



Bor katkılı BNT-6BT piezoseramik toz takviyeli PVDF kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu

Serhat Tıkız ^{1,2}, Metin Özgül ^{1,2,*}

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, 03200, Türkiye

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) Müdürlüğü, Afyonkarahisar, 03200, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 10 Eylül 2024

Kabul 25 Ekim 2024

Online 31 Aralık 2024

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1547636

Anahtar kelimeler:

Bor katkılı BNT-6BT

Elektroeğirme

Hidrotermal yöntem

Kurşunsuz piezoseramikler

PVDF polimer

ÖZET

Piezoelektrik malzemeler, mekanik enerjiyi elektrik enerjisine ve tersinir olarak da elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürme kabiliyetleri sayesinde otomotivden sağlığa kadar pek çok sektörde; sensör, aktüatör ve transdüser gibi uygulamalar için yoğun ilgi görmektedir. Çevreci ve yenilenebilir enerji üretiminin büyük önem kazandığı günümüzde, yeni geliştirilen piezoelektrik malzemeler pek çok alanda ideal çözümler sunmaktadırlar. Nanomalzemeler ve karakterizasyon tekniklerinde yaşanan ilerlemeler de araştırmacılara yenilikçi yaklaşımlar geliştirme imkânları sunmaktadır. Son yıllarda artan çevre duyarlılığı ile birlikte Pb içerikli malzeme kompozisyonlarına alternatif benzer üstün özellikli malzeme geliştirilmesi araştırmaları önemli çıktılar ortaya koymuştur. Bu çerçevede bu çalışmada, en yaygın kullanılan Pb içerikli kurşun zirkonat titanat (PZT) seramiklere benzer yapı ve özellikler sunan $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ BNT-6BT piezoseramiklerin bor (B^{3+}) katkılı tozlarının üretimi ve bu tozların poliviniliden florür (PVDF) polimerinde kullanımı ile üstün özellikli hafif ve esnek kompozitlerin üretimi amaçlanmıştır. Hidrotermal yöntemle üretilen piezoseramik tozların karakterizasyonu x-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Piezoseramik tozlar, PVDF polimerine katkı maddesi olarak eklendikten sonra elektroeğirme yöntemiyle fiber yapılar oluşturulmuştur. Fiberlerin morfolojisi SEM-EDX teknikleri, piezoelektrik özellikleri sağlayan β fazındaki değişim ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) gibi detaylı analizlerle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, bor katkılı piezoseramik tozların PVDF polimerine eklenmesiyle piezoelektrik özelliklerde iyileşmeler sağlandığını göstermektedir.

Production and characterization of boron-doped BNT-6BT piezoceramic powder-reinforced PVDF composites

ARTICLE INFO

Article History:

Received September 10, 2024

Accepted October 25, 2024

Available online December 31, 2024

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1547636

Keywords:

Boron doped BNT-6BT

Electrospinning

Hydrothermal method

Lead-free piezoceramics

PVDF polymer

ABSTRACT

Piezoelectric materials attract intensive attention from the automotive to health industries for such applications as sensors, actuators, and transducers due to their ability to convert mechanical energy to electrical energy and also, as a reversible effect, electrical energy to mechanical energy. Since eco-friendly and renewable energy generation has gained crucial importance, piezoelectric materials offer ideal solutions in many fields. The improvements in nanomaterials and characterization techniques also offer the possibility of creating novel approaches for researchers. Along with the rising environmental awareness in recent years, studies on developing alternative materials to Pb containing compositions with similar superior properties present important outputs. In this context, this study aims to produce light and flexible composites with superior characteristics by synthesizing boron (B^{3+}) doped $0,94(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ BNT-6BT piezoceramics, which offer similar structure and properties as the most commonly used Pb-containing Lead zirconate titanate (PZT) ceramics, and used in polyvinylidene fluoride (PVDF) polymers. Characterization of the piezoceramic powders synthesized by hydrothermal method was performed using x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDX) analyses. After the addition of the piezoceramic powders into PVDF polymer as filler material, fiber structure was obtained using the electrospinning method. The morphology of the fibers was investigated using SEM-EDX techniques, while a detailed analysis as Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used for observing the alteration in β phase, which provides the piezoelectric properties. The obtained results indicate that substantial improvements in the piezoelectric properties were observed by adding boron-doped piezoceramics into the PVDF polymers.

*Corresponding author: metinozgul@aku.edu.tr

1. Giriş (Introduction)

Günümüzde enerji ihtiyacı yeni teknolojik gelişmelerle birlikte farklı uygulama alanlarında çeşitlenerek sürekli bir artış göstermektedir. Kullanım alanlarının gerektirdiği tür ve miktara göre enerji ihtiyacının karşılanması için yenilikçi ve yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesine yönelik bilimsel araştırmalar da yoğunlaşmaktadır. Piezoelektrik malzemeler enerjiyi, mekanik ile elektrik enerjisi arasında iki yönlü dönüştürebilme kabiliyeti nedeniyle yoğun ilgi görmektedir ve otomotivden (yakıt enjeksiyonu) sağlık (ultrasonik görüntüleme) alanına kadar pek çok sektörde kullanılmaktadır [1]. Son yıllarda, tükenmeden ve çevreye zarar vermeden enerji üretimine olanak tanıyan malzemeler ile bu malzemelerden üretilen yapılar, yenilenebilir veya yeşil enerji olarak adlandırılmakta ve birçok mühendislik dalında önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Piezoelektrik malzemeler, akıllı malzeme kategorisine giren, yapı ve çalışma prensipleri sayesinde yenilenebilir enerji üretimini mümkün kılan malzemeler olarak değerlendirilmektedir. Başlangıçta yalnızca belirli kristallerde gözlemlenen bu özellik, zamanla bazı seramik ve polimer yapılara da kazandırılabilmiştir [2]. 1880'lerden beri bazı malzemelerin piezoelektrik özellikler sergileyebildiği bilinmektedir. Günümüze kadar yaygın olarak kullanım imkanı bulmuş olan başlıca piezoelektrik malzemelerin başında Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) ve kimyasal modifikasyonları gelmektedir [3]. Halen günümüzde en üstün piezoelektrik özellikleri sağlayan perovskit kristal yapılı PZT-esaslı malzemeler, bileşimdeki kurşunun (Pb) toksik olması nedeniyle üretimi ve kullanımına bazı yasal kısıtlamalar getirilmiştir [4]. Bu nedenle son yıllarda çevre dostu kurşunsuz piezoelektriklerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine yoğun araştırmalar yapılarak PZT esaslı sistemlere eşdeğer önemli seramik kompozisyonlar geliştirilmiştir. Aslında PZT'den önce keşfedilmiş olan yine perovskit kristal yapılı BaTiO₃ (BT) ile birlikte olumlu sonuçlar veren iki diğer perovskit kristal yapılı kurşunsuz piezoelektrik seramik malzemeler (K,Na)NbO₃ (KNN) ve (Bi,Na)TiO₃ (BNT) sistemleridir [5]. Son yıllarda en iyi özellikleri sağlayan sistemler arasında BNT-BT ikili katı çözeltili sistemleri önemli yer tutmaktadır [6]. Genellikle seramik kompozisyonlara izovalent, donör ya da akseptör işlevi olan bazı farklı dopant element ilaveleri yapılarak malzeme özelliklerinde önemli geliştirmeler sağlanmaktadır. Bu strateji doğrultusunda ülkemizin ulusal bir değeri olan boron (B⁺³) katkıları ile pek çok piezoelektrik seramikte özelliklerde ciddi iyileşmeler rapor edilmiştir [7]. Araştırma grubumuzda da çevre dostu ve kurşunsuz piezoelektrik özelliğe sahip 0,94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0,06BaTiO₃ (BNT-6BT) tozların literatürde ilk kez B₂O₃ katkılı olarak katı hal yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiş ve piezoelektrik özelliklerde çok ciddi artışlar gözlemlenmiştir [8]. Ancak, seramik malzemelerde kırılabilirlik problemi pek çok uygulamalarda kullanımı sınırlayan bir sorundur. Öte yandan hafiflik, esneklik ve düşük sıcaklıklarda üretilebilirlik gibi pek çok avantaj sağlayabilen polimer

