

Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Elektro Eğirme Yöntemiyle ZnO Nanofiberlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Deniz Kadir TAKCI ^{a,*}

^a Tibbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Kilis, TÜRKİYE * Sorumlu yazarın e-posta adresi: deniztakci@kilis.edu.tr DOI: 10.29130/dubited.1158475

<u>Öz</u>

Bu çalışmada 1D ZnO nanofiberleri, çinko asetat ve polivinil alkol (PVA) öncü çözeltisinden elektro eğirme tekniği kullanılarak sentezlenmiş ve ardından atmosfer ortamında 400°C'de 2 saat kalsinasyon yapılmıştır. Elektron mikroskop analizleri (SEM) tavlama sonrasında nanofiber yapıların pürüzlü yüzeyini, EDX analizleri ise Zn: O atomik oranın 1:1 olduğunu ve safsızlığını göstermiştir. XRD karakterizasyonu polikristalin yapıyı ortaya koymuş ve RAMAN spektrumu optik fonon modlara işaret etmiştir. FTIR ile ZnO fonksiyonel grup analizleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektro eğirme yöntemi, Nanofiber, PVA, ZnO

Fabrication and Characterization of ZnO nanofibers by Electrospinning Technique

ABSTRACT

In this study, 1D ZnO nanofibers were synthesized from zinc acetate and polyvinyl alcohol (PVA) precursor solution using electrospinning technique, and then calcined in air environment at 400°C for 2 hours. Electron microscope analyzes (SEM) showed the rough surface of the nanofiber structures after annealing, and EDX analyzes demonstrated that the Zn:O atomic ratio was 1:1 and impurity. XRD characterization revealed the polycrystalline structure and the RAMAN spectrum indicated optical phonon modes. ZnO functional group analyzes were determined by FTIR.

Keywords: Electrospinning technique, Nanofiber, PVA, ZnO

<u>I. GİRİŞ</u>

Toksik olmayan çinko oksit (ZnO) oda sıcaklığında yaklaşık 3.37 eV geniş bant aralığına sahip bir II-IV yarıiletken materyaldir [1]-[2]. İyi elektriksel, optiksel ve piezoelektriksel davranışları gibi eşsiz ve ilgi çekici özelliklerinden dolayı ümit vaat eden materyallerden biridir [1]. Direkt bant aralığı, yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV), iyi dirençlilik (10^{-3} - $10^5 \Omega$ cm aralığında) sergileyen, fotoaktif, mükemmel termal ve kimyasal stabilite gibi eşsiz özellikleri ile farklı formlar içerisindeki bir vürtzit kristal yapıda n-tipi yarıiletkendir [3]-[6]. Son yıllarda, ultra yüksek yüzey/hacim oranı ve kuantum sınırlama etkisinden dolayı nanoteller, nanoşeritler, nanofiberler ve nanorodlar gibi tek boyutlu (1D) nanoyapıların geliştirilmesine olan ilgi giderek artmaktadır. Yakın UV emisyonu ve geçirgen iletkenlik gösteren 1D ZnO, fotokatalikteki ve termoelektrisitede ki dikkate değer performansı nedeniyle en umut verici fonksiyonel oksit nanoyapılarından biridir [7]-[8].

Işık yayan diyotlar, fotodedektörler, optoelektronik aygıtlar, varistörler, gaz sensörleri, süperkapasitör elektrotlar ve güneş pilleri gibi ileri teknoloji uygulamaları için yukarıda bahsedilen yüksek potansiyellerinden dolayı 1D ZnO nanoyapılarının sentezi önem kazanmıştır [8]-[9]. Bu bükülebilir ve düğümlenebilir özellikteki esnek ZnO nanomateryalleri giyilebilir aygıtlar için mükemmel bir aday olmasının yanı sıra metallerin adsorbsiyonu, antimikrobiyal ajan, UV ışıması altında çeşitli organik kirleticilerin giderilmesi ve bellek cihazları gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir [10]-[12]. ZnO nanoyapılarının radyasyon kalkan materyali ve tekstil endüstrisinde UV korumalı giysiler üzerinde de potansiyel uygulamaları mevcuttur [13]. Son çalışmalarda, oda sıcaklığında ferro-manyetik özellik gösterdiği de belirtilmiştir [14].

