



## SÜPER KRİTİK CO<sub>2</sub>'nin P3HT/PCBM ve PVP-Ag<sup>NP</sup> MALZEMELERDE NANOPARTİKÜL DAĞILIMININ KONTROLÜ

<sup>1</sup>Fatma Zehra YALÇIN , <sup>2</sup>Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR , <sup>3</sup>Levent ŞENDOĞDULAR 

Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, TÜRKİYE  
<sup>1</sup>fzy02@hotmail.com, <sup>2</sup>selda.topcu@erciyes.edu.tr, <sup>3</sup>sendogdular@erciyes.edu.tr

### Önemli Katkılar (Highlights)

- P3HT-PCBM ve PVP-Ag nanotoz (PVP-Ag<sup>NP</sup>) ince filmlerinin süper kritik CO<sub>2</sub> tavlama sürecindeki davranışları,
- Süper kritik CO<sub>2</sub> ile tavlama yönteminin partikül konsantrasyon dağılımı kontrolünde geleneksel ısıtma işlemiyle nazaran daha esnek (dinamik) bir yöntem olduğu,
- Polimer/hava arayüzeyi kontrol edilebilmesi ile, antibakteriyel yüzey, organik fotovoltaik güneş hücreleri uygulamalarında kullanılabilir adaylardır.



## SÜPER KRİTİK CO<sub>2</sub>'nin P3HT/PCBM ve PVP-Ag<sub>NP</sub> MALZEMELERDE NANOPARTİKÜL DAĞILIMININ KONTROLÜ

<sup>1</sup>Fatma Zehra YALÇIN , <sup>2</sup>Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR , <sup>3</sup>Levent ŞENDOĞDULAR 

Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, TÜRKİYE  
<sup>1</sup>fzy02@hotmail.com, <sup>2</sup>selda.topcu@erciyes.edu.tr, <sup>3</sup>sendogdular@erciyes.edu.tr

(Geliş/Received: 26.12.2022; Kabul/Accepted in Revised Form: 16.04.2023)

**ÖZ:** Günümüzde, polimerik nanokompozit malzemeler kompozit malzemeler içinde öncelikli olarak tercih edilen malzeme grubunda ilk sırada bulunmaktadır. Nano boyutta takviye taneciklerinin yer aldığı kompozit malzemelerin niteliklerinin bulunması, geliştirilmesi ve üretilmesi oldukça önem arz etmektedir. Bu çalışmada, P3HT-PCBM ve PVP-Ag nanotoz (PVP-Ag<sub>NP</sub>) ince filmleri döndürmeli kaplama yöntemi ile hazırlandıktan sonra süper kritik CO<sub>2</sub> tavlama yapılmıştır. Üretilen filmlerin daha sonra optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskop ile analizleri yapılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda, P3HT-PCBM ve PVP-Ag<sub>NP</sub> numunelerinde, CO<sub>2</sub> tavlama değişkenleri üzerinden partiküllerin yüzeysel faz ayrışması ile yüzey göçü kontrolünün kapsamlı bir şekilde yapılabildiği gözlenmiştir. Polimer içinde yer alan CO<sub>2</sub> miktarına bağlı olarak partikül konsantrasyon dağılımının değişiklik gösterdiği saptanmıştır. Böylelikle polimer nanokompozitlerin özelliklerinin anlaşılabilir olarak kullanım alanlarının genişletilmesi, düşük maliyete sahip yeni malzemelerin üretilmesi ve CO<sub>2</sub> kritik ıslatma mekanizmasının farklı sistemler ile en iyi şekilde kullanılabileceği anlaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** P3HT-PCBM, PVP-Ag, Süperkritik Karbondioksit, İnce Film Kaplama

### Control of Nanoparticle Distribution of Super Critical CO<sub>2</sub> in P3HT/PCBM and PVP-Ag<sub>NP</sub> Materials

**ABSTRACT:** Today, polymeric nanocomposite materials are in the first place in the group of primarily preferred materials among composite materials. It is very important to find, develop, and produce the properties of composite materials with nano-sized reinforcement particles. In this study, supercritical CO<sub>2</sub> annealing was performed after P3HT-PCBM and PVP-Ag nanopowder (PVP-Ag<sub>NP</sub>) thin films were prepared by spin coating method. The produced films were then analyzed with optical microscope, scanning electron microscope, and atomic force microscope. As a result of these investigations, it has been observed that surface migration control can be made comprehensively by superficial phase separation of particles over CO<sub>2</sub> annealing variables in P3HT-PCBM and PVP-Ag<sub>NP</sub> samples. It has been determined that the particle concentration distribution varies depending on the amount of CO<sub>2</sub> in the polymer. Thus, by understanding the properties of polymer nanocomposites, it has been understood that expanding the usage areas, producing new materials with low cost and the CO<sub>2</sub> critical wetting mechanism can be used in the best way with different systems.

**Keywords:** P3HT-PCBM, PVP-Ag, Supercritical Carbon Dioxide, Thin Film Coating

#### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüz teknolojisinde istenilen malzeme ve özellik ilişkisine göre metal-metal alaşımları yerini farklı yapılarıdaki kompozit malzemelere bırakmıştır. Akademik ve endüstriyel önemi giderek artan kompozit malzemelerden yüksek özelliğe sahip farklı türden takviye elemanları ile matrisleri içeren malzemelerin geliştirilmesi ise büyük önem arz etmektedir. Kompozit malzemeler incelendiğinde

polimerik nanokompozit malzemelerin günümüzde öncelikli olarak ve yoğunlukla tercih edildiği görülmektedir. Nano boyuttaki takviye taneciklerini ihtiva eden kompozit malzemelerin özelliklerinin bulunması, bu özelliklerin geliştirilmesi ve dolayısı ile uygulama alanlarının genişletilerek malzemelerin üretilmesi günümüzde oldukça önemli bir çalışma alanını içine almaktadır. Farklı alanlarda (örneğin; sensör teknolojisi, otomotiv sektörü, tıp) malzemelerin ara yüzey ile yüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi adına nanopartikül ilavesinin yapıldığı görülmektedir. Malzemelerin nihai özellikleri nanopartiküllerin şeklinden, boyutundan ve türünden bağımsız olarak matris içerisindeki dağılımına bağlı olarak da değişkenlik göstermektedir. Tek katmanlı polimer matris içerisindeki nanopartiküllerin istenildiği gibi kontrolünün sağlandığı bir sistem henüz tam olarak geliştirilememiştir.

Maddenin basıncı hangi değerde olursa maddenin sıvı halde bulunabileceği mümkün olan en yüksek sıcaklık değeri o maddenin kritik sıcaklığı ( $T_c$ ) olarak adlandırılır. Kritik basınç ( $P_c$ ) ise kritik sıcaklıktaki maddenin buhar basıncı olarak tanımlanır. Madde, kritik nokta üzerindeki sıcaklıkta ve basınçta iken maddenin hallerinden farklı olarak yeni bir bölge ortaya çıkar. Bu bölgedeki akışkan, 'süper kritik akışkan' olarak adlandırılmaktadır. Kritik noktada tüm maddeler karakteristik bir özellik sergilemektedir. Süper kritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri, maddenin sıvı ve gaz fazındaki özellikleri arasında yer almaktadır. Süper kritik akışkanların pek çok avantajının bulunmasının yanı sıra çözücü etkisi de bulunmaktadır. Çözünürlüğü düşük olan bileşiklerin süper kritik bölgede çözünürlüğü artırılabilirken, bazı bileşikler bu bölgede çok iyi çözünebilmektedir [1].

Süper kritik bölgede tek faz bulunmakla birlikte bu bölgede yer alan akışkanlar hem sıvı hem gaz olmak üzere iki özelliği de birden göstermektedir. Akışkan olarak bilinen süperkritik akışkanların akış özelliği gazlara benzerken, yoğunluk bakımından özelliği sıvılara benzemektedir. Süperkritik akışkanlar düşük viskoziteye, yüzey gerilimine ve kütle transferine olanak sağlayan yüksek yayınlılık katsayısına sahiptir.

Süperkritik akışkanların çözme gücü yoğunluğa bağlıdır. Bu yoğunluk, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile ayarlanabilir. Basınç arttıkça, süperkritik akışkanın yoğunluğu da artar. Süperkritik akışkanların çözme gücünün kontrolünün sağlanması, sıvı çözücülere nazaran daha basittir [2].