malzemeler üzerinde ilk çalışmalar 1960'ların sonlarında gerçekleştirilmiş ve piezoelektrik özelliklerin yalnızca belirli polimerlere kazandırılacağı anlaşılmıştır. Bu polimerler arasında en çok bilinen, -CH₂-CF₂- formülüne sahip polivinil florür (PVDF)'dür. PVDF'nin mikrometre boyutlarında filament olarak üretilmesiyle, piezoelektrik kaplamalar [9] ve kumaş üretiminin yolu açılmış ve mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen yüzeylerin, kumaş ve tekstil yapısının üretimine başlanmıştır. 1969 yılında, piezoelektrik özelliği keşfedilen PVDF esaslı piezoelektrik polimerler ve potansiyel uygulama alanlarına ilişkin çalışmalar yoğun olarak sürdürülmektedir. Farklı kristal katkıları ile zenginleştirilen PVDF polimerlerin elektriksel özelliklerinde iyileştirme çalışmaları başlıca kritik öneme sahip konular arasında yer almakta olup bu anlamda ciddi gelişmeler literatürde rapor edilmiştir. [2]. PVDF esaslı polimerlerin hafiflik ve esneklik gibi avantajlarına rağmen görece düşük olan piezoelektrik özelliklerini geliştirme yöntemlerinden biri olan kompozit yapma yaklaşımı giderek yaygınlaşan pratik bir tekniktir. Bu anlamda üstün piezoelektrik özellikli seramik partiküllerin dolgu olarak PVDF polimer matrise katılması üzerine pek çok çalışma gerçekleştirilmektedir. Kompozit yapma işlemleri sırasında yaşanabilecek dispersiyon ve topaklanma sorunlarının aşılması ve PVDF polimerde beklenen iyileşmelerin sağlanabilmesi için dolgu olarak kullanılacak nano boyutta piezoseramik toz üretimi kritik öneme sahiptir. Bu amaçla son yıllarda üstün piezoelektrik özellikleri literatürde rapor edilmiş olan polimer-seramik kompozit yapılar incelendiğinde bunlar arasında PZT gibi kurşun içerikli kompozisyonların [10] yanı sıra, BT [11], KNN [12] ve BNT [13] gibi çevre dostu ve kurşunsuz piezoelektrik özelliğe sahip seramik partiküllerin kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca, hidrotermal yöntem ile üretilen BNT-6BT nanofiberlerin aynı yöntemle üretilen farklı kompozisyonlara kıyasla daha yüksek piezoelektrik özellik (26 pm V⁻¹) gösterdiği rapor edilmiştir [14]. Literatürde ilk kez üstün özellikleri rapor edilen katı hal yöntemiyle üretilmiş B₂O₃ (B⁺³) katkılı 0,94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0,06BaTiO₃ (BNT-6BT) tozların bu çalışmada hidrotermal yöntem ile üretimi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Böylece kompozit yapımına daha elverişli olması amaçlanmaktadır. Çalışmanın çıktıları ile literatürde çokça çalışılan çevre ve insan sağlığına zararlı Pb katkılı piezoelektrik malzemelerin yerini alabilecek özellik ve performansı sağlayan alternatif kurşunsuz, doğa ve çevre dostu piezoseramik kristalin tozlar üretilerek polimer malzemelere katkı olarak kullanıma uygun malzeme geliştirme sürecine katkı yapmak hedeflenmektedir. Çalışmanın sonraki adımı olarak üretilen piezoseramik tozların, katkı (dolgu) olarak PVDF polimerinde kullanılarak elektrodeğirme ile fiber oluşumu gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Araştırma kapsamında elde edilecek olumlu sonuçlar mikroelektronik endüstrisinin en yenilikçi ürünleri olan minyatür sistemlerin enerji gereksinimi için küçük ölçekli bir enerji kaynağı olarak piezoelektrik malzemelerin ve havacılıktan biyomedikal uygulamalara kadar

önemi artarak devam eden piezoelektrik polimerlerin üretiminde borun özellikleri geliştirici işlevselliğinin daha iyi anlaşılmasına katkı sağlama potansiyeline sahiptir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

BNT ile ilgili yapılan çalışmalarda mineralleştiricinin konsantrasyonu, BNT nanopartiküllerinin yapısının ve morfolojisinin kontrolünde baskın rol oynamıştır. BNT nanoliflerinin büyümesi için en uygun mineralleştirici konsantrasyonunun NaOH=12 M olduğu bulunmuştur [14]. Ayrıca, 48 saatlik hidrotermal süre ve 200°C sıcaklık, saf perovskit fazlı BNT nanoliflerinin üretimini gerçekleştirmek için optimize edilmiş koşullar olarak kabul edilmiştir [15]. Bu çalışmada da hidrotermal reaksiyon için sıcaklık 200°C ve süre 48 saat olarak belirlenmiştir ve 0,94(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0,06BaTiO₃ tozların üretimi katkısız BNT-6BT ve %1 mol Bor (B⁺³) katkısı ile BNT-6BT+ %1 mol B⁺³ olarak gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında sodyum kaynağı olarak kullanılan NaOH konsantrasyonu 12 M olarak, diğer bileşenler için ise tuzlar, hidroksitler ve oksitler kullanılmıştır. Sonrasında üretilen tozlar ağırlıkça %10 oranında PVDF polimerine katkılandırılmıştır.

Hidrotermal yöntemde molce %1 B⁺³ katkılı BNT-6BT seramik tozlarının sentezinde başlangıç tozları olarak literatürde de uygun olduğu rapor edilen [16] BiCl₃ (%98, Abcr, Almanya), NaOH (%97 AFG Bioscience, ABD), BaOH (%95, Abcr, Almanya), TiO₂ (%99,7, TCI, Belçika) ve B₂O₃ (%99,98, Alfa Aesar, ABD) kullanılmıştır. Katkı oranının molce %1 olarak seçilmesinde, daha önce ticari B₂O₃ kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada en üstün piezoelektrik özelliklerin %1 mol B⁺³ ilavesiyle elde edilmesi belirleyici olmuştur [8]. Yüksek saflıktaki başlangıç hammaddeleri stokiyometriye uygun olarak tartılıp, önceden hazırlanan 12 M NaOH çözeltisine ilave edilmiştir. Hazırlanan NaOH çözeltisine stokiyometrik olarak 0,1 M B₂O₃, 1 M BiCl₃, 0,1 M Ba(OH)₂ ve 0,2 M TiO₂ tozu ilave edilmiştir. Hidrotermal reaktör 100 ml olduğu için çözelti 12 M NaOH konsantrasyonu için 80 ml hazırlanmıştır ve Tablo 1'de toz üretim reçeteleri verilmiştir.

