya çevredeki nesneler arasındaki etkileşim platformları daha önemli hale gelmiştir. Bu etkileşim sisteminin arkasındaki teknolojide sinyal iletimi, algılama ve algılama bilgilerinin görüntülenmesi de yer almaktadır. Uzaktan izleme/kontrol ve çeşitli sensörlerden veri toplanmasını kolaylaştırarak, kişileştirilmiş ve gerçek zamanlı fizyolojik ve klinik tanı ile çeşitli arayüz cihazları için uygulamalar artacaktır. Ayrıca, derin öğrenme ve makine öğrenmesinin

algı mekanizmasının desen tanıma, modelleme ve zeka geliştirme yoluyla incelenmesi, yapay zekalı robotlar ve gelişmiş sağlık hizmetleri ve giyilebilir elektronik cihazlar için temel faktör olacaktır. Sonuç olarak, tez araştırması ile akıllı sensör, dokunsal algılama ve sağlık takibi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilecek giyilebilir elektroniklerdeki teknik ilerlemenin iyileştirilmesine katkıda bulunulmuştur.

Bu tez çalışmasında hazırlanan PENG, kapasitif sensör ve TENG'lerin sitotoksisite ve biyouyumluluk testlerinin yapılması insan-makine etkileşimi, sağlık izleme ve hatta implante edilebilir biyoelektronikler için insan dostu giyilebilir sensörler olarak kullanılabileceğinin gösterilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1]. Dos Santos, A., Fortunato, E., Martins, R., Águas, H., and Igreja, R., 2020, Transduction Mechanisms, Micro-Structuring Techniques, and Applications of Electronic Skin Pressure Sensors: A Review of Recent Advances. *Sensors*, 20(16), 4407.

[2]. Huang, Y., Fan, X., Chen, S., and Zhao, N., 2019, Emerging Technologies of Flexible Pressure Sensors: Materials, Modeling, Devices, and Manufacturing. *Advanced Functional Materials*, 29 (12), 1808509.

[3]. Fiorillo, A. S., Critello, C. D., and Pullano, S. A., 2018, Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 281, 156–175.

[4]. Yan, W., Fuh, H.-R., Lv, Y., Chen, K.-Q., Tsai, T.-Y., Wu, Y.-R., Shieh, T.-H., Hung, K.-M., Li, J., Zhang, D., Ó Coileáin, C., Arora, S. K., Wang, Z., Jiang, Z., Chang, C.-R., and Wu, H.-C., 2021, Giant gauge factor of Van der Waals material based strain sensors. *Nature Communications*, 12 (1), 2018.

[5]. Caffrey, E., Garcia, J. R., O'Suilleabhain, D., Gabbett, C., Carey, T., and Coleman, J. N., 2022, Quantifying the Piezoresistive Mechanism in High-Performance Printed Graphene Strain Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(5), 7141–7151.

[6]. Wan, Y., Wang, Y., and Guo, C. F., 2017, Recent progresses on flexible tactile sensors. *Materials Today Physics*, 1, 61–73.

[7]. Ma, Z., Zhang, Y., Zhang, K., Deng, H., and Fu, Q., 2023, Recent progress in flexible capacitive sensors: Structures and properties. *Nano Materials Science*, 5(3), 265–277.

[8]. Peng, Y., Yang, N., Xu, Q., Dai, Y., and Wang, Z., 2021, Recent Advances in Flexible Tactile Sensors for Intelligent Systems. *Sensors*, 21(16), 5392.

[9]. Chatti, M., Gardiner, J. L., Fournier, M., Johannessen, B., Williams, T., Gengenbach, T. R., Pai, N., Nguyen, C., MacFarlane, D. R., Hocking, R. K., and Simonov, A. N.,2019, Intrinsically stable in situ generated electrocatalyst for long-term oxidation of acidic water at up to 80 °C. *Nature Catalysis*, 2(5), 457–465.

[10]. Khademi, M., & Barz, D. P. J.,2020, Structure of the Electrical Double Layer Revisited: Electrode Capacitance in Aqueous Solutions. *Langmuir*, 36(16), 4250–4260.

[11]. Kim, Y., Kim, K. J., Kim, S. H., and Choi, J., 2024, Unveiling Ion Dynamics in the Electric-Double Layer Under Piezoionic Actuation of Chemo-Mechanical Energy Harvesters. *Advanced Energy Materials*, 14(44),2402216.

[12]. Wang, H., Li, Z., Liu, Z., Fu, J., Shan, T., Yang, X., Lei, Q., Yang, Y., and Li, D., 2022, Flexible capacitive pressure sensors for wearable electronics. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(5), 1594–1605.

[13]. Chen, L., Chen, X., Zhang, Z., Li, T., Zhao, T., Li, X., and Zhang, J.,2019, PDMS-Based Capacitive Pressure Sensor for Flexible Transparent Electronics. *Journal of Sensors*, 2019, 1–6.

[14]. Park, Y., Kim, J. P., Kim, W. H., Song, Y. H., Kim, S., and Jeong, H.-J., 2023, Large-scale transfer of Ag nanowires from PET to PC film using a roll-to-roll UV lamination process for a capacitive touch sensor. *RSC Advances*, 13(3), 1551–1557.

[15]. Boudaden, J., Steinmaßl, M., Endres, H.-E., Drost, A., Eisele, I., Kutter, C., and Müller Buschbaum, P., 2018, Polyimide-Based Capacitive Humidity Sensor. *Sensors*, 18(5), 1516.

[16]. Moheimani, R., Aliahmad, N., Aliheidari, N., Agarwal, M., and Dalir, H.,2021, Thermoplastic polyurethane flexible capacitive proximity sensor reinforced by CNTs for applications in the creative industries. *Scientific Reports*, 11(1), 1104.

[17]. Ma, L., Shuai, X., Hu, Y., Liang, X., Zhu, P., Sun, R., and Wong, C.,2018, A highly sensitive and flexible capacitive pressure sensor based on a micro-arrayed polydimethylsiloxane dielectric layer. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(48), 13232–13240.

[18]. He, X., Liu, Z., Shen, G., He, X., Liang, J., Zhong, Y., Liang, T., He, J., Xin, Y., Zhang, C., Ye, D., and Cai, G.,2021, Microstructured capacitive sensor with broad detection range and long-term stability for human activity detection. *Npj Flexible Electronics*, 5(1), 17.

[19]. Totaro, M., Bernardeschi, I., Wang, H., and Beccai, L., 2020, Analysis and optimization of fully foam-based capacitive sensors. *2020 3rd IEEE International Conference on Soft Robotics (RoboSoft)*, 470–475.

[20]. Jun, S., Ju, B., and Kim, J., 2016, Ultra-Facile Fabrication of Stretchable and Transparent Capacitive Sensor Employing Photo-Assisted Patterning of Silver Nanowire Networks. *Advanced Materials Technologies*, 1(6),1600062.

[21]. Alblalaihid, K., Alghamdi, S. A., Alburayt, A., Almutairi, S. H., Alwahid, A., Abuobaid, M., Alkhibari, S., Almutairi, K. S., and Alarifi, I. M.,2022, Interlayer Defect Detection in Intra-Ply Hybrid Composite Material (GF/CF) Using a Capacitance-Based Sensor. *Sensors*, 22(8), 2966.