1D ZnO nanomateryallerinin sentezlenmesinde örnek şablon destekli, buhar-sıvı-katı, elektrokimyasal proses, sol-jel proses, püskürtme, hidrotermal ve elektro eğirme teknikleri gibi çok sayıda metot kullanılmaktadır [4], [15]-[16]. Bu metotlar arasında elektro eğirme organik ve inorganik nanofiberlerin üretimi için oldukça basit, ucuz ve etkili bit tekniktir [17].

Elektro eğirme, son on yılı aşkın süredir elektrostatik fiber üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte, viskoz polimerik veya metal/polimerik çözeltilere bir elektrik alanı uygulanır ve ardından elektro eğirme çözeltisinin bir iğneden hedefe püskürtülmesi sağlanır [13], [15]. Sonuç olarak, hedef üzerinde toplanan fiberler, polikristal oksit nanofiberler elde etmek için kalsine edilir [15]. Bu yöntemle elde edilmiş nanofiberler: (i) son derece yüksek bir yüzey/hacim oranı, (ii) ayarlanabilir gözeneklilik, (iii) çok çeşitli boyut ve şekillere uyum sağlamak için işlenebilirlik; ve (iv) nanofiberler bileşimini kontrol etme yeteneği gibi çeşitli avantajlara sahiptir [13]. Çoğu araştırmacı, polivinil alkol (PVA), polivinil pirolidon (PVP) veya polivinil asetat (PVAc) ile karıştırılmış ZnO öncü çözeltilerinden elde edilen elektro eğirme ZnO nanofiberlerini rapor etmiştir [6].

Bu çalışmada, çinko asetat ve öncü olarak polivinil alkol (PVA) kullanılarak elektro eğirme tekniği ve kalsinasyon prosesinin basit bir kombinasyon yaklaşımı ile ZnO nanofiberlerin başarılı bir şekilde sentezlenmesi amaçlanmıştır. Üretilen ZnO nanfiberlerinin morfolojileri ve mikronanoyapıları X-Işını kırınımı (XRD), Alan yayılımlı taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi ve Raman spektroskopisi ile incelenmiştir.

II. MATERYAL ve YÖNTEM

A. ZnO NANOFİBERLERİNİN SENTEZİ

Elektro eğirme öncü solüsyonu 1.5 g PVA (Sigma, Aldrich) ve 0.9 g çinko asetat dihidrat (AFG Biosiecnce) manyetik karıştırıcıda 3 saat 70°C'de 400 rpm'de 10 mL N,N-Dimetilformamid (DMF) (Chemsolute)'de çözülerek hazırlanmıştır. Bu aşamada elektro eğirme için uygun viskozitede solüsyon elde edilmiştir. Şekil 1'de gösterilen FYTRONIX ELECKROSPUN SYSTEM ESP9712 elektro

eğirme sistemi kullanılarak öncü solüsyon 10 mL plastik şırıngaya doldurulmuş ve 21G (723 µm) paslanmaz çelik iğneye aktarılmıştır. Solüsyonun akış hızı 500 µL/s olacak şekilde sabitlenmiştir. İğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe 8 cm olarak ayarlanmıştır. Yüksek voltaj kaynağının pozitif elektrotu iğnenin ucuna bağlanarak, voltaj 25 kV'ye ayarlanmıştır. Topraklanmış toplayıcı üzerine yerleştirilen 1x1 cm²'lik camlar üzerine ZnO nanaofiber kompozitler sentezlenmiştir. Nanofiber yapılar 400°C'de 2 saat kalsine edilerek organik kirlilikler uzaklaştırılmıştır.



Şekil 1. Elektro eğirme sistemi (FYTRONIX ELECKROSPUN SYSTEM ESP9712).