Çözelti 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra hidrotermal reaktöre alınmıştır. Reaktör döner mekanizmaya

sahip etüve bağlandıktan sonra 200°C'de 48 saat süreyle reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Etüv oda sıcaklığına geldikten sonra çözelti kantitatif filtre kağıtlarıyla (mavi band-çok yavaş) filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. NaOH çözeltisinin tamamen uzaklaşmasını sağlamak amacıyla filtrelenen tozlar manyetik karıştırıcıda saf su ile üç sefer yıkanıp, her yıkamanın ardından tekrar filtre edilmiştir.

Sadece PVDF ile yapılan çalışmalarda konsantrasyonunun %15'in altına düşmesi; aynı şekilde 15 kV uygulanarak ve optimal koşullar kullanılarak kusurlu, yani boncuklu yapıya sahip nano lifler elde edildiği literatürde rapor edilmiştir. Eğirme voltajı 20 kV'a çıkartıldığında boncuklu yapıda azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere düşük voltajın, uygun gerdirme kuvvetlerine izin vermediği görülmektedir [17]. Bu bulgular doğrultusunda elektroegirme sürecinde 10, 15 ve 20 kV farklı eğirme voltajları ve akış hızı 0,5 ve 1 ml/sa olarak belirlenmiştir. Elektroegirme işlemi öncesi hazırlanan çözeltilerde polimer konsantrasyonu ve katkı oranı sabit tutulmuş olup, 70/30 DMF/aseton solvent oranı kullanılmış ve başlangıç polimeri (PVDF) konsantrasyonu ağırlıkça %15 olarak belirlenmiştir.

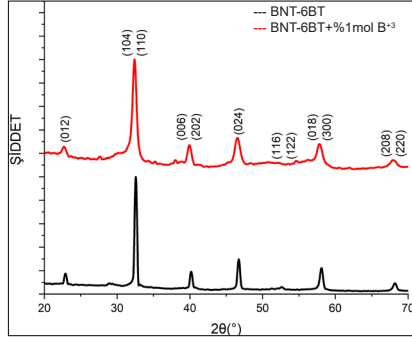
Oda sıcaklığında kurutulan tozlara sonrasında X-ışını kırınımı (XRD) analizi (D8 Advance model, CuKα λ=1.5406 Å, Bruker, ABD) yapılarak istenilen kristal fazların oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Hazırlanan NaOH çözeltisiyle elde edilen toz parçacıklarına ve elektroegirme sonucu oluşan fiber yapılar mikroyapı görüntülemesi ve yarı kantitatif elementel analizleri Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile birleştirilmiş Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDX; LEO 1430VP, Zeiss, Almanya) tekniği ile 10 veya 20 KX büyütmelemlerde gerçekleştirilmiştir. Sonrasında PVDF polimerinde piezoelektrik özellik gösteren β fazının yüzde miktarının hesaplanabilmesi için fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR; L1600401, Perkin Elmer, ABD) analizi yapılmış ve sonuçlar literatür ışığında değerlendirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Şekil 1'de, 12 M NaOH çözeltisiyle hazırlanan BNT-6BT ve BNT-6BT+ %1 mol B⁺³ piezoseramik tozlarının 2θ=20-70° aralığındaki XRD sonuçları verilmiştir. Katkısız ve B⁺³ katkılı tozlara ait XRD desenleri incelendiğinde, %1 mol oranında B⁺³ katkılı örneklerde

Tablo 1. Hidrotermal yöntem ve 12 M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-BT+ %1 mol B⁺³ toz reçetesi (Recipe of BNT-6BT+1 mol % B³⁺ powders synthesized via hydrothermal method with 12M NaOH solution)

Hammadde	Kompozisyon	Molarite	Molekül Ağırlığı (g/mol)	100 ml	80 ml Nihai Ağırlık (g)
BiCl ₃	0,94	0,1	315,34	2,9642	2,37136
NaOH	0,94	12	39,997	47,9964	38,3971
TiO ₂	1	0,2	79,866	1,5973	1,27784
Ba(OH) ₂	0,06	0,1	171,344	0,1028	0,08224
B ₂ O ₃	0,005	0,1	69,62	0,0035	0,00280



Şekil 1. Hidrotermal yöntem ile 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT ve BNT-6BT+%1 mol B³⁺ tozlarının XRD spektrumları (XRD spectra of BNT-6BT and BNT-6BT+1 mol % B³⁺ powders synthesized via hydrothermal method with 12M NaOH solution)

düşük şiddetli farklı bazı pikler gözlenmekle birlikte tüm örneklerde majör piklerin perovskit kristal yapısı (PDF 01-074-9531) ile uyumlu olduğu görülmüştür. Sonuç olarak gerek katkısız gerekse B³⁺ katkılı örnekler için XRD desenleri belirgin olarak tek perovskit BNT-BT faz yapısının oluştuğunu göstermektedir.

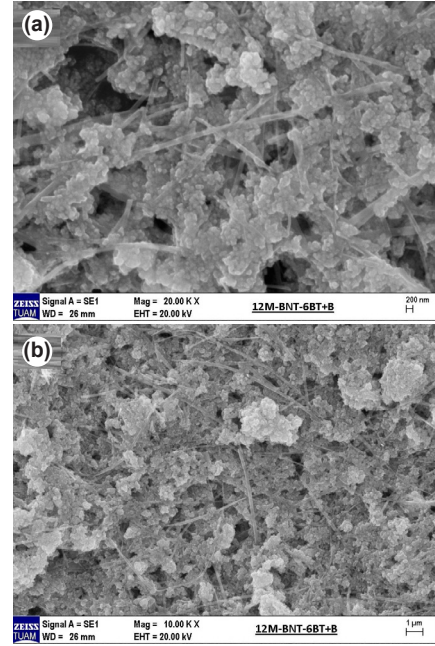
Belirgin olarak ikincil bir faz tespit edilmemiştir, bu da B³⁺'ün homojen bir katı çözelti oluşturmak üzere BNT-BT perovskit kristal kafesine yayıldığını gösterir. Kristal kafesi oluşturan Ba²⁺, Na⁺, Bi³⁺, Ti⁴⁺ ve B³⁺ katyonlarının iyonik yarıçapları sırasıyla 0,160, 0,139, 0,128, 0,061 ve 0,020 nm'dir. Hume-Rothery kurallarına göre son derece küçük iyonik yarıçapı nedeniyle, B³⁺ iyonunun BNT-6BT perovskit kafesinde ara yerlere yerleşmesi beklenmektedir [8]. Bu durum literatür verileriyle de uyumludur [18].