[22]. Tan, Y., Liu, X., Tang, W., Chen, J., Zhu, Z., Li, L., Zhou, N., Kang, X., Xu, D.,Wang, L., Wang, G., Tan, H., and Li, H.,2022, Flexible Pressure Sensors Based on Bionic Microstructures: From Plants to Animals. *Advanced Materials Interfaces*, 9(5), 2101312.

[23]. Zhong, Y., Tan, X., Shi, T., Huang, Y., Cheng, S., Chen, C., Liao, G., and Tang, Z.,2018, Tunable wrinkled graphene foams for highly reliable piezoresistive sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*, 281, 141–149.

[24]. Zhao, Y., Shen, T., Zhang, M., Yin, R., Zheng, Y., Liu, H., Sun, H., Liu, C., and Shen, C.,2023, Advancing the pressure sensing performance of conductive CNT/PDMS composite film by constructing a hierarchical-structured surface. *Nano Materials Science*, 5(4), 343–350.

[25]. Takahashi, T., Suzuki, M., Iwamoto, S., and Aoyagi, S.,2012, Capacitive Tactile Sensor Based on Dielectric Oil Displacement out of a Parylene Dome into Surrounding Channels. *Micromachines, 3(2),* 270–278.

[26]. Chhetry, A., Sharma, S., Yoon, H., Ko, S., and Park, J. Y.,2020, Enhanced Sensitivity of Capacitive Pressure and Strain Sensor Based on $CaCu_3Ti_4O_{12}$ Wrapped Hybrid Sponge for Wearable Applications. *Advanced Functional Materials*, 30 (31),1910020.

[27]. Zhao, S., and Zhu, R.,2019, High Sensitivity and Broad Range Flexible Pressure Sensor Using Multilayered Porous PDMS/AgNP Sponge. *Advanced Materials Technologies*, 4(9),1900414.

[28]. Amjadi, M., Yoon, Y. J., and Park, I.,2015, Ultra-stretchable and skin-mountable strain sensors using carbon nanotubes–Ecoflex nanocomposites. *Nanotechnology*, 26(37), 375501.

[29]. Joo, S., Han, J. Y., Seo, S., and Kim, J.-H., 2023, Patterning Techniques in Coplanar Micro/Nano Capacitive Sensors. *Micromachines*, 14(11), 2034.

[30]. Li, T., Luo, H., Qin, L., Wang, X., Xiong, Z., Ding, H., Gu, Y., Liu, Z., and Zhang, T. ,2016, Flexible Capacitive Tactile Sensor Based on Micropatterned Dielectric Layer. *Small*, 12(36), 5042–5048.

[31]. Guo, Y., Gao, S., Yue, W., Zhang, C., and Li, Y.,2019, Anodized Aluminum Oxide-Assisted Low-Cost Flexible Capacitive Pressure Sensors Based on Double-Sided Nanopillars by a Facile Fabrication Method. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(51), 48594–48603.

[32]. Chen, S., Sun, L., Zhou, X., Guo, Y., Song, J., Qian, S., Liu, Z., Guan, Q., Meade Jeffries, E., Liu, W., Wang, Y., He, C., and You, Z. ,2020, Mechanically and biologically skin-like elastomers for bio-integrated electronics. *Nature Communications*, 11(1), 1107.

[33]. You, X., He, J., Nan, N., Sun, X., Qi, K., Zhou, Y., Shao, W., Liu, F., and Cui, S.,2018, Stretchable capacitive fabric electronic skin woven by electrospun nanofiber coated yarns for detecting tactile and multimodal mechanical stimuli. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(47), 12981–12991.

[34]. Ho, D. ,2024, The Piezoionic Effect: Biomimetic Transduction Mechanism for Sensing, Actuation, Interface, and Energy Harvesting. *ChemElectroChem*, 11(3), e202300268.

[35]. Chen, K., and Ho, D.,2024, Piezoionics: Mechanical-to-ionic transduction for sensing, biointerface, and energy harvesting. *Aggregate*, 5(1), e425.

[36]. Liu, Y., Hu, Y., Zhao, J., Wu, G., Tao, X., and Chen, W.,2016, Self-Powered Piezoionic Strain Sensor toward the Monitoring of Human Activities. *Small*, 12(36), 5074–5080.

[37]. Adjaoud, A., Nguyen, G. T. M., Chikh, L., Péralta, S., Trouillet-Fonti, L., Uguen, N., Braida, M.-D., and Plesse, C., 2021, Piezoionic sensors based on formulated PEDOT:PSS and Aquivion ® for ionic polymer–polymer composites. *Smart Materials and Structures*, 30(10), 105027.

[38]. Tang, G., Ji, Y., Zhao, C., Mei, D., Zhao, X., Ru, J., Li, L., and Wang, Y.,2024, The effects of ethanol content on the electrical response of IPMC for drinking perception. *Sensors and Actuators A: Physical*, 366, 114894.

[39]. Zhao, G., Lv, B., Wang, H., Yang, B., Li, Z., Junfang, R., Gui, G., Liu, W., Yang, S., and Li, L., 2021, Ionogel-based flexible stress and strain sensors. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 12(3), 307–336.

[40]. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., and Zhang, J., 2015, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484–7539.

[41]. Kim, T. Y., Suh, W., and Jeong, U.,2021, Approaches to deformable physical sensors: Electronic versus iontronic. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 146, 100640.

[42]. Cho, S. H., Lee, S. W., Yu, S., Kim, H., Chang, S., Kang, D., Hwang, I., Kang, H. S., Jeong, B., Kim, E. H., Cho, S. M., Kim, K. L., Lee, H., Shim, W., and Park, C.,2017, Micropatterned Pyramidal Ionic Gels for Sensing Broad-Range Pressures with High Sensitivity. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(11), 10128–10135.

[43]. Li, S., Liu, H., Zhu, Z., Sun, X., Tang, Z., Guo, Y., Hu, Q., and Zhang, Y., 2021, Voltage response of three ionic polymer pressure sensors based on ion migration at different ambient humidities. *Smart Materials and Structures*, 30(2), 025004.

[44]. Peng, S., Guo, Q., Thirunavukkarasu, N., Zheng, Y., Wang, Z., Zheng, L., Wu, L., and Weng, Z., 2022, Tailoring of photocurable ionogel toward high resilience and low hysteresis 3D printed versatile porous flexible sensor. *Chemical Engineering Journal*, 439, 135593.

[45]. Zhu, M., Yi, Z., Yang, B., and Lee, C., 2021, Making use of nanoenergy from human – Nanogenerator and self-powered sensor enabled sustainable wireless IoT sensory systems. *Nano Today*, 36, 101016.

[46]. Mishra, S., Unnikrishnan, L., Nayak, S. K., and Mohanty, S., 2019, Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304(1),1800463.

[47]. Chen, J., Qiu, Q., Han, Y., and Lau, D., 2019, Piezoelectric materials for sustainable building structures: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 14–25.

[48]. Gusarov, B., Gusarova, E., Viala, B., Gimeno, L., and Cugat, O., 2016 , VDF piezoelectric voltage coefficient *in situ* measurements as a function of applied stress. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(14),43228.

[49]. Birkholz, M., 1995, Crystal-field induced dipoles in heteropolar crystals II: Physical significance. *Zeitschrift Fr Physik B Condensed Matter*, 96(3), 333–340.

[50]. Minary-Jolandan, M., and Yu, M.-F.,2009, Nanoscale characterization of isolated individual type I collagen fibrils: polarization and piezoelectricity. *Nanotechnology*, 20(8), 085706.