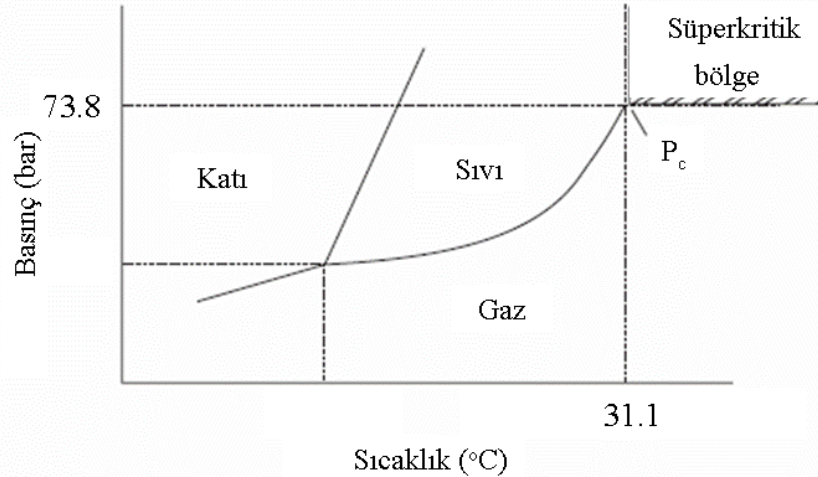
Süper kritik akışkan süreçlerinde su, alkol, amonyak, amin vb. gibi pek çok çeşit akışkan kullanılmaktadır. Bu akışkan çeşitleri arasında ise en yaygın kullanılan karbondioksittir ( $CO_2$ ). Zehirli değildir ve tutuşma özelliği bulunmamaktadır. Üründen uzaklaştırılması ise basittir [3][2].  $CO_2$ 'in kritik sıcaklığı ve kritik basıncı sırasıyla  $31.1^\circ C$  ve  $73.8$  bar'dır (Şekil 1). Bu kritik koşullarda işletme süresi düşerken verim de artmaktadır [4] [5].

Hem bilimsel hem de teknolojik açıdan bir polimer bileşenindeki nanopartikül dağılımının kontrolü büyük önem arz etmektedir. Bir yandan daha geniş arayüzey alanları ile inorganik nanopartiküllerin homojen dağılımının tribolojik, manyetik, mekanik ve optoelektronik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılabilirken diğer yandan nanopartiküllerin bir polimer/substrat ara yüzeyine termal tavlama ile tercihli segregasyonu polimer ince filmlerin kopmasını (dewetting) önlemek için kullanılabilir. Nanopartiküllerin dağılım (montaj) işlemleri tek bir polimer bileşeninde bile sentetik yüzey modifikasyonlarının gereksinimleri ve hem entalpik hem de entropik katkılarla ilişkili hassas bir denge nedeniyle karmaşıktır. Burada, polimerlerde gömülü şekilde bulunan nanopartiküllerin uzamsal dağılımlarının kontrolünün sağlanabilmesi amacıyla süper kritik karbondioksit ( $skCO_2$ ) kullanılmıştır ( $T_c$ :  $31,3^\circ C$  ve  $P_c$ :  $7,38$  MPa). Süperkritik karbondioksit, çoğu polimerler için etkin bir plastikleştirici özelliğe sahiptir ve parçacık yüzeyinde kritik nokta yakınında bir ıslatma tabakası oluşturarak polimer matrise ve gömülü bulunan nanopartiküllere bir çözücü gibi davranabilir. Koga ve grubu [6],[7],[8][9] bu entalpik katkının aksine bunun entropi odaklı ayrışma olarak adlandırıldığını ve yer değiştiren nanopartiküllerin, polimer zincirlerinin konfigürasyonlarındaki sınırlamalarda önemli olduğunu ve hatta polimerlerle uyumlu olarak, nanopartiküllerin polimer / hava yüzeyine hareketini göstermişlerdir.

$skCO_2$ 'in önemi henüz tam olarak polimerler üzerinde anlaşılammıştır. Bunun başlıca nedeni  $skCO_2$ 'nin uygun parametreler altında ( $T < 100^\circ C$ ,  $P < 50$  MPa) belirli sınıfta yer alan silikon esaslı

polimerler "CO<sub>2</sub>-seven " ile yüksek miktarda flor içeren polimerler içinde çözünebilmesidir. [10]. Bununla birlikte yapılan çalışmalar kapsamında düşük çözünürlüğe sahip yığın (bulk) polimerlerinin ince filmlerinin skCO<sub>2</sub> altında yüksek miktarlarda (~100nm) CO<sub>2</sub> molekülünü absorbe ettiği belirlenmiştir [11][12]. Bu absorpsiyonun polimer-CO<sub>2</sub> etkileşiminden bağımsız olarak evrensel bir olay olduğu anlaşılmıştır. Koga ve grubu CO<sub>2</sub>'in bu alışlagelmişin dışındaki absorpsiyonunun geleneksel çözücülerin aksine kritik akışkanın yoğunluğundaki dalgalanmalardan kaynaklı olduğunu göstermiştir. [6]. Polimerin yüzey özellikleri üzerindeki kontrolün sağlanabilmesi açısından bu uygulama yeni ve etkili bir polimer-arayüzey süreç yönetimi olarak kabul edilmektedir. Bu kapsamda yarı kristal haldeki polimerlerin moleküler yapılarının düzenlenmesinde skCO<sub>2</sub> etkili bir plastikleştirici olarak da uygulanabilmektedir [13][14].

Yapılan araştırmalar, skCO<sub>2</sub>'in yoğunluk dalgalanmalarının aynı zamanda farklı polimer matrislerde, farklı boyutlardaki nanopartiküllerde ve nanopartikül ligantlarının farklı türlerinde polimer/CO<sub>2</sub> ara yüzeyinde nanopartiküllerin yüzey migrasyonunu uyardığını göstermiştir [12]. Viskoz bir polimer matrisinde yer alan sıvıların sınırlı penetrasyon gücü sebebiyle bir polimer matrisinde sıvı moleküllerin konsantrasyon gradyanı oluşturulur. Kritik sınıra yakın olan CO<sub>2</sub> moleküllerinin kritik ısınmasına maruz kalan nanoparçacıklar, yüzeyin yakınındaki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun dik bir konsantrasyon gradyantından yararlanarak CO<sub>2</sub> açısından zengin faza geçerler.



Şekil 1. CO<sub>2</sub> için sıcaklık-basınç faz diyagramı [4].

Figure 1. Temperature-pressure phase diagram for CO<sub>2</sub> [4].

Akışkan bir polimer matrisindeki sıvıların sınırlı penetrasyon kuvveti sebebi ile bir polimer matrisinde, akışkan moleküllerin konsantrasyon gradyanı oluşturulur. Asada ve grubu [12], sınır durumundaki yoğunluk dalgalanması ve sonrasında uygulanan hızlı kurutma işlemi sonrasında dondurulmuş PS/PCBM nanokompozit ince filmler üzerinde çalışma yapmış ve CO<sub>2</sub> sonrası nanopartiküllerin yüzeye doğru oluşan taşınımını doğrulamışlardır. Bu nedenle, bu çalışma, ilgili taşınımın kontrollü bir şekilde yapı-özellik ilişkisine hizmet edecek bir sistem şeklinde oluşturulması için farklı polimer nanokompozit sistemleri üzerinden optimize edilmesini kapsamaktadır.

Bu çalışmada geleneksel ısıl işleme faz ayrışımı kuvvetli bir şekilde gerçekleşmiş olduğundan ve bu yüzeyde heterojen bir yapı gözlenmesinden ötürü, basınç, sıcaklık, zaman ve etkileşim parametresi gibi daha fazla parametre üzerinden daha esnek yapı kontrolü sağlayan özgün bir çalışma yapılmıştır.