Hidrotermal yöntem ile üretimleri gerçekleştirilen, piezoelektrik toz parçacıklarına ve elektroçizme sonucu oluşan fiber yapıların karakterizasyonu için gerçekleştirilen SEM-EDX analizlerinden sağlanan morfoloji ve yarı kantitatif elementel bileşimlere ilişkin veriler değerlendirilmiştir. Şekil 2'de, 12 M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-6BT+%1 mol B³⁺ tozunun SEM görüntüleri; Şekil 3'te ise aynı toza ait EDX analiz sonuçları yer almaktadır.

Şekil 4'te, 12 M NaOH çözeltisiyle üretilmiş BNT-6BT tozlarının sırasıyla SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları verilmiştir.

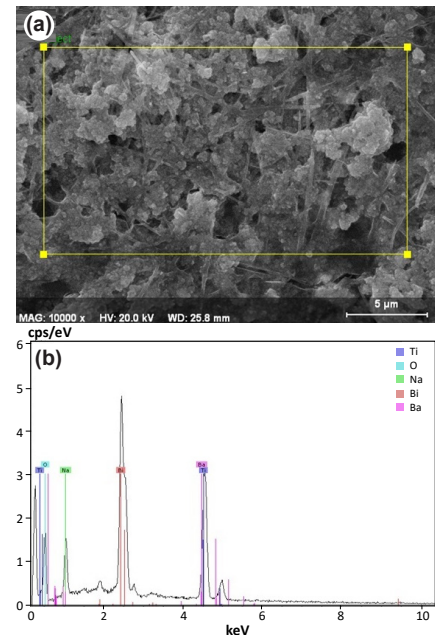
Şekil 2 ve 4'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde gözlemlenen fiber, plakacık ve kübik yapı oluşumlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [15]. Tozlarda meydana gelen aglomerasyon normal kabul edilir ve katkı olarak kullanıldığında çözelti içerisinde dağıldığı, bu aglomerasyonun ortadan kalktığı görülmüştür. Şekil 3 ve 4'te verilen EDX analiz sonuçlarında başlangıç hammaddeleri olarak kullanılan tozların elementel olarak varlığı tespit edilmiştir.

PVDF ile hazırlanan ve elektroçizme yöntemi kullanılarak bakır (Cu) hedef üzerine toplanan

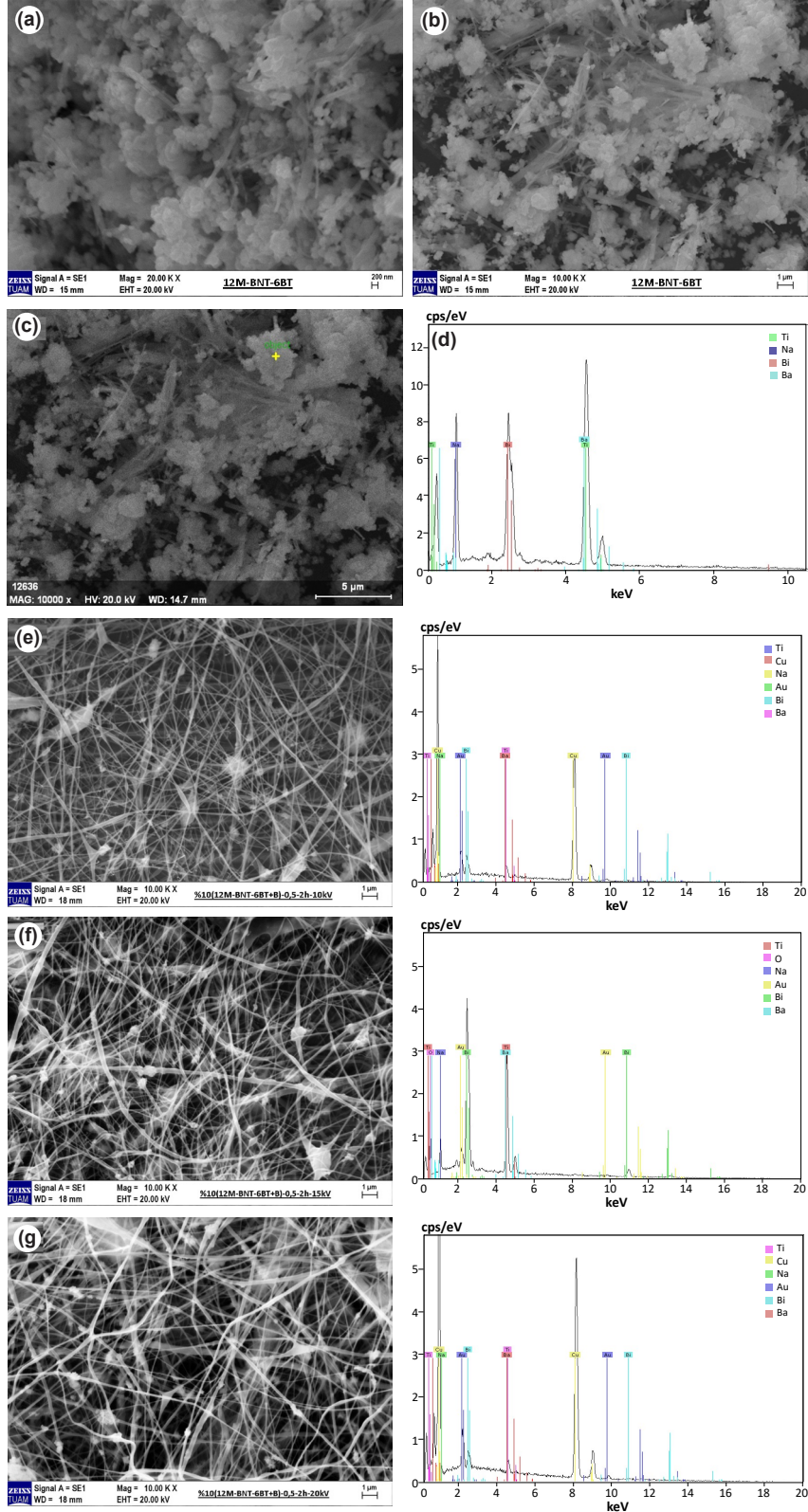


Şekil 2. 20.000X (a) ve 10.000X (b) 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT+ %1 mol B³⁺ tozunun SEM görüntüleri (Ölçek çubukları a) 200 nm, b) 1 µm). (20,000X (a) and 10,000X (b) SEM images of BNT-6BT+1 mol % B³⁺ powders synthesized via hydrothermal method with 12M NaOH solution (Scale bars a) 200 nm, b) 1 µm)

nanolifler, altın (Au) ile kaplanmıştır ve SEM-EDX analiz sonuçları Şekil 4, 5, 6 ve 7'de verilmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında oluşan boncuklu yapının var olabileceği anlaşılmaktadır [19]. Ayrıca oluşan liflerin kalınlığı üretilen örneklerle uyumludur. Bu veriler