B. ZnO NANOFİBERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

ZnO nanofiberlerinin safsızlıkları, faz karakteristikleri ve yapısal özellikleri XRD tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Bu analiz CuK α radyasyonlu (λ =1.54059 Å) Panalytical Empyrean XRD difraktometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri 10° ila 90° arasında yapılmıştır.

Hazırlanan ZnO nanofiberlerinin yüzey morfolojisinin incelemesi, taramalı elektron mikroskobu (20 kV voltajında FEI Quanta FEG 650) kullanılarak yürütülmüştür. Nanoyapıların kimyasal kompozisyonu (ağırlık ve atom yüzdeleri) EDAX ile belirlenmiştir.

Sentezlenen ZnO nanofiberlerin fazı, kristal kalitesi ve kusurları, tahribatsız bir karakterizasyon yöntemi olan Raman spektrumları ile incelenmiştir. Raman ölçümleri, 532 nm lazerli (güç %10) Via Qontor Renishaw spektrometresi kullanılarak tamamlanmıştır.

ZnO nanoyapılarının kimyasal yapı ve fonksiyonel grup analizleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Jasco FT/IR-6700) ile çalışılmıştır. Ölçümler 400-4000 cm⁻¹ aralığında yapılmıştır.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

XRD ölçüm sonucu elde edilen tüm pikler ZnO nanofiberlerinin hekzagonal kristal sisteminde vürtzit yapıda ve *P63mc* uzay grubunda (PANICSD-98-009-4004 card (*a=b* 3.247 Å; *c=*5.203 Å)) olduğu görülmüştür. Şekil 2'de gösterildiği gibi, XRD sonuçlarındaki dar ve keskin pikler, sentezlenen ZnO

nanofiberlerinin iyi bir kristallik yapıda olduğuna ve safsızlığına işaret etmektedir. ZnO nanofiberlerinin polikristal bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. En şiddetli pik kristal büyüme yönelimi (101) hkl düzleminde, 2θ=36.31° açıda belirlenmiştir. Yalçın (2020)'de [18] mikrodalga destekli teknikler kullanarak nanoyapıda ZnO pullar üretmiş ve X-ışını kırınımı (XRD) tekniği yapısal analiz verileri sonuçlarımızı desteklemektedir. Das ve ark. (2014) [14] PVA ve çinko asetat öncü solüsyonu ile oda sıcaklığında sürdürdükleri çalışmada, elektro eğirme yöntemi ile ZnO katkılı nanofiberler üretmiş ve XRD sonuçlarımıza benzer şekilde hekzagonal vürtzit kristal yapı ortaya koymuşlardır. Diğer bir çalışmada, Khorami ve ark. (2011) [15] elektro eğirme yöntemi kullarak PVA, çinko asetat ve kalay klorid öncü karışımı ile SnO₂/ZnO kompozit nanaofiberler sentezlemişlerdir. XRD deseni sonuçlarımıza benzer olarak nanofiberlerin polikristalin doğasına işaret etmişler ve kirliliğe işaret eden karakteristik piklere rastlamamışlardır.



Sekil 2. ZnO naofiberlerinin XRD deseni.

Şekil 3a'da kalsinasyon öncesi verilen SEM görüntüleri incelendiğinde oluşan ZnO nanofiberlerinin lineer, pürüzsüz ve boncuklu yapıda olmadığı ortaya konmuştur. Bu yapı çinko asetat/PVA kompozitlerinin amorf doğasından kaynaklanmaktadır. Das ve ark. (2014) [14] PVA ve çinko asetat öncü solüsyonu ile elektro eğirme yönteminde sentezledikleri nanofiberler için benzer sonuçları rapor etmişlerdir. Ramezanpour ve ark. (2018) [19] yarı kristalli bir polimer olarak PVA'nın moleküler ağırlığının, elektro eğirme ile elde edilen fiber ağın morfolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Pürüzsüz fiberler için moleküler ağırlığın önemini tartıştıkları çalışmada, elektro eğirme için uygun viskozitede öncü solüsyon hazırlanmasında PVA'nın kullanılabileceğini göstermişlerdir. Şekil 3a'da gözlendiği gibi nanofiberler rastgele yönelim göstermiş olup, benzer bir eğilim Mauro ve ark. (2016) [6] tarafından gösterilmiştir. Bu yönelim elektro eğirme jetinin kararsızlığından kaynaklanmaktadır.