[51]. Damjanovic, D.,1998, Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, 61(9), 1267–1324.

[52]. Tiwari, B., Babu, T., and Choudhary, R. N. P., 2021, Piezoelectric lead zirconate titanate as an energy material: A review study. *Materials Today: Proceedings*, 43, 407–412.

[53]. Sharma, S. K., Chauhan, V. S., and Yadav, C. S.,2018, A theoretical model for the electromagnetic radiation emission from ferroelectric ceramics. *Materials Today Communications*, 14, 180–187.

[54]. Li, H., Tian, C., and Deng, Z. D., 2014, Energy harvesting from low frequency applications using piezoelectric materials. *Applied Physics Reviews*, 1(4), 041301.

[55]. Todaro, M. T., Guido, F., Mastronardi, V., Desmaele, D., Epifani, G., Algieri, L., and de Vittorio, M., 2017, Piezoelectric MEMS vibrational energy harvesters: Advances and outlook. *Microelectronic Engineering*, 183(184), 23–36.

[56]. Rinaudo, M.,2006, Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632.

[57]. Csoka, L., Hoeger, I. C., Rojas, O. J., Peszlen, I., Pawlak, J. J., and Peralta, P. N.,2012, Piezoelectric Effect of Cellulose Nanocrystals Thin Films. *ACS Macro Letters*, 1(7), 867–870.

[58]. Lim, J. Y., Kwak, W. S., Park, M., and Kim, Y. S., 2025, Enhancing Piezoelectricity of Polyacrylonitrile–Cellulose Composite Nanofibers via Zigzag Conformation. *Polymers*, 17(4), 465.

[59]. Zhang, X., Villafuerte, J., Consonni, V., Capsal, J.-F., Cottinet, P.-J., Petit, L., and Le, M.-Q., 2021, Characterizing and Optimizing Piezoelectric Response of ZnO Nanowire/PMMA Composite-Based Sensor. *Nanomaterials*, 11(7), 1712.

[60]. Katsouras, I., Asadi, K., Li, M., van Driel, T. B., Kjær, K. S., Zhao, D., Lenz, T., Gu, Y., Blom, P. W. M., Damjanovic, D., Nielsen, M. M., and de Leeuw, D. M., 2016, The

negative piezoelectric effect of the ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride). *Nature Materials*, 15(1), 78–84.

[61]. Li, M., Wondergem, H. J., Spijkman, M.-J., Asadi, K., Katsouras, I., Blom, P. W. M., and de Leeuw, D. M., 2013, Revisiting the δ-phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films. *Nature Materials*, 12(5), 433–438.

[62]. Ramesh, S., and Arof, A. K., 2001, Structural, thermal and electrochemical cell characteristics of poly(vinyl chloride)-based polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 99(1–2), 41–47.

[63]. Ruan, L., Yao, X., Chang, Y., Zhou, L., Qin, G., and Zhang, X., 2018, Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride, *Polymers*, 10(3), 228.

[64]. Martins, P., Lopes, A. C., and Lanceros-Mendez, S., 2014, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 39(4), 683–706.

[65]. Su, Y., Wang, Q., Huan, Y., Wang, J., Sun, W., Li, Y., Wei, T., and Cheng, Z., 2025, Concurrently enhanced piezoelectric performance and curie temperature in stressed lead-free Ba0.85Ca0.15Ti0.9Zr0.1O3 ceramics. *Nature Communications*, 16(1), 4049.

[66]. Li, L., Zhang, M., Rong, M., and Ruan, W., 2014, Studies on the transformation process of PVDF from α to β phase by stretching. *RSC Adv.*, 4(8), 3938–3943.

[67]. Gregorio, Jr. , R., and Cestari, M., 1994, Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(5), 859–870.

[68]. Lovinger, A. J., 1980, Crystalline transformations in spherulites of poly(vinylidene fluoride, *Polymer*, 21(11), 1317–1322.

[69]. Osaki, S., and Ishida, Y., 1975, Effects of annealing and isothermal crystallization upon crystalline forms of poly(vinylidene fluoride, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 13(6), 1071–1083.

[70]. Yang, D., and Chen, Y., 1987, β-phase formation of poly(vinylidene fluoride) from the melt induced by quenching. *Journal of Materials Science Letters*, 6(5), 599–603.

[71]. Kang, S. J., Park, Y. J., Sung, J., Jo, P. S., Park, C., Kim, K. J., and Cho, B. O., 2008, Spin cast ferroelectric beta poly(vinylidene fluoride) thin films via rapid thermal annealing. *Applied Physics Letters*, 92(1),012921.

[72]. Mahadeva, S. K., Berring, J., Walus, K., and Stoeber, B.,2013, Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly(vinyledene fluoride) thin films using corona poling. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(28), 285305.

[73]. Hattori, T., Kanaoka, M., and Ohigashi, H., 1996, Improved piezoelectricity in thick lamellar β-form crystals of poly(vinylidene fluoride) crystallized under high pressure. *Journal of Applied Physics*, 79(4), 2016–2022.

[74]. Lin, D.-J., Chang, C.-L., Huang, F.-M., and Cheng, L.-P., 2003, Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO4/Water/DMF/PVDF system. *Polymer*, 44(2), 413–422.

[75]. Chen, S., Yao, K., Tay, F. E. H., and Liow, C. L., 2007, Ferroelectric poly(vinylidene fluoride) thin films on Si substrate with the β phase promoted by hydrated magnesium nitrate. *Journal of Applied Physics*, 102(10),104108.

[76]. Jana, S., Garain, S., Sen, S., and Mandal, D., 2015, The influence of hydrogen bonding on the dielectric constant and the piezoelectric energy harvesting performance of hydrated metal salt mediated PVDF films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(26), 17429–17436.

[77]. Kulkarni, N. D., and Kumari, P., 2023, Development of highly flexible PVDF-TiO2 nanocomposites for piezoelectric nanogenerator applications. *Materials Research Bulletin*, 157, 112039.

[78]. Ye, H., Shao, W., and Zhen, L. ,2013, Crystallization kinetics and phase transformation of poly(vinylidene fluoride) films incorporated with functionalized $baTiO_3$ nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(5), 2940–2949.

[79]. Martins, P., Costa, C. M., and Lanceros-Mendez, S., 2011, Nucleation of electroactive β-phase poly(vinilidene fluoride) with CoFe2O4 and NiFe2O4 nanofillers: a new method for the preparation of multiferroic nanocomposites. *Applied Physics A*, 103(1), 233–237.

[80]. Wang, W., Zhang, S., Srisombat, L., Lee, T. R., and Advincula, R. C., 2011, Gold-Nanoparticle- and Gold-Nanoshell-Induced Polymorphism in Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(2), 178–184.

[81]. el Achaby, M., Arrakhiz, F. Z., Vaudreuil, S., Essassi, E. M., and Qaiss, A., 2012, Piezoelectric β-polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide – PVDF nanocomposite films. *Applied Surface Science*, 258(19), 7668–7677.

[82]. Pefkianakis, E. K., Sakellariou, G., and Vougioukalakis, G. C., 2015, Chemical synthesis of graphene nanoribbons. *Arkivoc*, 2015(3), 167–192.

[83]. Genorio, B., and Znidarsic, A., 2014, Functionalization of graphene nanoribbons. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(9), 094012.

[84]. Wang, X., Sun, G., Routh, P., Kim, D.-H., Huang, W., and Chen, P., 2014, Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43(20), 7067–7098.