Şekil 3. 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT+ %1 mol B³⁺ tozunun a) 10.000X SEM görüntüsü (Ölçek çubuğu: 5 µm) ve b) EDX spektrumu. (a) 10.000X SEM image (Scale bar: 5 µm) and b) EDX spectrum of BNT-6BT+1 mol % B³⁺ powders synthesized via hydrothermal method with 12M NaOH solution)

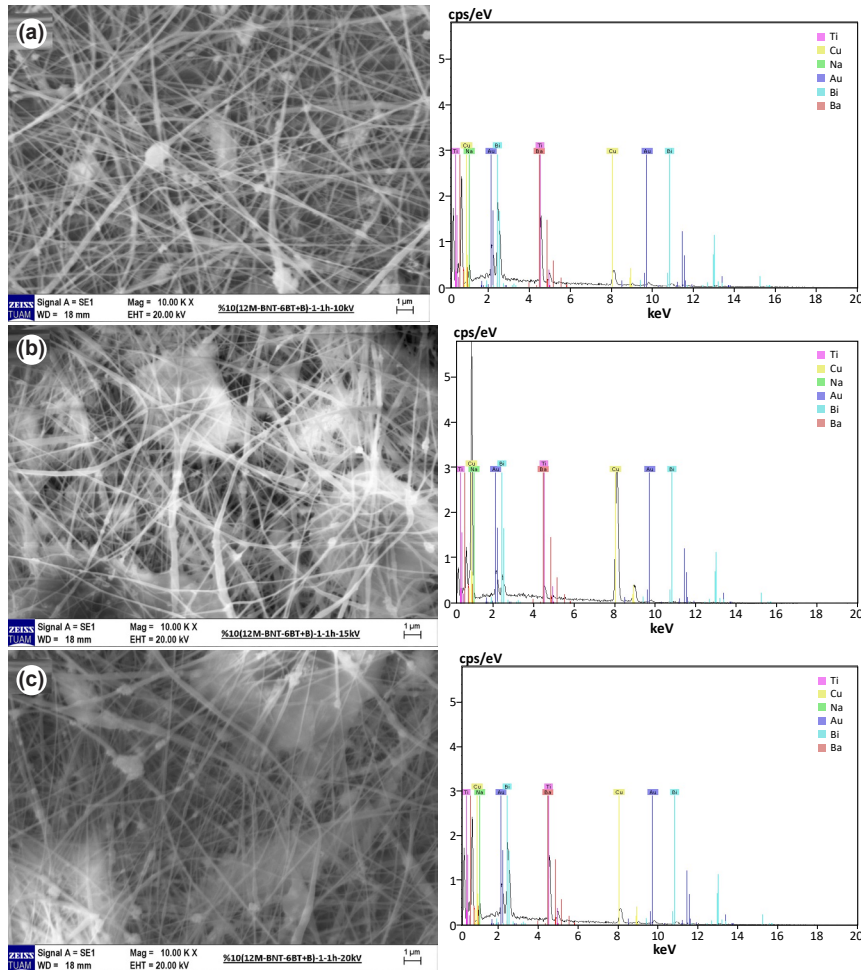


Şekil 4. 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT tozunun a) 20.000X (Ölçek çubuğu: 5 μ m) ve b) 10.000X (Ölçek çubuğu: 10 μ m) SEM spektrumu. 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT tozunun c) 10.000X SEM görüntüsü (Ölçek çubuğu: 5 μ m) ve d) EDX spektrumu. 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT+ %1 mol B³⁺ tozunun, 70/30 DMF/aseton-%15 PVDF çözeltisine %10 katkıyla e)10 kV f)15 kV g)20 kV ile 0,5 ml/sa akış hızında üretilen SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Ölçek çubuğu: 1 μ m). (a) 20.000X (Scale bar: 5 μ m) and b) 10.000X (Scale bar: 10 μ m) SEM spectrum of BNT-6BT powders synthesized via hydrothermal method with 12M NaOH solution. c) 10.000X SEM image (Scale bar: 5 μ m) and d) EDX spectrum of BNT-6BT+1 mol % B³⁺ powders synthesized via hydrothermal method with 12M NaOH solution. SEM images and EDX spectra of 10% BNT-6BT+1 mol % B³⁺ powders fabricated with 12M NaOH solution, with 10% addition to 70/30 DMF/acetone-15% PVDF solution, produced with e)10 kV f)15 kV g)20 kV at a flow rate of 0.5 ml/h SEM images and EDX spectra (Scale bar: 1 μ m)

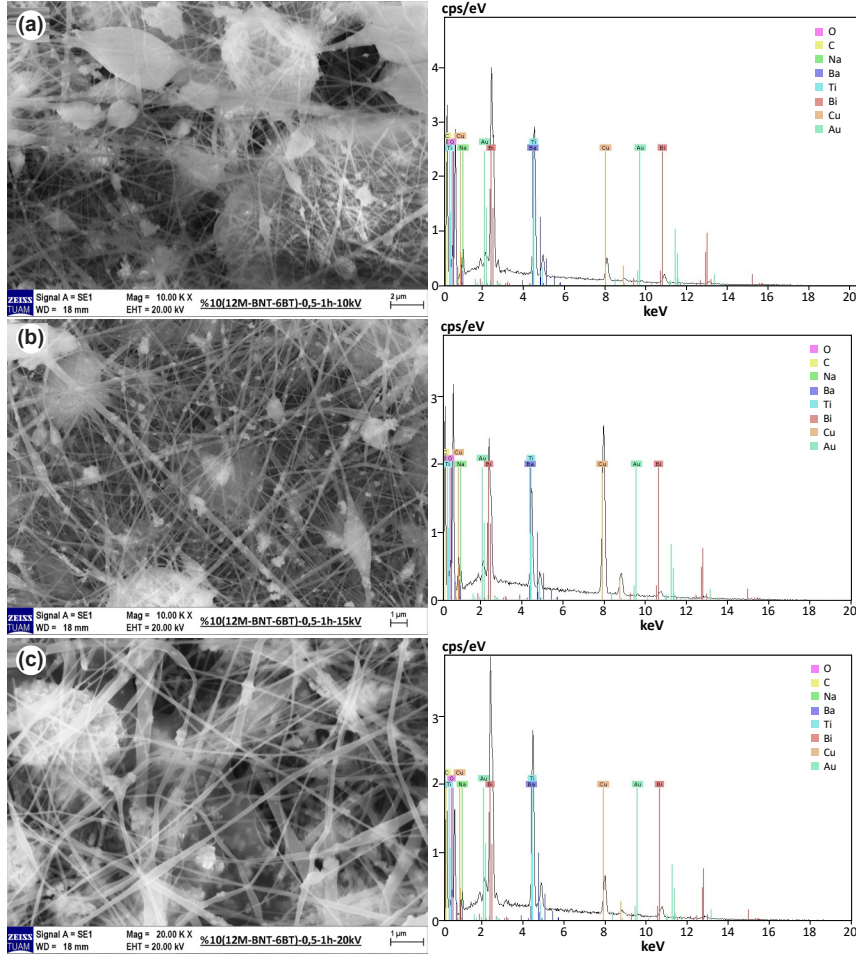
ışığında katkılanan BNT-BT ve BNT-BT+%1 mol B³⁺ piezoelektrik seramik tozunun, oluşan fiber kalınlığında olumsuz bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır.