\*Corresponding Author: Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR, [selda.topcu@erciyes.edu.tr](mailto:selda.topcu@erciyes.edu.tr)

P3HT-PCBM ve PVP-Ag nanokompozit malzeme kullanılarak  $\text{skCO}_2$  ile partiküllerin yüzeye göçü ve yüzeysel faz ayrışmasına olan etkisi incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### 2.1. Materyal (Material)

Polivinilpirolidon (PVP, Sigma Aldrich,  $M_w \sim 40.000$ ), Poly (3-hekziltiyofen-2,5-diyil) (P3HT ( $M_n \sim 54.000-75.000$ , regioregular, American Dye Source Inc) ve Poly 6, 6-fenil C 61-bütrik asit metil ester (PCBM, Nano-C, ortalama tane boyutu 2 nm) malzemeleri ince film oluşturmak için kullanılmıştır. Saf su içerisinde çözünebilir olması sebebi ile PVP polimerleri tercih edilmiştir. Bunun tercih edilmesinin nedeni ise, nanopartikül katkıya sahip polimer ince filmi sentezlemek için 3 nm boyutuna sahip gümüş nano toz dispersiyonu (Nanografi, %99.9, 2200 ppm) saf su içinde gelmesinden ötürüdür. Farklı oranlarda karıştırılan farklı çözücülerin nanopartikül katkılı polimer ince filmlerinde makro faz ayrışmalarına sebep olduğu bilinmektedir. Buna ilaveten çözücü olarak saf suyun kullanıldığı polimer/gümüş partikül sistemine alternatif olarak matris/katkı uyumunun yüksek olduğu P3HT/PCBM sistemi belirlenmiştir. Bu sistemde PCBM karbon esaslı (C60) bir nanopartikül katkı bileşenidir. Çözücü olarak tolüen P3HT/PCBM yapısında kullanılmıştır.

1cm x1cm boyutundaki Si destekler altlık olarak kullanılmıştır. Bahsi geçen altlıklar 100mm çapında ve <100> yöneliminde olacak şekilde University Wafer firmasından temin edilmiştir. Buna ilaveten Si (silisyum) altlık yüzeyini temizlemek amacıyla kullanılan azot gazı ve yüksek saflıkta (>%99) bulunan  $\text{CO}_2$  gazı Kayseri'de yer alan Gazsan isimli firmadan temin edilmiştir.

### 2.2. Yöntem (Method)

#### 2.2.1. Altlıkların temizlenmesi (Cleaning the substrates)

Piranha çözeltisi, 1:1:1 oranında % 98 lik Sülfürik Asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98.05 g/mol), saf su ve Hidrojen Peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) çözeltisi hazırlandı. Piranha çözeltisi içine daldırılan Si altlıklar  $60^\circ\text{C}$ 'de 1 saat çözeltide bekletildi. Daha sonra piranha çözeltisinden kalabilecek olan safsızlıkların uzaklaştırılması için önce saf suya daldırılıp daha sonrasında azot gazı ile Si altlık yüzeyine temizleme işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonrası hidrofilik bir yüzey oluşturmak adına saf etanol içerisinde konulan Si altlıkların ultrasonik cihazında birkaç dakika bekletilmiştir. Ardından, 15 dakika süre ile Si altlıkların UV-Ozon cihazında (BioForce UV-O Pro Cleaner) oksit tabakası oluşturma ve yüzey temizleme işlemine devam edilmiştir. Bu işlemten sonra altlıklar film kaplama işlemine hazır hale getirilmiştir.

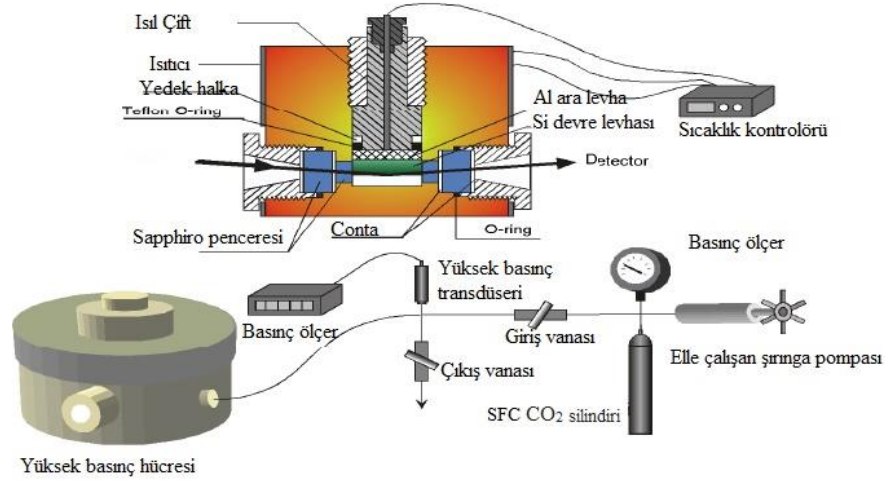
#### 2.2.2. Çözelti Hazırlama (Solution preparation)

Çözelti hazırlama işlemi sırasında; P3HT/PCBM çözeltisi, ısıtıcı üzerinde (yaklaşık  $50-60^\circ\text{C}$ 'de) tolüen içerisinde polimer ve katkının ayrı ayrı seyreltilerek çözüldüğü ve devamında PCBM/tolüen ve polimer/tolüen çözeltisinin karıştırıldığı bir yöntemle üretilmiştir. %1'lik polimer çözeltisi çözücüye bağlı olarak filmler üretilmiştir.

Diğer yandan, ağırlıkça %2'lik PVP/Etanol karışımı homojen olacak şekilde çözdürülmüştür. Diğer bir kaptaki ağırlıkça %0,5'lik gümüş katkılı nano toz etanol içerisinde eklenip homojen bir görünüm sağlanıncaya kadar karıştırıldı. Hazırlanan Ag katkılı nano toz/etanol çözeltisi ile PVP/Etanol çözeltisi ağırlıkça 1/1 oranında yaklaşık 1 saat süre karıştırıldı.

1 cm x 1 cm boyutlarında kesilen Si altlıklar yüzey temizleme işlemleri sonrasında belirlenen oranlarda hazırlanan homojen polimer/nano katkı çözeltisi ile 4000 rpm hızda 30 sn süre ile vakumlu döndürmeli kaplama cihazında (Laurell 23 NPP, 3-150 mm, 12000 rpm) döndürmeli kaplanmıştır. Kaplanmış olan altlıklar buharlaşma sıcaklığının hemen üstündeki bir sıcaklık ile (saf su için  $105^\circ\text{C}$  ve tolüen için  $60^\circ\text{C}$ ) vakum fırınında 2 saat geleneksel ısı işleme maruz bırakılarak çözücülerin yüzeyden

uzaklaştırılması ve altlık/polimer arayüzeyinin güçlendirilmesi sağlanmıştır. Böylelikle çözücü/CO<sub>2</sub> etkileşiminden ötürü polimer ince filmin etkilenme ihtimali CO<sub>2</sub> ortamında ortadan kaldırılmıştır.



Şekil 2. Yüksek Basınç Odasının Şematik Görüntüsü.

Figure 2. Schematic View of the High Pressure Chamber

### 2.2.3. CO<sub>2</sub> uygulaması (CO<sub>2</sub> process)

Şekil 2.'de gösterilen basınç hücresi ile CO<sub>2</sub>'in sıcaklığı ve basıncı kontrol edilebilmektedir. Basınç hücresinin etrafında sarılı bulunan bakır tesisat içinden geçen radyatör sıvısı ile hücre içindeki gazın sıcaklığı ayarlanabilmektedir. Radyatör sıcaklığının ve basınç hücresi içine uzatılan bir termokupl vasıtası ile CO<sub>2</sub> sıcaklığının kontrolü sistem üzerinden hassas bir şekilde sağlanabilmektedir.

Hazırlanan ince filmler, skCO<sub>2</sub> prosesi için tasarlanmış yüksek basınç hücresine yerleştirilir. Numuneler izotermal (T=36 °C) koşulda 6, 8, 10 MPA'daki süper kritik basınçta ve etrafında yüksek ve düşük basınçlardaki CO<sub>2</sub>'e kısa (2 saat) süre ile ve uzun (12, 24 saat) süre ile maruz bırakılır. Sonrasında sistemin basıncı, polimer matrisinin vitrifiye edilmesi ile film yapılarını katılaştırmak amacı ile, hızla atmosfer basıncına düşürülür.

### 2.2.4. Karakterizasyon (Characterization)

Filmlerin morfolojisi optik mikroskop (Zeiss A5 polarized), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Zeiss GEMINI 500 model FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (Veeco Multimode 8) analizleri edilmiştir. Film kalınlıklarında Spektroskopik Elipsometre (Gaertner LSE-USB) Testi ile film kalınlığı ölçümleri yapılmıştır.