[85]. Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R. K., Maegawa, K., Tan, W. K., Kawamura, G., Kar, K. K., and Matsuda, A., 2020, Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Materials Today*, 39, 47–65.

[86]. Putri, L. K., Ong, W.-J., Chang, W. S., and Chai, S.-P., 2015, Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review. *Applied Surface Science*, 358, 2–14.

[87]. Shao, Y., Zhang, S., Engelhard, M. H., Li, G., Shao, G., Wang, Y., Liu, J., Aksay, I. A., and Lin, Y.,2010, Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(35), 7491.

[88]. Xu, C., Wang, A. C., Zou, H., Zhang, B., Zhang, C., Zi, Y., Pan, L., Wang, P., Feng, P., Lin, Z., and Wang, Z. L., 2018, Raising the Working Temperature of a Triboelectric Nanogenerator by Quenching Down Electron Thermionic Emission in Contact-Electrification. *Advanced Materials*, 30(38),1803968

[89]. Nurmakanov, Y., Kalimuldina, G., Nauryzbayev, G., Adair, D., and Bakenov, Z.,2021, Structural and Chemical Modifications Towards High-Performance of Triboelectric Nanogenerators. *Nanoscale Research Letters*, 16(1), 122.

[90]. Zhang, C., Zhou, L., Cheng, P., Yin, X., Liu, D., Li, X., Guo, H., Wang, Z. L., and Wang, J.,2020, Surface charge density of triboelectric nanogenerators: Theoretical boundary and optimization methodology. *Applied Materials Today*, 18, 100496.

[91]. Le, T. K., Mai, T.-H., Iqbal, M. A., Vernardou, D., Dao, V.-D., Ponnusamy, V. K., Rout, C. S., and Pham, P. v.,2023, Advances in solar energy harvesting integrated by van der Waals graphene heterojunctions. *RSC Advances*, 13(44), 31273–31291.

[92]. Kishore, R. A., 2021, Harvesting thermal energy with ferroelectric materials. In *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage*, Elsevier, UK ISBN: 9780081028025, 85–106.

[93]. Bairagi, S., Shahid-ul-Islam, Shahadat, M., Mulvihill, D. M., and Ali, W.,2023, Mechanical energy harvesting and self-powered electronic applications of textile-based piezoelectric nanogenerators: A systematic review. *Nano Energy*, 111, 108414.

94]. Catacuzzeno, L., Orfei, F., di Michele, A., Sforna, L., Franciolini, F., and Gammaitoni, L., 2019, Energy harvesting from a bio cell. *Nano Energy*, 56, 823–827.

[95]. Li, H., Tian, C., Lu, J., Myjak, M. J., Martinez, J. J., Brown, R. S., and Deng, Z. D., 2016, An Energy Harvesting Underwater Acoustic Transmitter for Aquatic Animals. *Scientific Reports*, 6(1), 33804.

[96]. Zhu, G., Lin, Z.-H., Jing, Q., Bai, P., Pan, C., Yang, Y., Zhou, Y., and Wang, Z. L., 2013, Toward Large-Scale Energy Harvesting by a Nanoparticle-Enhanced Triboelectric Nanogenerator. *Nano Letters*, 13(2), 847–853.

[97]. Wang, Z. L., 2020, On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations. *Nano Energy*, 68, 104272.

[98]. Lee, J.-H., Lee, W.-J., Lee, S.-H., Kim, S. M., Kim, S., and Jang, H. M., 2015, Atomic-scale origin of piezoelectricity in wurtzite ZnO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(12), 7857–7863.

[99]. Surmenev, R. A., Orlova, T., Chernozem, R. v., Ivanova, A. A., Bartasyte, A., Mathur, S., and Surmeneva, M. A., 2019, Hybrid lead-free polymer-based nanocomposites with improved piezoelectric response for biomedical energy-harvesting applications: A review. *Nano Energy*, 62, 475–506.

[100]. Pan, S., and Zhang, Z., 2019, Fundamental theories and basic principles of triboelectric effect: A review. *Friction*, 7(1), 2–17.

[101]. Li, Y., Luo, Y., Deng, H., Shi, S., Tian, S., Wu, H., Tang, J., Zhang, C., Zhang, X., Zha, J., and Xiao, S., 2024, Advanced Dielectric Materials for Triboelectric Nanogenerators: Principles, Methods, and Applications. *Advanced Materials*, 36(52),2314380.

[102]. Zou, H., Zhang, Y., Guo, L., Wang, P., He, X., Dai, G., Zheng, H., Chen, C., Wang, A. C., Xu, C., and Wang, Z. L., 2019, Quantifying the triboelectric series. *Nature Communications*, 10(1), 1427.

[103]. Turar, Z., Sembay, M., Mubarak, A., Belgibayeva, A., Kong, L., and Kalimuldina, G., 2025, Advances in Porous Structure Design for Enhanced Piezoelectric and Triboelectric Nanogenerators: A Comprehensive Review. *Global Challenges*, 9(1),2400224.

[104]. Zhou, J., Zhang, J., Deng, Y., Zhao, H., Zhang, P., Fu, S., Xu, X., and Li, H., 2022, Defect-mediated work function regulation in graphene film for high-performing triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 99, 107411.

[105]. Shi, L., Dong, S., Ding, P., Chen, J., Liu, S., Huang, S., Xu, H., Farooq, U., Zhang, S., Li, S., and Luo, J., 2019, Carbon electrodes enable flat surface PDMS and PA6 triboelectric nanogenerators to achieve significantly enhanced triboelectric performance. *Nano Energy*, 55, 548–557.

[106]. Šutka, A., Lapčinskis, L., He, D., Kim, H., Berry, J. D., Bai, J., Knite, M., Ellis, A. v., Jeong, C. K., and Sherrell, P. C., 2023, Engineering Polymer Interfaces: A Review toward Controlling Triboelectric Surface Charge. *Advanced Materials Interfaces*, 10(26), 2300323.

[107]. Li, C., Luo, R., Bai, Y., Shao, J., Ji, J., Wang, E., Li, Z., Meng, H., and Li, Z., 2024, Molecular Doped Biodegradable Triboelectric Nanogenerator with Optimal Output Performance. *Advanced Functional Materials*, 34(29),2400277.

[108]. Zhang, H., Feng, S., He, D., Xu, Y., Yang, M., and Bai, J., 2018, An electret film-based triboelectric nanogenerator with largely improved performance via a tape-peeling charging method. *Nano Energy*, 48, 256–265.

[109]. Tao, K., Chen, Z., Yu, J., Zeng, H., Wu, J., Wu, Z., Jia, Q., Li, P., Fu, Y., Chang, H., and Yuan, W.,202 Ultra-Sensitive, Deformable, and Transparent Triboelectric Tactile

Sensor Based on Micro-Pyramid Patterned Ionic Hydrogel for Interactive Human–Machine Interfaces. *Advanced Science*, 9(10),2104168.

[110]. Feng, Y., Zheng, Y., Ma, S., Wang, D., Zhou, F., and Liu, W., 2016, High output polypropylene nanowire array triboelectric nanogenerator through surface structural control and chemical modification. *Nano Energy*, 19, 48–57.

[111]. Zhang, R., and Olin, H., 2022, Advances in Inorganic Nanomaterials for Triboelectric Nanogenerators. *ACS Nanoscience Au*, 2(1), 12–31.