Şekil 3b'de kalsinasyon sonrası SEM görüntüleri, ZnO nanofiberlerinin gözenekliliğinin ve pürüzlüğünün arttığı görülmektedir. Bu artış tavlamadan sonra, PVA'nın uzaklaştırılması ve Zn tuzunun ZnO'ya dönüştürülmesi sonucunda nanofiberlerin yüzeyi pürüzlü hale gelmesi ile açıklanabilmektedir. ZnO parçacıkları fibröz bir yapı oluşturmak için bir araya gelmiş gibi görünmektedir. Benzer fibröz yapılar Gupta ve ark (2015) [4] tarafından da 600°C'de tavlama sonrasında da gözlenmiştir.



Şekil 3. ZnO nanofiberlerinin SEM görüntüleri (a) Tavlama öncesi, (b) 400°C'de 2 saat tavlama sonrası

Şekil 4'te görülen, EDS spektrumuna göre Zn (%80.44) ve O'nun (%19.56) ağırlık yüzdesi, elektro eğirme ile hazırlanan ZnO nanofiberlerinin Zn ve O elementinden oluştuğunu göstermektedir. Bu spektrum numunede önceden başka hiçbir safsızlığın bulunmadığını gösteren yalnızca çinko ve oksijen için pikleri gösterir ve dolayısıyla ZnO oluşumunu doğrular. Gupta ve ark. (2015) [4] ve Ramezanpour ve ark. (2018) [19] elektro eğirme yaklaşımı ile PVA kullanılarak sentezledikleri ZnO nanfiber yapılarında SEM/EDS analizlerinde safsızlığa işaret etmişlerdir.



Şekil 4. ZnO nanofiberlerinin EDS spektrumu.

Vürtzit ZnO grubu (*P63mc*) için Brilon bölgesindeki (Γ) optic fononlar $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ modeli ile verilir. Burada B_1 sessiz mod, E_2 modu ($E_{2(yüksek)}$ ve $E_{2(düşük)}$) Raman aktif ve polar olmayan, A_1 ve E_1 ise hem Raman hem de kızıl ötesi aktif polar modları göstermektedir. $E_{2(yüksek)}$ ve $E_{2(düşük)}$ modları sırasıyla oksijen atomları ve ZnO titreşimleri ile ilişkilidir. A_1 ve E_1 modları kendi içerisinde iki optik bileşene (boyuna optik (LO) ve enine optik (TO)) ayrılmıştır [18, 20]. Şekil 5'te ZnO nanfiberlerinin Raman karakterizasyon sonucu verilmiştir.



Şekil 5. ZnO nanofiberlerinin Raman spektrumu.

141 cm^{-1'}de görülen Raman piki ikinci derece fonon moduna (2E_{2L}) aittir. Gupta ve ark. (2015) [4] elektro eğirme ile elde ettikleri ZnO nanofiberlerinin Raman analizlerinde çalışmamızı destekler nitelikte ikinci derece fonon moduna ait piki göstermişlerdir. 438 cm^{-1'}de görülen keskin ve belirgin pik polar olmayan optik E_{2H} moduna aitttir. Bu sonuçlar üretilen ZnO nanofiberlerinin iyi kristaliniteye ve vürtzit hekzagonal yapıyı teyit etmektedir. Bu özellikler XRD sonuçlarımızla paralellik göstermektedir. Das ve ark. (2014) [14] PVA'lı elektro eğirme ile sentezledikleri ZnO nanofiberlerinin 437 cm^{-1'}deki Raman pikinin E_{2H} moduna aittir. Bu pik II-VI yarıiletkenlerin karakteristik özelliğine işaret etmektedir.