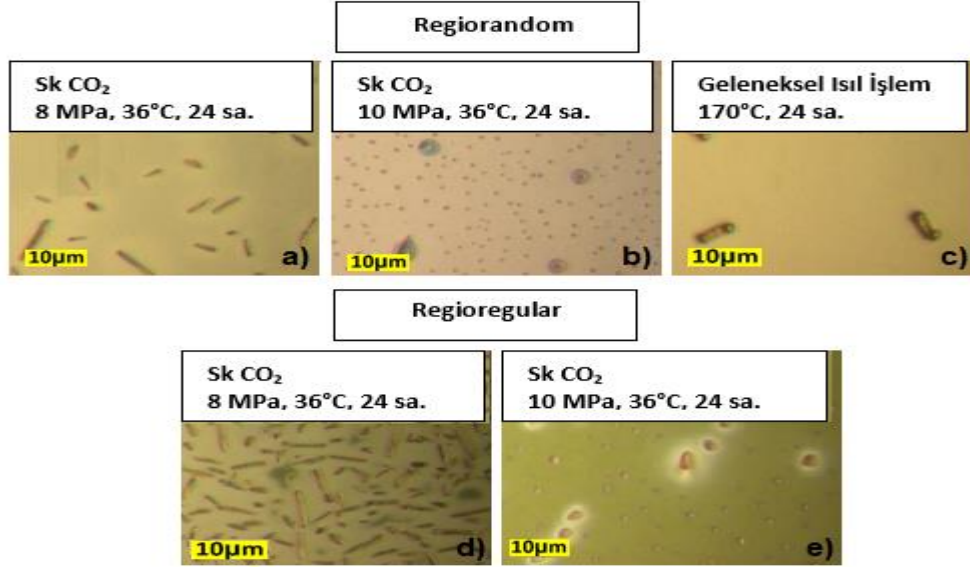
## 3. BULGULAR (RESULTS)

Si tek kristallere, organik fotovoltaik güneş hücreleri olarak, alternatif yapılardan biri de PCBM katkılı P3HT'dir. Bu yapıların ticari potansiyeli ise cihaz verimliliğine bağlıdır. İki fazlı yapının optimizasyonu ile maksimum verim elde etmek mümkündür. Bu demek oluyor ki, n ve p tipi yarı iletkenlerin faz ayrışımının kontrolü bu açıdan çok önemlidir. Taktisite açısından daha düşük kristal yapıya sahip, regiorandom (atactic) olarak adlandırılan (ağırlıkça 1:1 oranında) P3HT'ye katılanan

\*Corresponding Author: Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR, [selda.topcu@erciyes.edu.tr](mailto:selda.topcu@erciyes.edu.tr)



PCBM'nin, CO<sub>2</sub> koşullarına bağlı olarak P3HT içerisindeki yüzeyel dağılımı Şekil 3 (a-c)'de görülmektedir. Kritik ve süperkritik CO<sub>2</sub> koşullarında yüzeydeki PCBM konsantrasyon dağılımının geleneksel ısıtma işlem örneğine göre daha geniş bir aralıkta kontrol edilebildiği görülmektedir. Ayrıca daha küçük aglomeraların yüzey kaplamasının homojen bir şekilde sağlanabildiği görülmektedir. Ayrıca regioregular (sindiotaktik) polimerin CO<sub>2</sub> ile etkileşiminin PCBM'ye göre daha zayıf olduğu ve dolayısıyla CO<sub>2</sub> altındaki PCBM partiküllerinin yüzeye daha fazla çekildiği görülmektedir. Bu, parçacıklı katkı maddesinin konsantrasyon dağılımını kontrol etmek için CO<sub>2</sub> kullanımının da polimer etkileşimine bağlı olduğu anlamına gelir.

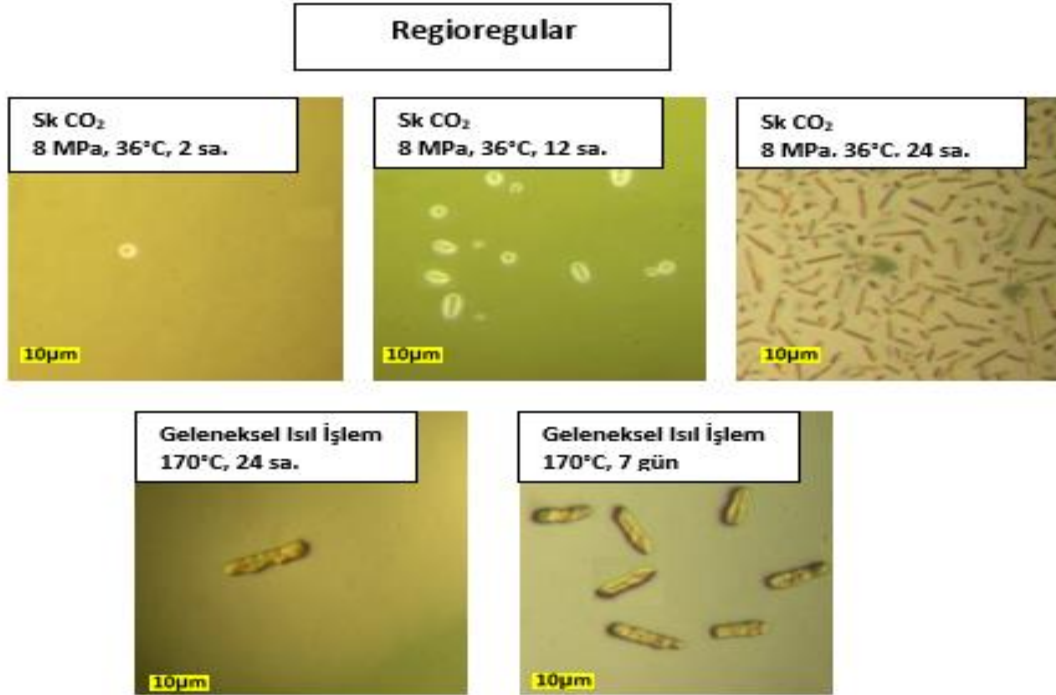


Şekil 3. PCBM katkılı Regiorandom (a-c) ve Regioregular (d-e) P3HT ince film yüzeylerinin geleneksel ısıtma işlem ve CO<sub>2</sub> ile tavlama sonrasındaki optik mikroskop görüntüleri.

Figure 3. Optical microscope images of PCBM doped Regiorandom (a-c) and Regioregular P3HT thin film surfaces after CO<sub>2</sub> and conventional heat treatment annealing.

Önceden belirlenen ortam koşullarında tavlanan polimer nanokompozitin yüzeyinde zamana bağlı olarak oluşan faz ayrışımı Şekil 4'te incelenmiştir. Uygulama zamanının regioregular P3HT/PCBM numuneleri için faz ayrışımının bir parametresi olduğu görülmektedir. Uygulama zamanının artırılması ile birlikte nanopartiküllerin yüzeye daha fazla çekilebildiği ve partikül konsantrasyonunun yüzeyde artması ile birlikte mikro boyutlardaki bir topaklanmanın da gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Şekil 3'te ve 4'te faz ayrışımının geleneksel ısıtma işlem ile kuvvetli bir şekilde olduğu ve yüzeyde heterojen bir yapı görülmektedir. Bu nedenle basınç, etkileşim parametresi, sıcaklık, zaman gibi birçok parametre üzerinden daha esnek yapı kontrolü sağlayabilen skCO<sub>2</sub> 'in kullanımı özgün bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır.

Buna ilaveten geleneksel ısıtma işlem ve CO<sub>2</sub> numunelerinin karşılaştırılması sonucunda düşük sıcaklık uygulaması yapılan CO<sub>2</sub> numunelerinin yüzey dağılımlarının daha homojen olduğu ve partiküllerin hava arayüzüne olan yönelimlerinin ise daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Geleneksel ısıtma işlem numunelerinde daha büyük topaklanmaların görülmesinin nedeninin, yüzey altında bulunan partiküllerin yüzeye çekilememesinden ve yüzeyde bulunan partiküllerin topaklanmasından ötürü kaynaklandığı düşünülmektedir. 7 gün boyunca numuneler geleneksel ısıtma işlem ile tavlansın bu durumun geleneksel yöntem için kararlı bir yapı olup olmadığı araştırılmıştır (Şekil 4). Araştırma sonucunda faz ayrışımının sınırlı olduğu ve yapının çok fazla değişkenlik göstermediği görülmektedir.