Şekil 4 ve 5 incelendiğinde 0,5 ml akış hızının 0,1 ml akış hızına göre, bu kompozisyon için nispeten daha ince fiber oluşumuna katkıda bulunduğu gözlemlendi. Ayrıca voltajın artmasıyla birlikte fiber ortalama çapının arttığı görüldü. Benzer durum Şekil 6 ve 7 incelendiğinde de geçerlidir. FT-IR analizi sonucunda β fazındaki artış gözlemlenmesi, piezoelektrik özelliklerin arttığı yönünde yorumlanmaktadır [17]. Piezoelektrik β fazının tayini bu açıdan önemlidir. PVDF polimer malzemelerde piezoelektrik özellik gösteren faz β fazıdır. PVDF; yapısı ile doğal olarak ilişkili olan piezo, piroelektrik özelliklerinden dolayı yaygın şekilde incelenmiş, yarı kristalin bir polimerdir. İçlerinde α ve β fazlarının en yaygın fazlar olduğu 5 farklı kristal yapı (α , β , γ , δ ve ϵ) rapor edilmiştir. PVDF birincil olarak α fazından oluşmaktadır ve bu faz termal olarak kararlı olup, moleküler dipollerin antiparalel olduğu TGTG' (T-trans, G-gauche+, G'-gauche) dihedral yapı gösterir, bu da non-polar kristal yapı ile

sonuçlanır. β fazı, polar C-F ve C-H bağlarının karbon omurgasına dikey bir dipol momentine sahip olduğu TTTT yapısı gösterir. Ek olarak, tüm zincirler dipollerle paralel doğrultuda yönelmektedir, bu nedenle β fazı diğer fazlar arasında en yüksek kendiliğinden polarizasyona sahip olan fazdır. Ortam sıcaklığı ve basıncı altında kinetik olarak kararlı olan β fazı, üstün piezo ve piroelektrik özellikler gösteren ve dolayısıyla piezoelektrik kumaşların tasarımı için en ilgi çekici fazdır [20]. Bu nedenle numunelere FT-IR analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. PVDF'nin üç ana α , β ve γ polimorfu için FT-IR absorpsiyon zirveleri üç ana kategoriye ayrılabilir. Bunlar; her üç fazda da ortaya çıkan ortak pikler, üç aşamadan yalnızca birinde görünen özel zirveler ve iki farklı fazdan gelebilecek çift zirveler. Genel olarak, spektrum 881, 1071, 1176 ve 1401 cm⁻¹ civarında yüksek yoğunluk daha önce bazı makalelerde kristal fazları karakterize etmek için kullanılmıştır. Bununla birlikte, 876-885, 1067-1075, 1171-1182 ve 1398-1404 cm⁻¹ aralığındaki pikler, α , β ve γ fazlarının örneklerinde veya diğer karışık sistemlerde benzer özelliklere sahiptir. Başka bir deyişle, bunlar her üç fazda da ortaya çıkan ortak



Şekil 5. 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT+ %1 mol B³⁺ tozunun, 70/30 DMF/aseton-%15 PVDF çözeltisine %10 katkıyla a)10 kV b)15 kV c)20 kV ile 1 ml/sa akış hızında üretilen SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Ölçek çubuğu: 1µm). (SEM images and EDX spectra of 10% BNT-6BT+1 mol % B³⁺ powders fabricated with 12M NaOH solution, with 10% addition to 70/30 DMF/acetone-15% PVDF solution, produced with a)10 kV b)15 kV c)20 kV at a flow rate of 1 ml/h SEM images and EDX spectra (Scale bar: 1µm)



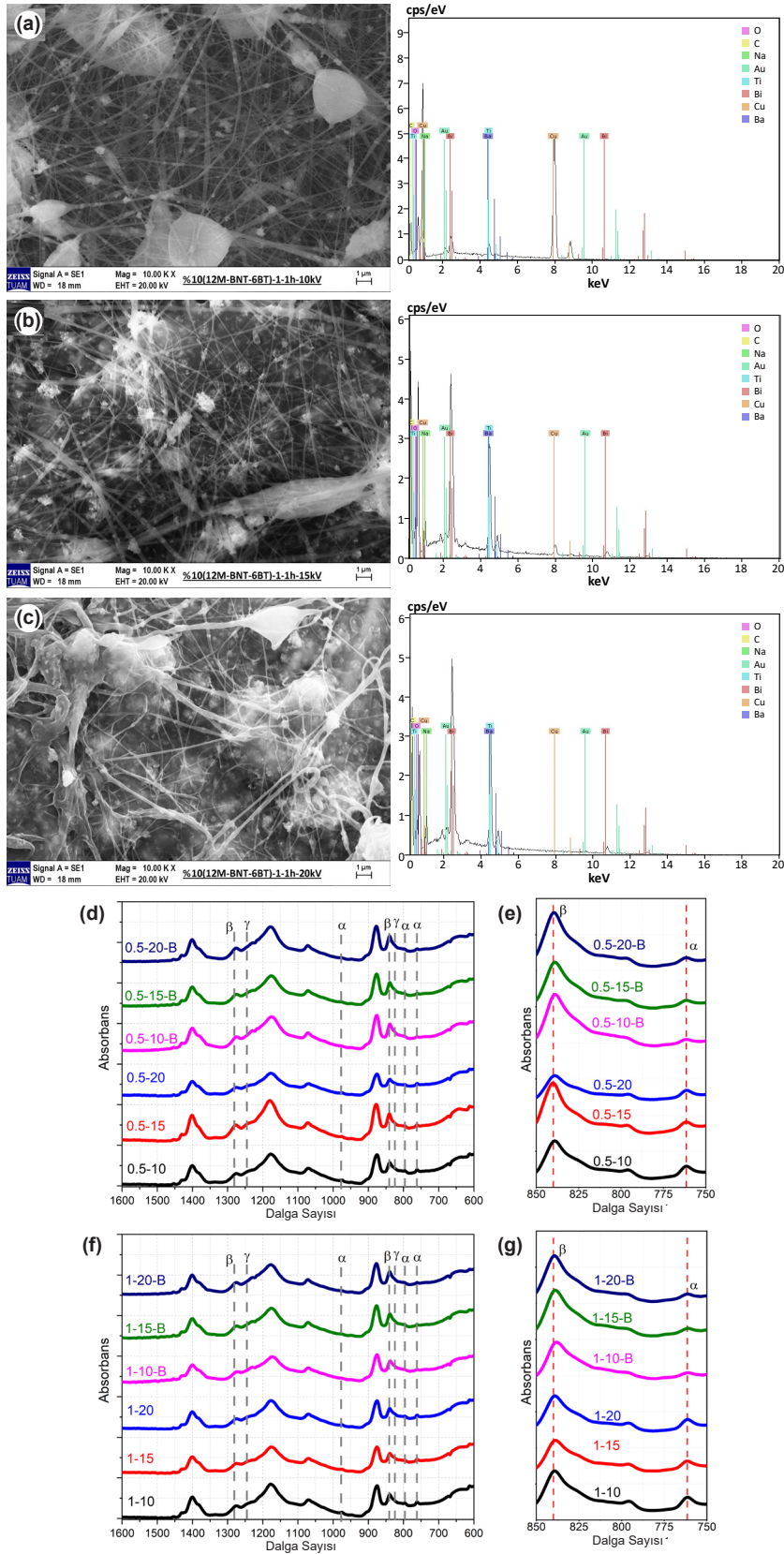
Şekil 6. 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT tozunun, 70/30 DMF/aseton-%15 PVDF çözeltisine %10 katkıyla a)10 kV b)15 kV c)20 kV ile 0,5 ml/sa akış hızında üretilen SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Ölçek çubuğu: a)2μm, b, c) 1μm). (SEM images and EDX spectra of 10% BNT-6BT powders fabricated with 12M NaOH solution, with 10% addition to 70/30 DMF/acetone-15% PVDF solution, produced with a)10 kV b)15 kV c)20 kV at a flow rate of 0.5 ml/h SEM images and EDX spectra (Scale bar: a) 2μm, b, c) 1μm)