[112]. Shi, L., Dong, S., Ding, P., Chen, J., Liu, S., Huang, S., Xu, H., Farooq, U., Zhang, S., Li, S., and Luo, J., 2019, Carbon electrodes enable flat surface PDMS and PA6 triboelectric nanogenerators to achieve significantly enhanced triboelectric performance. *Nano Energy*, 55, 548–557.

[113]. Jeong, C. K., Baek, K. M., Niu, S., Nam, T. W., Hur, Y. H., Park, D. Y., Hwang, G.-T., Byun, M., Wang, Z. L., Jung, Y. S., and Lee, K. J., 2014, Topographically-Designed Triboelectric Nanogenerator via Block Copolymer Self-Assembly. *Nano Letters*, 14(12), 7031–7038.

[114]. Lee, S., Ko, W., Oh, Y., Lee, J., Baek, G., Lee, Y., Sohn, J., Cha, S., Kim, J., Park, J., and Hong, J.,(2015). Triboelectric energy harvester based on wearable textile platforms employing various surface morphologies. *Nano Energy*, 12, 410–418.

[115]. Ma, X., Li, S., Dong, S., Nie, J., Iwamoto, M., Lin, S., Zheng, L., and Chen, X. (2019). Regulating the output performance of triboelectric nanogenerator by using P(VDF-TrFE) Langmuir monolayers. *Nano Energy*, 66, 104090.

[116]. Zhao, G., Zhang, Y., Shi, N., Liu, Z., Zhang, X., Wu, M., Pan, C., Liu, H., Li, L., and Wang, Z. L., 2019, Transparent and stretchable triboelectric nanogenerator for self-powered tactile sensing. *Nano Energy*, 59, 302–310.

[117]. Haleem, A., Haider, Z., Ahmad, R. u S., Claver, U. P., Shah, A., Zhao, G., and He, W. ,2020, Highly porous and thermally stable tribopositive hybrid bimetallic cryogel to boost up the performance of triboelectric nanogenerators. *International Journal of Energy Research*, 44(11), 8442–8454.

[118]. Lee, P.-C., Ou, Y.-C., Wang, R.-C., and Liu, C.-P., 2021, Enhanced output performance of ZnO thin film triboelectric nanogenerators by leveraging surface limited ga doping and insulting bulk. *Nano Energy*, 89, 106394.

[119]. Pace, G., del Rio Castillo, A. E., Lamperti, A., Lauciello, S., and Bonaccorso, F. ,2023). 2D Materials-Based Electrochemical Triboelectric Nanogenerators. *Advanced Materials*, 35(23), 2211037.

[120]. Wu, C., Kim, T. W., Park, J. H., An, H., Shao, J., Chen, X., and Wang, Z. L. (2017). Enhanced Triboelectric Nanogenerators Based on MoS_2 Monolayer Nanocomposites Acting as Electron-Acceptor Layers. *ACS Nano*, 11(8), 8356–8363.

[121]. Cui, N., Liu, J., Lei, Y., Gu, L., Xu, Q., Liu, S., and Qin, Y.,2018, High-Performance Triboelectric Nanogenerator with a Rationally Designed Friction Layer Structure. *ACS Applied Energy Materials*, 1(6), 2891–2897.

[122]. Han, S. A., Lee, K. H., Kim, T.-H., Seung, W., Lee, S. K., Choi, S., Kumar, B., Bhatia, R., Shin, H.-J., Lee, W.-J., Kim, S., Kim, H. S., Choi, J.-Y., and Kim, S.-W.,2015, Hexagonal boron nitride assisted growth of stoichiometric Al 2 O 3 dielectric on graphene for triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 12, 556–566.

[123]. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., and Xia, Y.,2019, Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298–5415.

[124]. Senthilkumar, S. H., Ramasubramanian, B., Rao, R. P., Chellappan, V., and Ramakrishna, S., 2023, Advances in Electrospun Materials and Methods for Li-Ion Batteries. *Polymers*, 15(7), 1622.

[125]. Kim, H., Kim, J., Jun, K., Kim, J., Seung, W., Kwon, O. H., Park, J., Kim, S., and Oh, I., 2016, Silk Nanofiber-Networked Bio-Triboelectric Generator: Silk Bio-TEG. *Advanced Energy Materials*, 6(8),1502329.

[126]. Jiang, Y., Dong, K., Li, X., An, J., Wu, D., Peng, X., Yi, J., Ning, C., Cheng, R., Yu, P., and Wang, Z. L., 2021, Stretchable, Washable, and Ultrathin Triboelectric Nanogenerators as Skin-Like Highly Sensitive Self-Powered Haptic Sensors. *Advanced Functional Materials*, 31(1),2005584.

[127]. Ghosh, S. K., Adhikary, P., Jana, S., Biswas, A., Sencadas, V., Gupta, S. D., Tudu, B., and Mandal, D.,2017, Electrospun gelatin nanofiber based self-powered bio-e-skin for health care monitoring. *Nano Energy*, 36, 166–175.

[128]. Tao, D., Su, P., Chen, A., Gu, D., Eginligil, M., and Huang, W.,2025, Electro-spun nanofibers-based triboelectric nanogenerators in wearable electronics: status and perspectives. *Npj Flexible Electronics*, 9(1), 4.

[129]. Feng, Q., Wen, Y., Sun, F., Xie, Z., Zhang, M., Wang, Y., Liu, D., Cheng, Z., Mao, Y., and Zhao, C., 2024, Recent Advances in Self-Powered Electronic Skin Based on Triboelectric Nanogenerators. *Energies*, 17(3), 638.

[130]. Fan, C., Long, Z., Zhang, Y., Mensah, A., He, H., Wei, Q., and Lv, P., 2023, Robust integration of energy harvesting with daytime radiative cooling enables wearing thermal comfort self-powered electronic devices. *Nano Energy*, 116, 108842.

[131]. Zhang, Z., Li, Z., Li, Q., Liu, X., Gong, J., and Li, H., 2025, A PVDF/PU-based composite 3D flexible piezoelectric nanofiber aerogel for acoustic energy harvesting and noise reduction. *Chemical Engineering Journal*, 507, 159836.

[132]. Weng, W., Chen, P., He, S., Sun, X., and Peng, H.,2016, Smart Electronic Textiles. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(21), 6140–6169.

[133]. Azzaz, C. M., Mattoso, L. H. C., Demarquette, N. R., and Zednik, R. J., 2021, Polyvinylidene fluoride nanofibers obtained by electrospinning and blowspinning: Electrospinning enhances the piezoelectric β-phase – myth or reality? *Journal of Applied Polymer Science*, 138(10),49959.

[134]. Parangusan, H., Ponnamma, D., and Al-Maadeed, M. A. A., 2018, Stretchable Electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO Nanofibers as Piezoelectric Nanogenerators. *Scientific Reports*, 8(1), 754.

[135]. Lin, Q., Xue, R., Huang, Y., Wu, Y., and Shi, Q., 2024, Flexible piezoelectric sensor based on MXene/PAN/TPU composite films for human motion monitoring. *Polymer Bulletin*, 81(12), 10973–10990.

[136]. Zhou, B., Liu, Z., Li, C., Liu, M., Jiang, L., Zhou, Y., Zhou, F., Chen, S., Jerrams, S., and Yu, J., 2021, A Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Dopamine Modified Electrospun SEBS Fibers and MWCNTs with Carboxylation. *Advanced Electronic Materials*, 7(8),2100233.