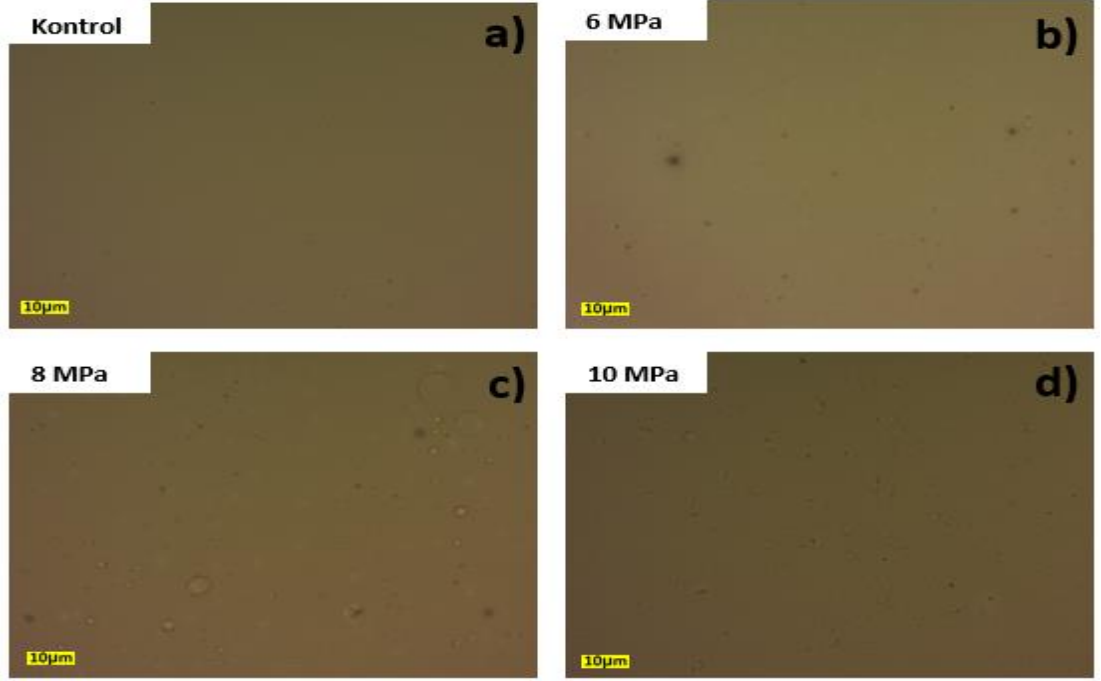


**Şekil 4.** PCBM katkılı Regioregular P3HT ince film yüzeylerinin CO<sub>2</sub> (a-c) ve geleneksel ısıtma sonrası optik mikroskop görüntüleri.

*Figure 4.* Optical microscope images of PCBM doped Regioregular P3HT thin film (100 nm) surfaces after CO<sub>2</sub> (a-c) and conventional heat treatment (d-e) annealing

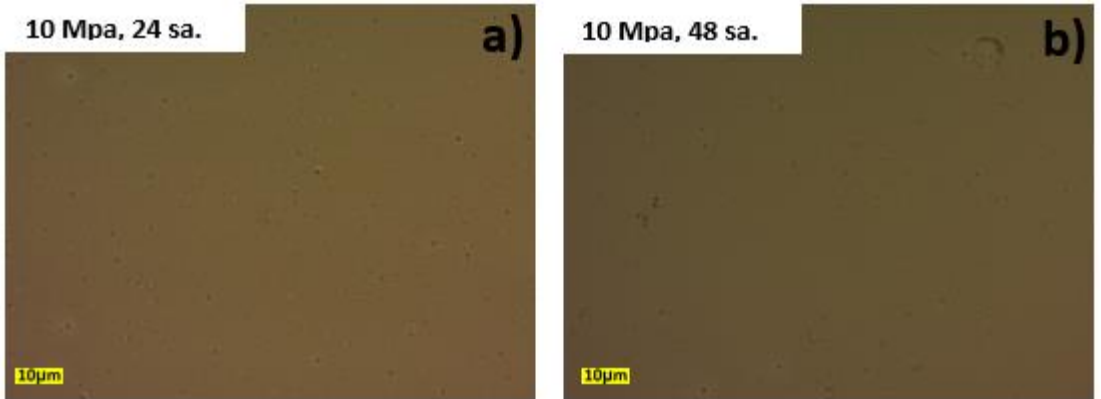
Faz ayrışmasının şiddetini belirleyen dinamiklerin polimer/CO<sub>2</sub> ve partikül/CO<sub>2</sub> etkileşimlerinin olduğu yukarıdaki sonuçlarda belirtilmiştir. Bu sebeple farklı bir sistem olan PVP/Ag nanopartikül üzerinde de çalışmalar yapılarak söz konusu tavlama mekanizmasının evrenselliği incelenmiştir. Bununla bağlantılı olarak ağırlıkça 1:1 oranında elde edilen PVP/Ag sisteminin CO<sub>2</sub> öncesi ve CO<sub>2</sub> sonrası görüntüsü şekil 5'te, zamana bağlı olarak yüzeylerinin kritik üstü CO<sub>2</sub> tavlama sonrasındaki optik mikroskop görüntüleri ise Şekil 6'da yer almaktadır. Buradan elde edilen sonuçlarda yüzey faz ayrışmasının CO<sub>2</sub> koşullarına bağlı olarak kontrol edilebileceği sonucuna varılmıştır. Ag nanopartiküllerin yüzeye yönelimleri ile yüzeyde mikrometre büyüklüğünde topaklar oluşturabildikleri ve bu ayrışmanın zamana bağlı olarak artabildiği görülmektedir.





**Şekil 5.** Farklı basınçlarda Ag nanopartikül katkılı PVP ince film (100nm.) optik mikroskop görüntüleri.

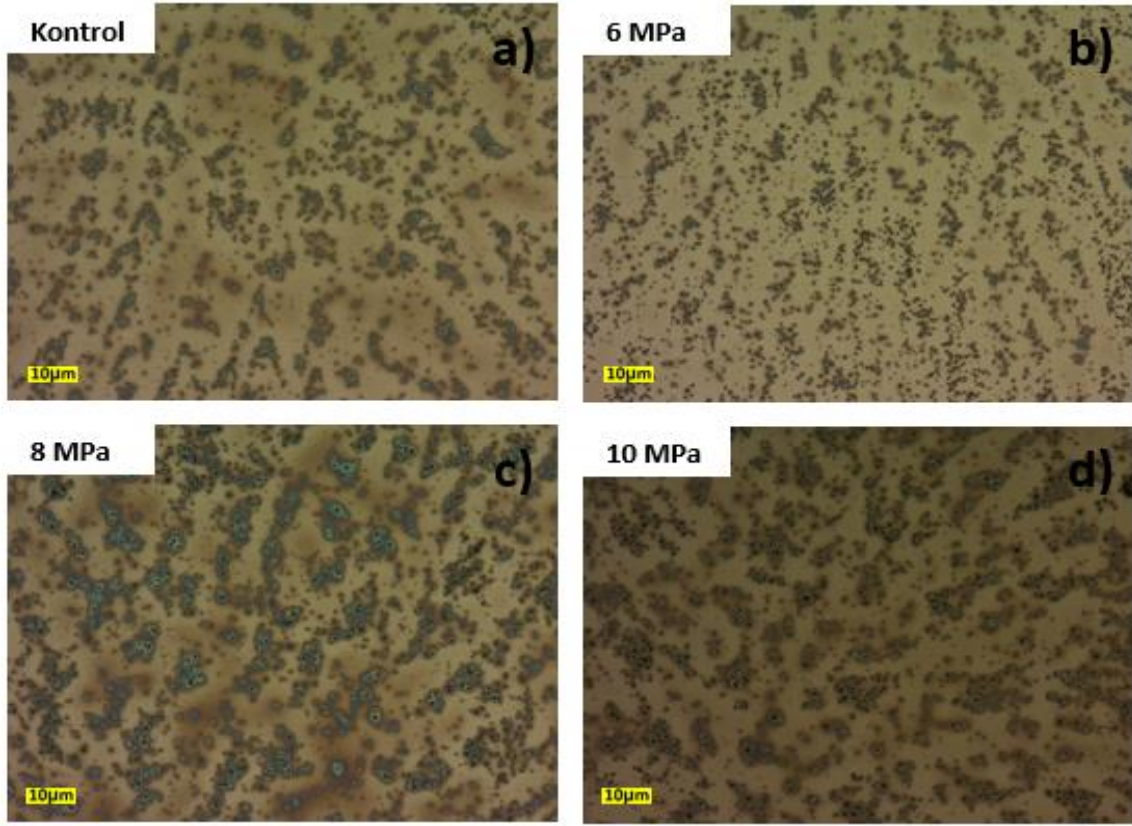
*Figure 5. Optical microscope images of Ag nanoparticle doped PVP thin film (100nm.) at different pressures.*



**Şekil 6.** Farklı zamanlarda Ag nanopartikül katkılı PVP ince filmin (100nm) kritik üstü CO<sub>2</sub> tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.