zirvelerdir. Özel tepe noktaları, karşılık gelen kristal fazları tanımlamak için kullanılabilirken, ikili tepe noktaları, küçük dalga sayısı kaymaları (tipik olarak 2 cm^{-1} içinde) veya deneysel koşullara bağlı olarak gerçekten farklı fazlar için deneysel belirsizliğin sonuçları olabilir. Spesifik olarak, α fazı için özel tepe noktaları (α fazının karakteristik bantları) 410, 489, 532, 614, 763, 795, 854, 975, 1149, 1209, 1383 ve 1423 cm^{-1} civarındadır; β fazı için özel tepe noktaları 445, 473 ve 1275 cm^{-1} civarındadır ve γ fazı için özel tepe noktaları 431, 482, 811 ve 1234 cm^{-1} civarındadır. Buna karşılık, zirveler $837\text{-}841$ ve $508\text{-}512 \text{ cm}^{-1}$ aralığı, birçok farklı numunede görülebilmese rağmen, β ve γ fazı için absorpsiyonlar, α fazınınkinden çok daha güçlüdür. Bu nedenle bu iki tepe noktası (840^* ve 510^* cm^{-1}) elektroaktif β ve/veya γ fazlarını karakterize etmek için kullanılabilir. β ve γ fazları $1428\text{-}1432 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çok yakın pikler gösterse de, çeşitli sonuçlar sırasıyla 1431 ve 1429 cm^{-1} 'deki piklerin β ve γ fazlarının karakteristik bantları olarak kullanılabileceğini desteklemektedir. Daha önce bazı yazarlar tarafından β fazına atanan 600 cm^{-1} bandı, PVDF' i karakterize etmek için kullanılmamalıdır,

çünkü bu bant, 613 cm^{-1} 'deki diğer yoğun tepe noktası nedeniyle, α fazı olanlar da dâhil olmak üzere birçok numunede yaygın olarak görülür. Sadece yüksek sıcaklıkta kristalleşme γ -fazında, 776 ve 833 cm^{-1} bantlarının diğer γ -fazı hâkimiyet örneklerinde oldukça nadiren gözlemlendiği belirtilmektedir. Üç fazın miktarları herhangi bir yüzdede olabileceğinden, bu fazları izlemek için evrensel ama basit bir prosedür oluşturmak bu nedenle çok önemlidir. 763 ve/veya 614 , 1275 ve 1234 cm^{-1} 'deki bantların sırasıyla α , β ve γ fazlarını ayırt etmek ve tanımlamak için tutarlı bir şekilde kullanılabilir [21].

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

$$F_{EA} = \frac{I_{EA}}{\left(\frac{K_{840^*}}{K_{763}}\right) I_{763} + I_{EA}} \times 100 \quad (1)$$



Şekil 7. 12M NaOH çözeltisi ile üretilen BNT-6BT tozunun, 70/30 DMF/aseton-%15 PVDF çözeltisine %10 katkıyla a)10 kV b)15 kV c)20 kV ile 1 ml/sa akış hızında üretilen SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Ölçek çubuğu: 1µm). 12M NaOH çözeltisi ile sentezlenen BNT-6BT+ %1 mol B³⁺ ve BNT-6BT tozu kullanılarak ve 10, 15 ve 20 kV eğirme voltajı uygulanarak d) ve e) 0,5, f) ve g)1 ml akış hızında çekilen fiber yapının FT-IR analiz sonuçları (SEM images and EDX spectra of 10% BNT-6BT powders fabricated with 12M NaOH solution, with 10% addition to 70/30 DMF/acetone-15% PVDF solution, produced with a)10 kV b)15 kV c)20 kV at a flow rate of 1 ml/h SEM images and EDX spectra (Scale bar: 1µm). FT-IR results of the fiber structure produced with d) and e)0.5 and f) and g)1 ml of flow rates applying 10, 15 and 20 kV of spinning voltages and using BNT-6BT+1 mol % B³⁺ and BNT-6BT powders synthesized with 12M NaOH solution)

Tablo 2. 12M NaOH çözeltisi ile sentezlenen BNT-6BT+ %1 mol B⁺³ ve BNT-6BT tozu kullanılarak ve 10, 15 ve 20 kV eğirme voltajı uygulanarak 0,5 ve 1 ml akış hızında üretilen fiber yapının FT-IR analiz sonuçları (FT-IR results of the fiber structure produced with a)0.5 and b)1 ml of flow rates applying 10, 15 and 20 kV of spinning voltages and using BNT-6BT+1 mol % B⁺³ and BNT-6BT powders synthesized with 12M NaOH solution)

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

Burada, I_{EA} ve I₇₆₃ sırasıyla 840* ve 763 cm⁻¹'deki absorpsiyon değerleridir; K_{840*} ve K_{763*} değerleri sırasıyla 7,7x10⁴ ve 6,1x10⁴ cm² mol⁻¹ olan ilgili dalga sayılarındaki absorpsiyon katsayılarıdır [21].

β Fazının miktarını belirlerken fazlara ait karakteristik pik şiddetleri yukarıdaki Eş. 2 yardımıyla hesaplanmış sonuçlar Tablo 2'de paylaşılmıştır.