[137]. Mirjalali, S., Mahdavi Varposhti, A., Abrishami, S., Bagherzadeh, R., Asadnia, M., Huang, S., Peng, S., Wang, C., and Wu, S., 2023, A Review on Wearable Electrospun Polymeric Piezoelectric Sensors and Energy Harvesters. *Macromolecular Materials and Engineering*, 308(1),2200442.

[138]. Lin, M.-F., Xiong, J., Wang, J., Parida, K., and Lee, P. S., 2018, Core-shell nanofiber mats for tactile pressure sensor and nanogenerator applications. *Nano Energy*, 44, 248–255.

[139]. Zhang, X., Zhang, J., Sun, H., and Wang, Z., 2024, A high performance capacitive flexible pressure sensor based on three-dimensional porous rGO/PDMS composite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(35), 2210.

[140]. Zhang, S., Li, S., Xia, Z., and Cai, K., 2020, A review of electronic skin: soft electronics and sensors for human health. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(5), 852–862.

[141]. Lee, S., Kim, J., Yun, I., Bae, G. Y., Kim, D., Park, S., Yi, I.-M., Moon, W., Chung, Y., and Cho, K., 2019, An ultrathin conformable vibration-responsive electronic skin for quantitative vocal recognition. *Nature Communications*, 10(1), 2468.

[142]. Bougea, A., 2025, Application of Wearable Sensors in Parkinson's Disease: State of the Art. *Journal of Sensor and Actuator Networks*, 14(2), 23.

[143]. Sultana, A., Ghosh, S. K., Sencadas, V., Zheng, T., Higgins, M. J., Middya, T. R., and Mandal, D., 2017, Human skin interactive self-powered wearable piezoelectric bio-e-skin by electrospun poly- L-lactic acid nanofibers for non-invasive physiological signal monitoring. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(35), 7352–7359.

[144]. Gong, X. X., Fei, G. T., Fu, W. B., Fang, M., Gao, X. D., Zhong, B. N., and Zhang, L. de., 2017, Flexible strain sensor with high performance based on PANI/PDMS films. *Organic Electronics*, 47, 51–56.

[145]. He, Z., Chen, W., Liang, B., Liu, C., Yang, L., Lu, D., Mo, Z., Zhu, H., Tang, Z., and Gui, X., 2018, Capacitive Pressure Sensor with High Sensitivity and Fast Response to Dynamic Interaction Based on Graphene and Porous Nylon Networks. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(15), 12816–12823.

[146]. Wang, Y., Tebyetekerwa, M., Liu, Y., Wang, M., Zhu, J., Xu, J., Zhang, C., and Liu, T., 2021, Extremely stretchable and healable ionic conductive hydrogels fabricated by surface competitive coordination for human-motion detection. *Chemical Engineering Journal*, 420, 127637.

[147]. Lin, M.-F., Xiong, J., Wang, J., Parida, K., and Lee, P. S., 2018, Core-shell nanofiber mats for tactile pressure sensor and nanogenerator applications. *Nano Energy*, 44, 248–255.

[148]. Wei, Y., Chen, S., Dong, X., Lin, Y., and Liu, L., 2017, Flexible piezoresistive sensors based on "dynamic bridging effect" of silver nanowires toward graphene. *Carbon*, 113, 395–403.

[149]. Jamalzadegan, S., Kim, S., Mohammad, N., Koduri, H., Hetzler, Z., Lee, G., Dickey, M. D., and Wei, Q., 2024, Liquid Metal-Based Biosensors: Fundamentals and Applications. *Advanced Functional Materials*, 34(31),2308178.

[150]. Hosseini, E. S., Manjakkal, L., Shakthivel, D., and Dahiya, R., 2020, Glycine–Chitosan-Based Flexible Biodegradable Piezoelectric Pressure Sensor. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(8), 9008–9016.

[151]. Deng, W., Yang, T., Jin, L., Yan, C., Huang, H., Chu, X., Wang, Z., Xiong, D., Tian, G., Gao, Y., Zhang, H., and Yang, W., 2019, Cowpea-structured PVDF/ZnO nanofibers based flexible self-powered piezoelectric bending motion sensor towards remote control of gestures. *Nano Energy*, 55, 516–525.

[152]. Li, W., Pei, Y., Zhang, C., and Kottapalli, A. G. P., 2021,Bioinspired designs and biomimetic applications of triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 84, 105865.

[153]. Bhatta, T., Sharma, S., Shrestha, K., Shin, Y., Seonu, S., Lee, S., Kim, D., Sharifuzzaman, Md., Rana, S. S., and Park, J. Y., 2022, Siloxene/PVDF Composite Nanofibrous Membrane for High-Performance Triboelectric Nanogenerator and Self-Powered Static and Dynamic Pressure Sensing Applications. *Advanced Functional Materials*, 32(25),2202145.

[154]. Chakraborthy, A., Nuthalapati, S., Nag, A., Altinsoy, M. E., and He, S.,2024, Graphene-based triboelectric nanogenerators for energy-harvesting applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 380, 116046.

[155]. Jiang, X.-Z., Sun, Y.-J., Fan, Z., and Zhang, T.-Y., 2016, Integrated Flexible, Waterproof, Transparent, and Self-Powered Tactile Sensing Panel. *ACS Nano*, 10(8), 7696–7704.

[156]. Lin, M.-F., Chang, K.-W., Lee, C.-H., Wu, X.-X., and Huang, Y.-C., 2022, Electrospun P3HT/PVDF-HFP semiconductive nanofibers for triboelectric nanogenerators. *Scientific Reports*, 12(1), 14842.

[157]. Xu, T., Jin, L., Ao, Y., Zhang, J., Sun, Y., Wang, S., Qu, Y., Huang, L., Yang, T., Deng, W., and Yang, W., 2024,All-polymer piezo-ionic-electric electronics. *Nature Communications*, 15(1), 10876.

[157]. Xu, T., Jin, L., Ao, Y., Zhang, J., Sun, Y., Wang, S., Qu, Y., Huang, L., Yang, T., Deng, W., and Yang, W., 2024, All-polymer piezo-ionic-electric electronics. *Nature Communications*, 15(1), 10876.

[158]. Peng, X., Dong, K., Zhang, Y., Wang, L., Wei, C., Lv, T., Wang, Z. L., and Wu, Z. ,2022, Sweat-Permeable, Biodegradable, Transparent and Self-powered Chitosan-Based Electronic Skin with Ultrathin Elastic Gold Nanofibers. *Advanced Functional Materials*, 32(20),2112241.

[159]. Coros, M., Varodi, C., Pogacean, F., Gal, E., and Pruneanu, S. M.,2020, Nitrogen-Doped Graphene: The Influence of Doping Level on the Charge-Transfer Resistance and Apparent Heterogeneous Electron Transfer Rate. *Sensors*, 20(7), 1815.

[160]. Ngidi, N. P. D., Ollengo, M. A., and Nyamori, V. O., 2019, Effect of Doping Temperatures and Nitrogen Precursors on the Physicochemical, Optical, and Electrical Conductivity Properties of Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide. *Materials*, 12(20), 3376.

[161]. Jayabal, E., Natarajan, A., and Rengarajan, V., 2021, One-pot hydrothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide for the highly sensitive and simultaneous determination of dihydroxy benzene isomers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51(8), 1189–1205.