*Figure 6. Optical microscope images of Ag nanoparticle-doped PVP thin film (100nm) after supercritical CO<sub>2</sub> annealing at different times.*

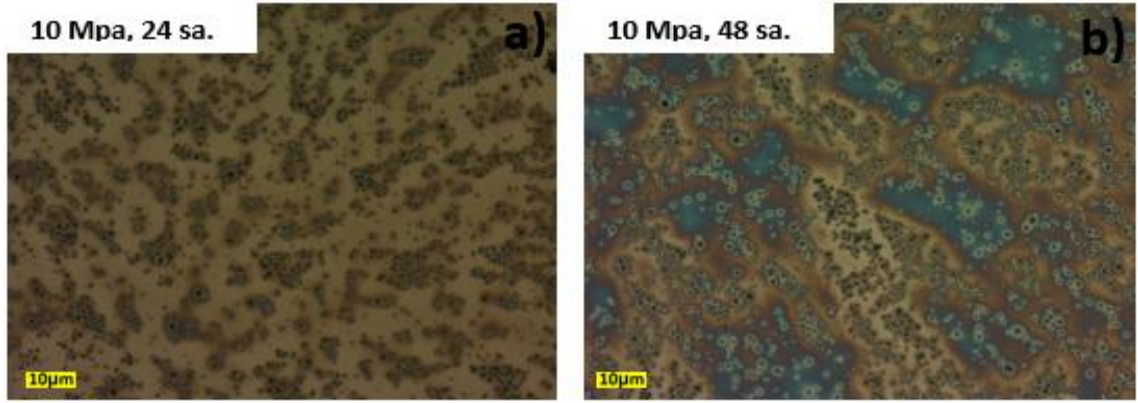
CO<sub>2</sub> yardımı (kritik ıslatma) ile nanopartiküllerin yüzeye çekilmesi aşamasında etken bir parametrenin de nanopartikül boyutunun olabileceği; boyutsal kısıtlamalar ve yüzey aktif alanın artırılması veya azaltılması ile ve boyutsal kısıtlamalar ile bu faz ayrışımının sınırlandırılabilmesi öngörülmüştür. Bu sebeple Şekil 5'te ve Şekil 6'da gösterilen numunelerle aynı koşullar altında hazırlanan ancak nanopartikül yerine Ag (gümüş) katkılı nanotoz eklenmesi ile elde edilen numunelere ait sonuçlar Şekil 7'da ve Şekil 8'da verilmektedir. Katkı miktarı bu numunelerde de (ağırlıkça 1:1 oranında) sabit tutulmuştur. Böylelikle boyut etkisinin ele alınabilmesi için partikül boyutu dışında kalan tüm parametreler sabit tutulmuştur.



**Şekil 7.** CO<sub>2</sub> tavlama öncesi ve sonrası Ag nanopartikül katkılı nanotoz/PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri.

*Figure 7. Optical microscope images of Ag nanoparticle doped nanopowder/PVP thin film (100nm.) surfaces before and after CO<sub>2</sub> annealing.*

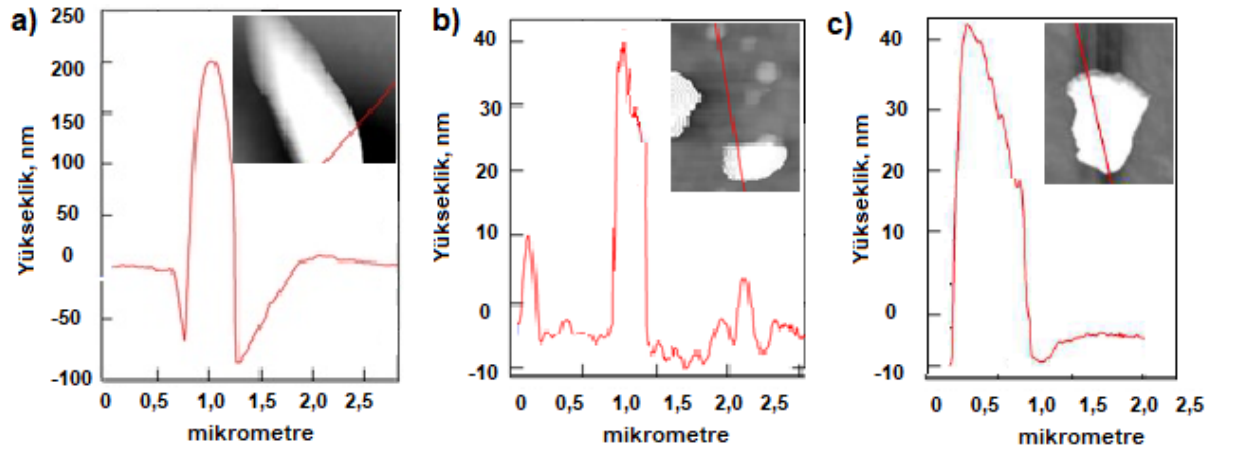
Şekil 7'deki ve Şekil 8'deki sonuçlar karşılaştırıldığında nanopartikül katkılı numunelerin aksine CO<sub>2</sub> tavlama öncesinde bile nanotoz numunelerinde yüzey faz ayrışımının olduğu tespit edilebilmektedir. Bunun çözünürlük (miscibility) üzerinde partikül boyutunun etki etmesinden ötürü olduğu düşünülmektedir. Çözünürlük ile partikül boyutunun ters orantılı olarak değiştiği bilinmesine rağmen yüzey faz ayrışımının yine CO<sub>2</sub> ile kontrol edilebildiği (nanotoz numuneleri kendi içinde değerlendirildiğinde) ve nanotozların yığın (bulk) numuneden yüzeye çekilebildiği görülmüştür. Özellikle Şekil 7(b) numunesinde 6 MPa CO<sub>2</sub> altında tavlanan kompozitlerin yüzeyinde kontrol numunesine göre daha az topaklanma olduğu görülmektedir. Bu da aglomere olan nanotozların CO<sub>2</sub> vasıtasıyla ayrıştığını ve yüzeyde daha homojen dağıldığını göstermektedir.



Şekil 8. Zamana bağlı Ag nanopartikül katkıli nanotoz/PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin kritik üstü CO<sub>2</sub> tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.

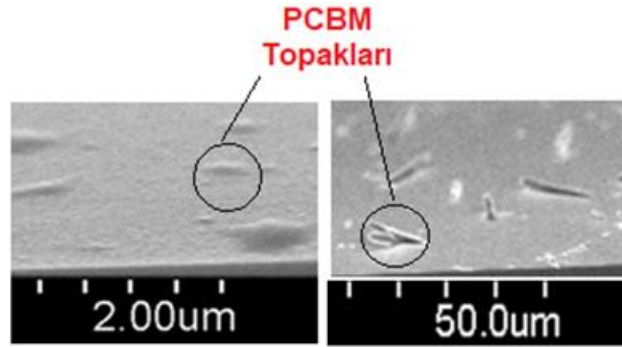
Figure 8. Optical microscope images of time-dependent Ag nanoparticle doped nanopowder/PVP thin film (100nm.) surfaces after supercritical CO<sub>2</sub> annealing.

Daha önce bahsedildiği üzere nanopartikül katkıli numunelere nazaran, nanotoz katkıli PVP numunelerinin faz ayrışmasının daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna ilaveten zamana bağlı olarak Şekil 8(a) ve Şekil 8(b) de nanotozların topaklandığı ve topaklanmanın artmasıyla birlikte ise heterojen bölgelerin oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 8(b)'de mavi ve sarı olarak gözlemlenen renk değişimlerinin, film kalınlıklarının değişimiyle bağlantılı bir ışık kırınımı olduğu düşünülmektedir. Yani polimer zincirlerini öteleyen büyük topaklar ince ve kalın bölgelerin oluşumuna yol açmıştır.