FTIR'da genelde 400-700 cm⁻¹ aralığında görülen pikler ZnO'nun gerilmesinden kaynaklanan titreşim bandına aittir. Şekil 6'da verilen FTIR spektrumuna göre ZnO nanofiberleri için bu pik 487 cm⁻¹ belirlenmiştir.



Şekil 6. ZnO nanofiberlerinin FTIR spektrumu.

Shankar ve Rayappan (2017)'de [21] elekto eğirme elde ettikleri ZnO nanorodların 470 cm⁻¹ spesifik bandın Zn-O bant salınımından ileri geldiğini rapor etmişlerdir. Şekil 6'da 564 cm⁻¹ gözlemlediğimiz pikin ZnO bandının gerilme ve bükülmesinden ileri gelmektedir. PVA'lı elektro eğirme çalışmalarında söz konusu pikimizi destekler pikler 545 cm⁻¹ ve 588.8 cm⁻¹'de bulunmuştur [19], [21]. 1417 cm⁻¹'de FTIR pikimiz C-C gerilmesi ile açıklanmaktadır. Benzer bir gerilme piki Yi ve ark. (2021) [22] tarafından elektro eğirme yöntemi ile sentezledikleri ZnO nanomateryalleri için 1431 cm⁻¹'de gösterilmiştir. Yaklaşık 1600 cm⁻¹ civarında gördüğümüz pik, Ata ve ark. (2019)'nın [16] 1638 cm⁻ ¹'de rastladığı hidroksil (–OH) gruplarının bükülmeye ait titreşim modu ile açıklanmaktadır. ZnO nanoyapılarının (–OH) gruplarının gerilmesinden kaynaklanan Ata ve ark. (2019)'nın [16] 3387 cm⁻ ¹'de belirttiği pik, çalışmamızda 3382 cm⁻¹'de ölçülmüştür.

IV. SONUÇ

PVA ve çinko asetat öncü solüsyonu kullanılarak basit, ucuz ve geniş ölçekli elektro eğirme teknolojisi ve kalsinasyon ile sürdürdüğümüz ZnO nanofiberler sentezlenmiş ve iyi kristal özelik gösteren ZnO nanoyapılarının varlığı XRD, Raman ve FTIR karakterizasyonu ile gösterilmiştir. SEM görselleri incelendiğinde tavlama ile yüzey gözenekliliğinin ve pürüzlülüğünün arttığı belirlenmiştir. Bu sentezlediğimiz yarı iletken ZnO nanofiberlerin yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği sayesinde su arıtma, hava temizleme, kendi kendini temizleme, gaz sensörü ve su ayrıştırma yoluyla hidrojen üretimi gibi çok çeşitli uygulamalar için çekicidir.

V. KAYNAKLAR

[1] Y. Chang, N. Zhang, M. Zhuang, and X. Lu, "Characterization of electrospun zinc oxide nanofibers," *International Conference on Materials for Renewable Energy and Environment (IEEE)*, 2013, pp. 124-127.

[2] S. An, B. N. Joshi, M. W. Lee, N. Y. Kim, and S. S. Yoon, "Electrospun graphene-ZnO nanofiber mats for photocatalysis applications," *Applied surface science*, vol. 294, pp. 24-28, 2014.

[3] S. Wu, J. Li, S. C. Lo, Q. Tai, and F. Yan, "Enhanced performance of hybrid solar cells based on ordered electrospun ZnO nanofibers modified with CdS on the surface," *Organic Electronics*, vol. 13, no. 9, pp. 1569-1575, 2012.

[4] A. Gupta, D. V. Nandanwar, and S. R. Dhakate, "Electrospun self-assembled ZnO nanofibers structures for photocatalytic activity in natural solar radiations to degrade acid fuchsin dye," *Advanced Material Letters*, vol. *6, no.* 8, pp. 706-710, 2015.

[5] P. T. Patil, R. S. Anwane, and S. B. Kondawar, "Development of electrospun polyaniline/ZnO composite nanofibers for LPG sensing," *Procedia Materials Science*, vol. 10, pp. 195-204, 2015.

[6] A. Di Mauro, M. Zimbone, M. E. Fragalà, and G. Impellizzeri, "Synthesis of ZnO nanofibers by the electrospinning process," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp. 98-101, 2016.