[162]. Scardaci, V., and Compagnini, G., 2021, Raman Spectroscopy Investigation of Graphene Oxide Reduction by Laser Scribing. *C*, 7(2), 48.

[163]. Zafar, Z., Ni, Z. H., Wu, X., Shi, Z. X., Nan, H. Y., Bai, J., and Sun, L. T., 2013, Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene. *Carbon*, 61, 57–62.

[164]. Śliwak, A., Grzyb, B., Díez, N., and Gryglewicz, G., 2017, Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*, 399, 265–271.

[165]. Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J., and Świątkowski, A., 1997, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, 35(12), 1799–1810.

[166]. Deokar, G., Jin, J., Schwingenschlögl, U., and Costa, P. M. F. J., 2022, Chemical vapor deposition-grown nitrogen-doped graphene's synthesis, characterization and applications. *Npj 2D Materials and Applications*, 6(1), 14.

[167]. Yadav, A., Kumar, R., and Sahoo, B., 2022, Exploring supercapacitance of solvothermally synthesized N-rGO sheet: role of N-doping and the insight mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(2), 1059–1071.

[168]. He, X., Xu, X., Bo, G., and Yan, Y., 2020, Studies on the effects of different multiwalled carbon nanotube functionalization techniques on the properties of bio-based hybrid non-isocyanate polyurethane. *RSC Advances*, 10(4), 2180–2190.

[169]. Wang, C., Li, Y.-S., Jiang, J., and Chiang, W.-H., 2015, Controllable Tailoring Graphene Nanoribbons with Tunable Surface Functionalities: An Effective Strategy toward High-Performance Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(31), 17441–17449.

[170]. Barstugan, R., Barstugan, M., and Ozaytekin, I., 2019, PBO/graphene added β-PVDF piezoelectric composite nanofiber production. *Composites Part B: Engineering*, 158, 141–148.

[171]. Soin, N., Shah, T. H., Anand, S. C., Geng, J., Pornwannachai, W., Mandal, P., Reid, D., Sharma, S., Hadimani, R. L., Bayramol, D. V., and Siores, E., 2014, Novel "3-D spacer" all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications. *Energy Environ. Sci.*, 7(5), 1670–1679.

[172]. Ruan, L., Yao, X., Chang, Y., Zhou, L., Qin, G., and Zhang, X., 2018, Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride). *Polymers*, 10(3), 228.

[173]. Arrigoni, M., Bauer, F., Kerampran, S., le Clanche, J., and Monloubou, M., 2018, Development of a PVDF Pressure Gauge for Blast Loading Measurement. *Human Factors and Mechanical Engineering for Defense and Safety*, 2(1), 2.

[174]. Morali, A., Mandal, A., Skorobogatiy, M., and Bodkhe, S., 2023, Unleashing the piezoelectric potential of PVDF: a study on phase transformation from gamma (γ) to beta (β) phase through thermal contact poling. *RSC Advances*, 13(44), 31234–31242.

[175]. Ke, K., Pötschke, P., Jehnichen, D., Fischer, D., and Voit, B., 2014, Achieving β-phase poly(vinylidene fluoride) from melt cooling: Effect of surface functionalized carbon nanotubes. *Polymer*, 55(2), 611–619.

[176]. Szewczyk, P. K., Gradys, A., Kim, S. K., Persano, L., Marzec, M., Kryshtal, A., Busolo, T., Toncelli, A., Pisignano, D., Bernasik, A., Kar-Narayan, S., Sajkiewicz, P., and Stachewicz, U., 2020, Enhanced Piezoelectricity of Electrospun Polyvinylidene Fluoride Fibers for Energy Harvesting. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(11), 13575–13583.

[177]. Kim, G. H., Hong, S. M., and Seo, Y., 2009, Piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) and carbon nanotube blends: β-phase development. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(44), 10506.

[178]. Ozhukil Kollath, V., Arjmand, M., Egberts, P., Sundararaj, U., and Karan, K., 2017, Quantitative analysis of nanoscale electrical properties of CNT/PVDF nanocomposites by current sensing AFM. *RSC Advances*, 7(52), 32564–32573.

[179]. Abu Quba, A. A., Schaumann, G. E., Karagulyan, M., and Diehl, D., 2020, A new approach for repeated tip-sample relocation for AFM imaging of nano and micro sized particles and cells in liquid environment. *Ultramicroscopy*, 211, 112945.

[180]. Shalu, S., Singh, V. K., and Singh, R. K., 2015, Development of ion conducting polymer gel electrolyte membranes based on polymer PVdF-HFP, BMIMTFSI ionic liquid and the Li-salt with improved electrical, thermal and structural properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(28), 7305–7318.

[181]. Mishra, R., Singh, S. K., Gupta, H., Tiwari, R. K., Meghnani, D., Patel, A., Tiwari, A., Tiwari, V. K., and Singh, R. K., 2021, Polar β-Phase PVdF-HFP-Based Freestanding and Flexible Gel Polymer Electrolyte for Better Cycling Stability in a Na Battery. *Energy and Fuels*, 35(18), 15153–15165.

[182]. Shamsuri, A. A., Daik, R., and Md. Jamil, S. N. A., 2021, A Succinct Review on the PVDF/Imidazolium-Based Ionic Liquid Blends and Composites: Preparations, Properties, and Applications. *Processes*, 9(5), 761.

[183]. Caimi, S., Wu, H., and Morbidelli, M., 2018, PVdF-HFP and Ionic-Liquid-Based, Freestanding Thin Separator for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*,1(10),5224-5232.

[184]. Pang, H.-W., Yu, H.-F., Huang, Y.-J., Li, C.-T., and Ho, K.-C., 2018, Electrospun membranes of imidazole-grafted PVDF-HFP polymeric ionic liquids for highly efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(29), 14215–14223.

[185]. Pandele, A. M., Ionita, M., Crica, L., Vasile, E., and Iovu, H., 2017, Novel Chitosan-poly(vinyl alcohol)/graphene oxide biocomposites 3D porous scaffolds. *Composites Part B: Engineering*, 126, 81–87.

[186]. Liang, W., Xu, Y., Li, X., Wang, X.-X., Zhang, H.-D., Yu, M., Ramakrishna, S., and Long, Y.-Z., 2019, Transparent Polyurethane Nanofiber Air Filter for High-Efficiency PM2.5 Capture. *Nanoscale Research Letters*, 14(1), 361.

[187]. Zahmatkeshsaredorahi, A., Jakob, D. S., and Xu, X. G., 2024, Pulsed Force Kelvin Probe Force Microscopy─A New Type of Kelvin Probe Force Microscopy under Ambient Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(24), 9813–9827.

[188]. Jha, R., and Mayanovic, R. A., 2023, A Review of the Preparation, Characterization, and Applications of Chitosan Nanoparticles in Nanomedicine. *Nanomaterials*, 13(8), 1302.

[189]. Zhuo, F., Ding, Z., Yang, X., Chu, F., Liu, Y., Gao, Z., Jin, H., Dong, S., Wang, X., and Luo, J., 2025, Advanced Morphological and Material Engineering for High-

Performance Interfacial Iontronic Pressure Sensors. *Advanced Science*,12(8), 2413141.

[190]. Mahmoud, W. E., Al-Hazmi, F. S., and Al-Harbi, G. H., 2015, Wall by wall controllable unzipping of MWCNTs via intercalation with oxalic acid to produce multilayers graphene oxide ribbon. *Chemical Engineering Journal*, 281, 192–198.