Şekil 9.a) Kritik koşulda (8 MPa, 36 °C) 24 saat, b) Kritik Üstü Koşulda (10 MPa, 36 °C) 24 Saat süreyle işlem gören P3HT/PCBM ve c) Ag nanopartikül katkıli nanotoz/PVP ince filmin (8MPa, 36 °C) AFM Görüntüleri.

Figure 9.a) P3HT/PCBM Atomic Force Microscope Images Treated for 24 Hours at Critical Condition (8 MPa, 36 °C), b) for 24 Hours at Supercritical Condition (10 MPa, 36 °C).

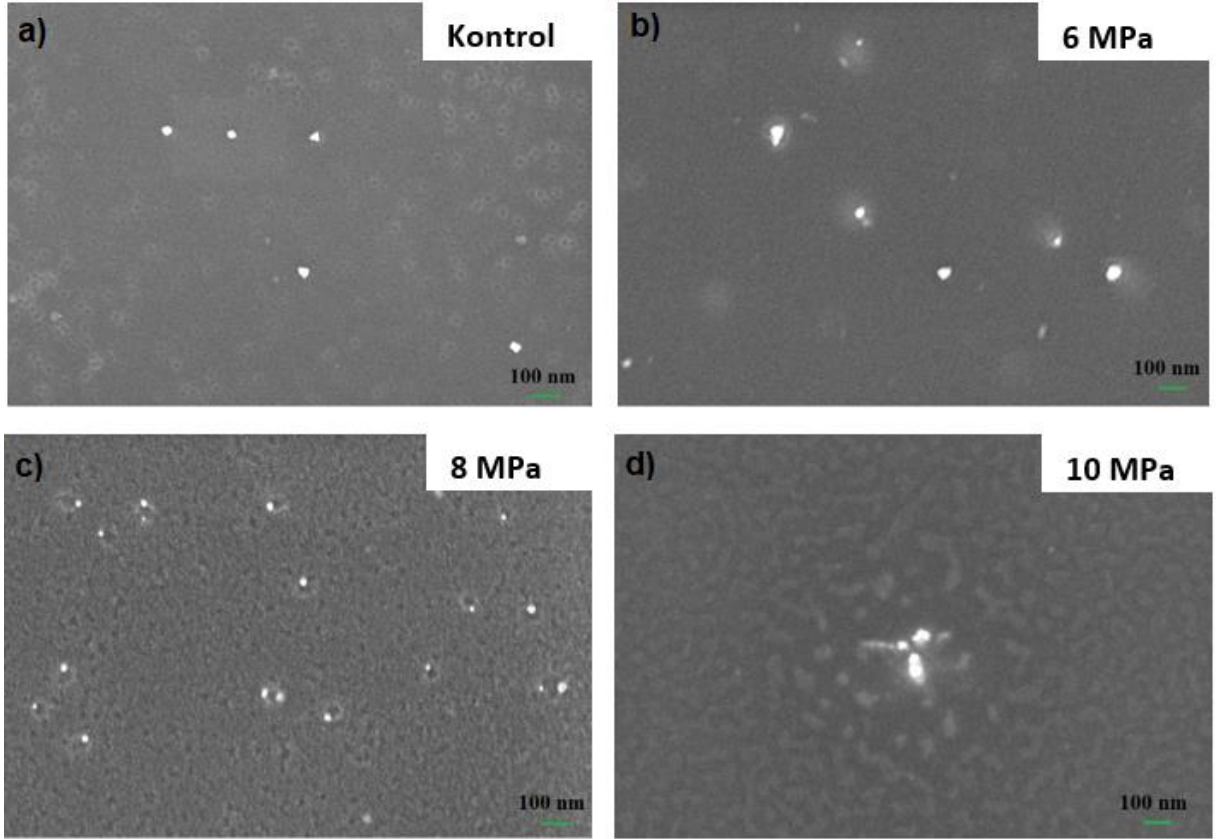


**Şekil 10.** 50 nm P3HT / PCBM termal tavllanmış ince filmlerin 2 $\mu$ m ölçekli (solda) ve kritik koşullarda CO<sub>2</sub> ile tavllanmış (8Mpa) ince filmlerin (sağda) SEM görüntüleri.

*Figure 10.* SEM images of 50 nm P3HT / PCBM thermally annealed thin films at 2 $\mu$ m scale (left) and CO<sub>2</sub> annealed (8Mpa) thin films (right) at critical conditions.

Atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri Şekil 9(a) ve 9(b) de incelenen P3HT/PCBM ince filmlerinin; 24 saatlik süreyle 170 °C'de ısıtma işlemi sonrası ve süper kritik koşulda (36 °C, 8 MPa) 24 saatlik süre sonundaki görüntüleri SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile de incelenmiştir (Şekil 10). Şekil 9(c)' de Ag nanopartikül katkılı nanotoz/PVP ince filmin (8MPa, 36 °C) AFM görüntüsü verilmiştir. Görüntülere göre; film yüzeyinde ısıtma işlemi sonrası platoya benzeyen alanların oluştuğu fakat bu yüzeyin kritik koşullar altında (36 °C, 8 MPa) CO<sub>2</sub> ile işlem gördükten sonra PCBM'ce zenginleştiğini gösteren topaklaşmaların mevcut olduğu görülmüştür. Kritik koşullar altında CO<sub>2</sub> ile şekil kontrolü, yüzey dağılımı ve boyut kontrolü daha esnek bir şekilde yapılabilmektedir.





**Şekil 11.** 100 nm PVP/Ag<sub>NP</sub> ince filmlerin termal tavlama sonrası (a) ve kritik altı (b) , kritik (c) ve kritik üstü (d) koşullardaki SEM görüntüleri.

*Figure 11.* SEM images of 100 nm PVP/Ag<sub>NP</sub> thin films after thermal annealing (a) and subcritical (b), critical (c), and supercritical (d) conditions.

100 nm PVP/Ag<sub>NP</sub> ince filmlerin Şekil 11'de termal tavlama sonrası (a), kritik altı (b) , kritik (c) ve kritik üstü (d) koşullarındaki SEM görüntüleri görülmektedir. Çözücünün zayıf bir uçucu olması dolayısıyla diğer numunelere nazaran PVP ince filmleri hidrofilik yüzeylere kaplanmıştır. Partiküllerle olan etkileşimin hidrofilik arayüzeyde kuvvetli olduğu görülmektedir. Bu nedenle özellikle 10 MPa CO<sub>2</sub> basıncı ile tavllanmış filmlerde taneciklerin alt tabaka arayüzünde yoğunlaştığı ve hava arayüzüne doğru yönelimlerinin zayıf olduğu görülmektedir. Ayrıca CO<sub>2</sub> etkileşiminin kritik noktada substrat arayüzüne göre daha baskın olduğu görülmektedir.

#### 4. SONUÇ ve TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

Bu çalışmada, geleneksel ısı işleme alternatif olarak polimerik nanokompozitler üzerinde CO<sub>2</sub> tavlama, CO<sub>2</sub>/malzeme etkileşimi ve CO<sub>2</sub> tavlama parametrelerinin nihai yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Organik çözücülere nazaran daha az toksik olması ve düşük sıcaklıkta uygulanabilmesi (31-36°C) sebebiyle CO<sub>2</sub> tavlama çevreci bir uygulama olarak değerlendirilmektedir. Geleneksel ısı işlemin faz ayrışımında sahip olmadığı esneklik, polimer nanokompozit ince filmlerin CO<sub>2</sub> tavlama ile sağlanabilmektedir. Hazırlanan numunelerin, optik mikroskop, SEM ve AFM ile analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlara göre, numune ile CO<sub>2</sub> etkileşiminin son yapı üzerinde etkili olduğu ve bu etkileşimin CO<sub>2</sub> koşullarına bağlı meydana gelen yoğunluk dalgalanmaları ve malzemenin boyutu (aktif yüzey alanı) ile polimer-partikül sisteminin malzeme esaslı içeriğiyle değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. Yoğunluk dalgalanmalarının en yoğun şekilde gerçekleştiği süper kritik bölgede partiküllerin yüzeye daha kuvvetli çekildiği anlaşılmıştır. Bunun öncelikli nedeninin, kritik ısıtma ve polimer matris içinde artan CO<sub>2</sub> miktarı olarak düşünülmektedir. skCO<sub>2</sub> altında polimer zincirlerinin maksimum uzama gösterdiği literatürde yer alan önceki çalışmalarda belirtilmiştir [6],[7]. Bu ise polimer zincirlerinin, CO<sub>2</sub> ile

etkileşimini ilgili koşulda artırabilmek adına, uzayarak aktif yüzey alanını ( $R_g$ ) arttırmak istediği şeklinde yorumlanabilir. Buna ilaveten polimer/hava ara yüzeyine taşınan partiküllerden CO<sub>2</sub>/polimer etkileşiminin CO<sub>2</sub>/partikül etkileşiminden daha zayıf olduğu anlaşılmaktadır. Bunun nedeni hava ara yüzeyindeki CO<sub>2</sub> yoğunluğunun maksimum seviyede olması sebebiyledir. Buradan anlaşıldığı üzere CO<sub>2</sub>'nin partikül etrafında bir (kritik ıslatma) tabaka oluşturduğu ve partiküllerin polimer içerisindeki hareket yeteneğini (mobility) yükselttiği düşünülmektedir.