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{(1,26)A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100 \quad (2)$$

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, B₂O₃ kaynağı kullanılarak üretilen %1 mol B⁺³ katkılı BNT-6BT piezoseramik tozların 12M NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilen toz üretim işleminin, PVDF piezoelektrik polimerine katkı olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Üretilen tüm piezoseramik tozların perovskit kristal yapı ile uyumlu olduğu XRD desenleri ile doğrulanmıştır. Hidrotermal yöntemin en önemli avantajı morfolojinin kontrol edilebilmesi ve sentezlemenin daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesiyle birlikte enerji sarfiyatının düşmesidir. Bu sonuçlar, ülkemiz zenginliklerinden farklı bor madenlerinin polimer-seramik kompozit yapıdaki piezoelektrik malzemelerde özellikleri iyileştirmek amacıyla kullanılabilir potansiyel bir katkı olarak değerlendirilebilmesi konusunda ışık tutmaktadır. XRD analizleri sonucunda; hidrotermal yöntem ve 12M NaOH çözeltisi ile üretimi gerçekleştirilmiş olan BNT-6BT ve BNT-6BT+ %1 mol B⁺³ piezoelektrik tozlarından alınan X-Işınları Kırınımı (XRD) analizi sonucunda istenen perovskit fazının oluştuğunu ortaya koymaktadır. SEM analizleri sonucunda; eğirme voltajının fiber kalınlığı değişiminde büyük değişimlere neden olmadığı, Eğirme voltajının ferroelektrik özelliklere katkıda bulunabileceği, EDX analizlerinde katkı olarak kullanılan tozun fiber yapısına dahil olduğu anlaşılmıştır. Literatürde verilen PVDF ile üretilmiş fiber yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir. FT-IR analizleri sonucunda; B⁺³ katkısıyla üretilen BNT-6BT PVDF'e katkı olarak kullanıldığında örneklerin tamamında β fazında %1,87 ile %17,90 arasında değişen oranlarda artışa neden olmuştur.

5. Teşekkürler (Acknowledgements)

Bu çalışma, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 21.FEN.BİL.41 numaralı proje ile desteklenmektedir.

6. Yazar Katkısı Beyanı (Author Contribution Statement)

Serhat Tıkız: Deneysel çalışmalar, metodoloji, analizler, kaynaklar, makale yazımı.

Metin Özgül: Kavramsal planlama, metodoloji, analiz sonuçlarının irdelenmesi, makale yazımı ve inceleme, danışmanlık.

Kaynaklar (References)

- [1] Dittmer, R. (2013). *Lead-free piezoceramics: Ergodic and nonergodic relaxor ferro-electrics based on bismuth sodium titanate*. [Doctoral dissertation, Wilmington Darmstadt Technical University]. <https://core.ac.uk/download/pdf/17179686.pdf>
- [2] Genenko, Y. A., Glaum, J., Hoffmann, M. J., & Albe, K. (2015). Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 192(C), 52-82. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.10.003>
- [3] Panda, P. K., & Sahoo, B. (2015). PZT to Lead free piezo ceramics: A review. *Ferroelectrics*, 474(1), 128-143. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.997146>
- [4] Li, Y., Moon, K., & Wong, C. P. (2005). Electronics without lead. *Science*, 308(5727), 1419-1420. <https://doi.org/10.1126/science.1110168>
- [5] Nguyen, T. N., Thong, H. C., Zhu, Z. X., Nie, J. K., Liu, Y. X., Xu, Z., ... & Wang, K. (2021). Hardening effect in lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Materials Research*, 36(5), 996-1014. <https://doi.org/10.1557/s43578-020-00016-1>
- [6] Zidani, J., Alaoui, I. H., Zannen, M., Birks, E., Chchiyai, Z., Majdoub, M., ... & Lahmar, A. (2024). On the lanthanide effect on functional properties of 0.94Na0.5Bi0.5TiO3-0.06BaTiO3 ceramic. *Materials*, 17(8). <https://doi.org/10.3390/ma17081783>
- [7] Salimkhani, H., Fulanović, L., & Frömling, T. (2024). Sinterability of sodium bismuth titanate-based electroceramics at low temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 44(3), 1570-1580. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.10.056>

- [8] Ozgul, M., & Kucuk, A. (2016). B₂O₃ doping in 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, 42(16), 19119-19123. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.073>
- [9] Fang, X. Q., Huang, M. J., Liu, J. X., & Feng, W. J. (2014). Dynamic effective property of piezoelectric composites with coated piezoelectric nano-fibers. *Composites Science and Technology*, 98, 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.04.017>
- [10] Jain, A., Prashanth, K. J., Sharma, A. K., Jain, A., & Rashmi, P. N. (2015). Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. *Polymer Engineering and Science*, 55(7), 1589-1616. <https://doi.org/10.1002/pen.24088>
- [11] Guo, S., Duan, X., Xie, M., Aw, K. C., & Xue, Q. (2020). Composites, fabrication and application of polyvinylidene fluoride for flexible electromechanical devices: A review. *Micromachines*, 11(12), 1-29. <https://doi.org/10.3390/mi11121076>
- [12] Tripathy, A., Maria Joseph Raj, N. P., Kim, S. J., & Ramadoss, A. (2023). Elucidating the piezoelectric, ferroelectric, and dielectric performance of lead-free KNN/PVDF and its copolymer-based flexible composite films. *ACS Applied Electronic Materials*, 5(10), 5422-5431. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00306>
- [13] Kurakula, A., Graham, S. A., Manchi, P., Paranjape, M. V., & Yu, J. S. (2024). Enhanced energy harvesting ability of bismuth sodium titanate/polyvinylidene fluoride composite film-based piezoelectric nanogenerators for mechanical energy scavenging and safety-walker applications. *Materials Today Sustainability*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100616>
- [14] Ghasemian, M. B., Rawal, A., Wang, F., Chu, D., & Wang, D. (2017). Lattice evolution and enhanced piezoelectric properties of hydrothermally synthesised 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃ nanofibers. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(42), 10976-10984. <https://doi.org/10.1039/c7tc03812g>
- [15] Lu, R., Yuan, J., Shi, H., Li, B., Wang, W., Wang, D., & Cao, M. (2013). Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of lead-free bismuth sodium titanate nanostructures via the hydrothermal route. *CrystEngComm*, 15(19), 3984-3991. <https://doi.org/10.1039/c3ce40139a>
- [16] Ghasemian, M. B., Lin, Q., Adabifiroozjaei, E., Wang, F., Chu, D., & Wang, D. (2017). Morphology control and large piezoresponse of hydrothermally synthesized lead-free piezoelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ nanofibres. *RSC Advances*, 7(25), 15020-15026. <https://doi.org/10.1039/c7ra01293d>
- [17] Cozza, E. S., Monticelli, O., Marsano, E., & Cebe, P. (2013). On the electrospinning of PVDF: Influence of the experimental conditions on the nanofiber properties. *Polymer International*, 62(1), 41-48. <https://doi.org/10.1002/pi.4314>
- [18] Qi, J. Q., Chen, W. P., Wang, Y., Chan, H. L. W., & Li, L. T. (2004). Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by B₂O₃ vapor. *Journal of Applied Physics*, 96(11), 6937-6939. <https://doi.org/10.1063/1.1814167>
- [19] Haghi, A. K., & Akbari, M. (2007). Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 204(6), 1830-1834. <https://doi.org/10.1002/pssa.200675301>
- [20] Soin, N., Shah, T. H., Anand, S. C., Geng, J., Pornwannachai, W., Mandal, P., ... & Siores, E. (2014). Novel "3-D spacer" all fibre piezoelectric textiles for energy harvesting applications. *Energy and Environmental Science*, 7(5), 1670-1679. <https://doi.org/10.1039/c3ee43987a>
- [21] Cai, X., Lei, T., Sun, D., & Lin, L. (2017). A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances*, 7(25), 15382-15389. <https://doi.org/10.1039/c7ra01267e>