[191]. Yokwana, K., Ntsendwana, B., Nxumalo, E. N., and Mhlanga, S. D., 2023, Recent advances in nitrogen-doped graphene oxide nanomaterials: Synthesis and applications in energy storage, sensor electrochemical applications and water treatment. *Journal of Materials Research*, 38(13), 3239–3263.

[192]. Sun, L., Wang, L., Tian, C., Tan, T., Xie, Y., Shi, K., Li, M., and Fu, H., 2012, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage. *RSC Advances*, 2(10), 4498.

[193]. Matanovic, I., Artyushkova, K., Strand, M. B., Dzara, M. J., Pylypenko, S., and Atanassov, P., 2016, Core Level Shifts of Hydrogenated Pyridinic and Pyrrolic Nitrogen in the Nitrogen-Containing Graphene-Based Electrocatalysts: In-Plane vs Edge Defects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(51), 29225–29232.

[194]. Dilip Kulkarni, N., Kumar, M., and Kumari, P., 2023, PVDF/RGO based piezoelectric nanocomposite films for enhanced mechanical and dielectric properties. *Materials Today: Proceedings*, 76, 81–87.

[195]. Kaeopisan, A., and Wattanasarn, H.,2021, Piezoelectric PVDF/CNT Flexible Applied on Motorcycle. *Integrated Ferroelectrics*, 214(1), 166–172.

[196]. Alamusi, Xue, J., Wu, L., Hu, N., Qiu, J., Chang, C., Atobe, S., Fukunaga, H., Watanabe, T., Liu, Y., Ning, H., Li, J., Li, Y., and Zhao, Y., 2012, Evaluation of piezoelectric property of reduced graphene oxide (rGO)–poly(vinylidene fluoride) nanocomposites. *Nanoscale*, 4(22), 7250.

[197]. Gowdaman, R., Deepa, A., and Singla, Y. K., 2025, Recent Advances in PVDF/Carbon-Based Nanocomposite Fibers for Piezoelectric Energy Harvesting Applications. *Journal of Electronic Materials*, 54(1), 24–50.

[198]. Yang, J., Zhang, Y., Li, Y., Wang, Z., Wang, W., An, Q., and Tong, W., 2021, Piezoelectric Nanogenerators based on Graphene Oxide/PVDF Electrospun Nanofiber with Enhanced Performances by In-Situ Reduction. *Materials Today Communications*, 26, 101629.

[199]. di Pasquale, G., Graziani, S., Latteri, A., Pollicino, A., and Trigona, C., 2024,Poly(ε-caprolactone)–Ionic Liquid Composite as Piezoionic Mechanical Sensor. *Applied Sciences*, 14(3), 1085.

[200]. Yuan, H., Zhang, Q., Cheng, Y., Xu, R., Li, H., Tian, M., Ma, J., and Jiao, T.,2024, Double-sided microstructured flexible iontronic pressure sensor with wide linear sensing range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 670, 41–49.

[201]. Ren, Z., Liu, N., Zhang, Q., Yin, J., Jia, P., Lu, W., Yao, Q., Deng, M., and Gao, Y., 2023, Ionic Flexible Mechanical Sensors: Mechanisms, Structural Engineering, Applications, and Challenges. *Advanced Sensor Research*, 2(10),2200099.

[202]. Choi, D., Jang, S., Kim, J. S., Kim, H., Kim, D. H., and Kwon, J., 2019, A Highly Sensitive Tactile Sensor Using a Pyramid-Plug Structure for Detecting Pressure, Shear Force, and Torsion. *Advanced Materials Technologies*, 4(3),1800284.

[203]. Yoon, H., Ko, S., Chhetry, A., Park, C., Sharma, S., Yoon, S., Kim, D., Zhang, S., Kim, D. H., and Park, J. Y., 2022, Ultra-Sensitive and Quick-Responsive Hybrid-Supercapacitive Iontronic Pressure Sensor for Intuitive Electronics and Artificial Tactile Applications. *Advanced Materials Technologies*, 7(12), 2101743.

[204]. Ma, C., Gao, S., Gao, X., Wu, M., Wang, R., Wang, Y., Tang, Z., Fan, F., Wu, W., Wan, H., and Wu, W., 2019, Chitosan biopolymer-derived self-powered triboelectric sensor with optimized performance through molecular surface engineering and data-driven learning. *InfoMat*, 1(1), 116–125.

[205]. Li, P., Bräuniger, Y., Kunigkeit, J., Zhou, H., Ortega Vega, M. R., Zhang, E., Grothe, J., Brunner, E., and Kaskel, S., 2022, Bioactive Ion-Based Switchable Supercapacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, 61(50), e202212250.

[206]. Pace, G., Serri, M., Castillo, A. E. del R., Ansaldo, A., Lauciello, S., Prato, M., Pasquale, L., Luxa, J., Mazánek, V., Sofer, Z., and Bonaccorso, F., 2021, Nitrogen-doped graphene based triboelectric nanogenerators. *Nano Energy*, 87, 106173.

[207]. Chang, Y.-H., Chang, C.-C., Chang, L.-Y., Wang, P.-C., Kanokpaka, P., and Yeh, M.-H., 2023, Self-powered triboelectric sensor with N-doped graphene quantum dots decorated polyaniline layer for non-invasive glucose monitoring in human sweat. *Nano Energy*, 112, 108505.

[208]. Liu, S., Qin, Y., Zhou, C., and Xie, J., 2023, An Eco-Friendly and Dual-Functional Ag@BMO-Chitosan-Based Triboelectric Nanogenerator for Self-Powered Gas Sensing Application. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 12(9), 097003.

[209]. Hu, N., Wang, X., Yang, J., Chen, J., Yu, X., Zhu, W., and Zhang, M., 2024, Triboelectric nanogenerators based on degradable TiN/chitosan films for monitoring human movement. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(31), 2022

EKLER

Uyarı: Tez çalışmasında kullanılan hesaplamalar, tablolar, şekiller, veriler, kaynak kodları, formlar vb. materyal metin içinde akışı bölecek kadar çoksa bu bölümde ayrı başlıklar halinde ekleyebilirsiniz (Örn: Kaynak Kodlar, Anket Formları, Onam Formu Örneği başlıkları gibi). Ekler kısmına eklenmeyecek ve materyali olmayan tez çalışmaları için **EKLER** bölümü kaldırılabilir. Ekler bölümüne ait yazım kuralları ile ilgili tez yazım kılavuzu incelenmelidir. Bu uyarıyı okuduktan sonra siliniz!

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Seçil PEKER ADIGÜZEL DOKTORA TEZİ

ORİJİNALLİK RAPORU

%4	%3	%2	%2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
2	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	<%1
3	Lucas, Maria do Carmo Mourato Leitão Vinagre. "Polymeric-Based Ternary Solid-State Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Computer Modeling of Solid-State Batteries", Universidade do Minho (Portugal), 2024 Yayın	<%1
4	www.nature.com İnternet Kaynağı	<%1
5	gcris.pau.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
6	Mohammad Zarei, Giwon Lee, Seung Goo Lee, Kilwon Cho. "Advances in Biodegradable Electronic Skin: Material Progress and Recent Applications in Sensing, Robotics, and Human–Machine Interfaces", Advanced Materials, 2022 Yayın	<%1
7	Agata Śliwak, Bartosz Grzyb, Noel Díez, Grażyna Gryglewicz. "Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material	<%1