Diğer bir yandan, PVP-Ag<sub>NP</sub> ve P3HT-PCBM numunelerinde CO<sub>2</sub> tavlama parametreleri üzerinden partiküllerin yüzeyel faz ayrışmasının ve yüzey göçünün kapsamlı bir şekilde kontrol edilebildiği de gözlenmiştir. Polimer içerisindeki CO<sub>2</sub> miktarı ile söz konusu olan partikül konsantrasyon dağılımının değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Konsantrasyon dağılımını kontrol eden parametreler; basınç, partikül tane boyutu, etkileşim parametreleri (interaction parameters,  $\mu$ ) ve uygulama zamanı olarak saptanmıştır. CO<sub>2</sub> ile tavlama yönteminin partikül konsantrasyon dağılımı kontrolünde geleneksel ısı işlem tavlama yöntemine nazaran daha esnek (dinamik) bir yöntem olduğu anlaşılmıştır. Polimer kompozit sistemler için CO<sub>2</sub> tavlama işleminin etkilerinin farklı malzemeler üzerinde incelenmesi ile bu işlemin evrensel bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bu yöntemler polimer/hava arayüzeyi kontrol edilebilmesi ile, antibakteriyel yüzey, organik fotovoltaiik güneş hücreleri ve yüzey güçlendirilmiş rezonans (SERS) konularında patent unsuru gelişmelerin kaydedilebileceği öngörülmektedir.

Enerji uygulamalarından elektrik malzemelere ve hatta tıp alanına kadar polimer/nanopartikül kompozit sistemleri çok geniş bir alanda önemli olmaktadır. Bu sistemlerde son ürünün makro özellikleri üzerinde polimer matris içinde bulunan katkının hacimsel konsantrasyon dağılımı belirleyici olmaktadır. Yüzey uygulaması ve elektronik açısından kontrollü faz ayrışımı tercih edilebilirken, mekanik açıdan bu dağılımın homojen olması tercih sebebi olabilir. Dolayısı ile söz konusu mekanizmanın kontrollü bir şekilde uygulanması hem yeni malzemeler üretilmesine hem de var olan malzemelerin verimliliğinin artırılmasına imkân sağlayacaktır.

#### **Etik Standartlar Bildirimi (Declaration of Ethical Standards)**

Bu çalışma yapılırken, yazarlık, alıntı, veri raporlama ve orijinal araştırma yayınlama dahil olmak üzere tüm etik yönergelere uyulmuştur.

#### **Yazar Katkı Beyannamesi (Credit Authorship Contribution Statement)**

FZY: Deneylerin yapılması FZY, STŞ: Deneylerin tasarlanması, sonuçların yorumlanması, tam metnin yazılması ve revizyonu; LŞ: Sonuçların yorumlanması, tam metnin yazılması.

#### **Çıkar Çatışması Beyannamesi (Declaration of Competing Interest)**

Yazarların herhangi bir çıkar çatışması yoktur

#### **Destek / Teşekkür (Funding / Acknowledgements)**

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeler Birimi (BAP) (Proje no: FBA-2018-8320) tarafından desteklenmiştir.

\*Corresponding Author: Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR, [selda.topcu@erciyes.edu.tr](mailto:selda.topcu@erciyes.edu.tr)



**Veri Kullanılabilirliği (Data Availability)**

Çalışmada kullanılan tüm verilere, makalenin yazarlarından D.M. üzerinden ulaşılabilir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- [1] S. Sareen, G. Mathew, and L. Joseph, "Improvement in solubility of poor water-soluble drugs by solid dispersion," *Int. J. Pharm. Investig.*, vol. 2, no. 1, p. 12, 2012, doi: 10.4103/2230-973X.96921.
- [2] M. Sihvonen, E. Järvenpää, V. Hietaniemi, and R. Huopalahti, "Advances in supercritical carbon dioxide technologies," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 10, no. 6–7, pp. 217–222, Jun. 1999, doi: 10.1016/S0924-2244(99)00049-7.
- [3] B. Subramaniam, R. A. Rajewski, and K. Snavely, "Pharmaceutical Processing with Supercritical Carbon Dioxide," *J. Pharm. Sci.*, vol. 86, no. 8, pp. 885–890, Aug. 1997, doi: 10.1021/JS9700661.
- [4] P. J. Ginty, M. J. Whitaker, K. M. Shakesheff, and S. M. Howdle, "Drug delivery goes supercritical," *Mater. Today*, vol. 8, no. 8 SUPPL., pp. 42–48, 2005, doi: 10.1016/S1369-7021(05)71036-1.
- [5] K. Byrappa, S. Ohara, and T. Adschiri, "Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology - towards biomedical applications," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 299–327, Feb. 2008, doi: 10.1016/J.ADDR.2007.09.001.
- [6] T. Koga et al., "Low-density polymer thin film formation in supercritical carbon dioxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 21, pp. 4309–4311, 2003, doi: 10.1063/1.1629799.
- [7] T. Koga et al., "The Role of Elasticity in the Anomalous Swelling of Polymer Thin Films in Density Fluctuating Supercritical Fluids," 2003, doi: 10.1021/ma021265w.
- [8] X.-T. Zhou et al., "Dynamics of polymer thin films in supercritical carbon dioxide You may also like Highly Efficient Aerobic Oxidation of Cyclohexene Catalyzed by Iron(III) Porphyrins in Supercritical Carbon Dioxide Supercritical CO<sub>2</sub> preparation of SBA-15 supported ionic liquid and its adsorption for CO-Review-Supercritical Deposition: A Powerful Technique for Synthesis of Functional Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage."
- [9] T. Koga et al., "Neutron reflectivity study of glassy polymer brushes in density fluctuating supercritical carbon dioxide," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 17, pp. 3282–3289, Sep. 2004, doi: 10.1002/POLB.20179.
- [10] J. M. DeSimone, Z. Guan, and C. S. Elsbernd, "Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide," *Science (80-. )*, vol. 257, no. 5072, pp. 945–947, 1992, doi: 10.1126/Science.257.5072.945.
- [11] N. Jiang et al., "Novel Effects of Compressed CO<sub>2</sub> Molecules on Structural Ordering and Charge Transport in Conjugated Poly(3-hexylthiophene) Thin Films," *Langmuir*, vol. 32, no. 42, pp. 10851–10860, 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b03239.
- [12] M. Asada, P. Gin, M. K. Endoh, S. K. Satija, T. Taniguchi, and T. Koga, "Directed self-assembly of nanoparticles at the polymer surface by highly compressible supercritical carbon dioxide," *Soft Matter*, vol. 7, no. 19, pp. 9231–9238, 2011, doi: 10.1039/c1sm05693j.
- [13] M. Asada et al., "Melt crystallization/dewetting of ultrathin PEO films via carbon dioxide annealing: The effects of polymer adsorbed layers," *Soft Matter*, vol. 10, no. 34, pp. 6392–6403, Sep. 2014, doi: 10.1039/C4SM00683F.
- [14] Y. Higaki, R. Ishige, and A. Takahara, "Fluoropolymer Surfaces/Interfaces," *Handb. Fluoropolymer Sci. Technol.*, pp. 433–450, May 2014, doi: 10.1002/9781118850220.CH19.