[7] E. Ghafari, Y. Feng, Y. Liu, I. Ferguson, and N. Lu, "Investigating process-structure relations of ZnO nanofiber via electrospinning method," *Composites Part B: Engineering*, vol. *116*, pp. 40-45 2017.

[8] H. Wu, and W. Pan, "Preparation of zinc oxide nanofibers by electrospinning," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 2, pp. 699-701, 2006.

[9] T. Blachowicz, and A. Ehrmann, "Recent developments in electrospun ZnO nanofibers: A short review," *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 15, pp. 1-6, 2020.

[10] J. Mu, C. Shao, Z. Guo, Z. Zhang, M. Zhang, P. Zhang, B. Chen, and Y. Liu, "High photocatalytic activity of ZnO- carbon nanofiber heteroarchitectures," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 590-596, 2011.

[11] M. Chen, P. Liu, J. H. He, H. L. Wang, H. Zhang, X. Wang, and R. Chen, "Nanofiber template-induced preparation of ZnO nanocrystal and its application in photocatalysis," *Scientific reports*, vol. 11, no. 1, pp. 1-8, 2021.

[12] F. Majid, M. Bashir, I. Bibi, A. Raza, S. Ezzine, N. Alwadai, and M. Iqbal, "ZnO nanofibers fabrication by hydrothermal route and effect of reaction time on dielectric, structural and optical properties," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 18, pp. 4019-4029, 2022.

[13] N. Z. N. Azman, W. F. I. W. Mohamed, and R. M. Ramli, "Synthesis and characterization of electrospun n-ZnO/n-Bi2O3/epoxy-PVA nanofiber mat for low X-ray energy shielding application," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 195, 110102, 2022.

[14] A. K. Das, M. Kar, and A. Srinivasan, "Room temperature ferromagnetism in undoped ZnO nanofibers prepared by electrospinning," *Physica B: Condensed Matter*, vol, 448, pp. 112-114, 2014.

[15] H. A. Khorami, M. Keyanpour-Rad, and M. R. Vaezi, "Synthesis of SnO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning method and study of its ethanol sensing properties," *Applied surface science*, vol, 257, no. 18, pp. 7988-7992, 2011.

[16] S. Ata, A. Tabassum, I. Bibi, S. Ghafoor, A. Ahad, M. A. Bhatti, A. Islam, H. Rizvi, and M. Iqbal, "Synthesis and characterization of ZnO nanorods as an adsorbent for Cr (VI) sequestration," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 233, no. 7, pp. 995-1017, 2019.

[17] J. A. Park, J. Moon, S. J. Lee, S. C. Lim, and T. Zyung, "Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electrospinning," *Current Applied Physics*, vol. 9, no. 3, pp. S210-S212, 2009.

[18] M. Yalcin, "Microwave-assisted synthesis of ZnO nanoflakes: structural, optical and dielectric characterization," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 5, 055019, 2020.

[19] T. Ramezanpour, H. M. Chenari, and H. Kangarlou, "Fabrication of electrospun $Mn_{1-x}Zn_xMoO_4$ (x= 2.5%, 5%, and 10% Zn) nanofibers: Microstructure parameters, surface morphology and Kramers-Kronig (KK) analysis," *Ceramics International*, vol. 44, no. 6, pp. 6791-6800, 2018.

[20] D. Gultekin, and H. Akbulut, "Raman studies of ZnO products synthesized by solution based methods," *Acta Physica Polinica A*, vol. 129, pp. 803-805, 2016.

[21] P. Shankar, and J. B. B. Rayappan, "Room temperature ethanol sensing properties of ZnO nanorods prepared using an electrospinning technique," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 41, pp. 10869-10880, 2017.

[22] J. Yi, Y. Song, Z. Cao, C. Li, and C. Xiong, "Gram-scale Y-doped ZnO and PVDF electrospun film for piezoelectric nanogenerators," *Composites Science and Technology*, vol. 215, 109011, 2021.