



**OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN  
NANOLİFLİ YÜZEYLERİN ELEKTRİKSEL  
İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**Ahd JADOUH**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN NANOLİFLİ YÜZEYLERİN  
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Ahd JADOUH  
Orcid No: 0000-0002-2053-6481

Dr. Öğr. Üyesi Şebnem DÜZYER GEBİZLİ  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2022  
**Her Hakkı Saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### OPTOELEKTRONİK UYGULAMALAR İÇİN NANOLİFLİ YÜZEYLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

**Ahd JADOUH**

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

**Danışman:** Dr. Öğr. Üyesi Şebnem DÜZYER GEBİZLİ

Bu tez çalışmasının amacı elektriksel olarak iletken ve saydam nanolifli yüzeylerin elektro çekim (elektrospinning) yöntemi ile üretilmesi ve elektriksel iletkenliklerinin geliştirilmesidir. Tez çalışmasında elektro çekim yöntemi kullanılmış ve iletken yüzey eldesinde iki farklı yaklaşım denemiştir. Bu yaklaşımlardan biri; kendiliğinden iletken poli (3,4-etilendioksitofen):polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) polimerden polietilen oksit (PEO) katkısı ile nanolifli yüzeylerin yüzey eldesi ve ard işlemler ile elektriksel iletkenliğin geliştirilmesidir.

Bir diğer yaklaşım ise, iletken olmayan polikarolakton (PCL) polimerinden elde edilen nanolifli yüzeylerin elektroplating (elektroliz) yöntemi ile bakır kaplanarak iletken hale getirilmesidir. Üretimlerden sonra, elde edilen nanolifli numunelerin yüzey ve elektriksel karakterizasyonu yapılmış, saydamlık özellikleri incelenerek optoelektronik performansları belirlenmiştir. Nanolifli numunelerin yüzey karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektriksel karakterizasyonu dört-nokta cihazı veya multimetre ve optik karakterizasyonu ise ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometresi ile yapılmıştır. PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerde, depozisyon süresi arttıkça elektriksel direnç ve saydamlık azalmıştır. Yapılan ard işlemler sonrası saydamlıkta artış olurken, yüzey dirençlerinde azalma görülmüştür. Elektroplating ile bakır kaplanan yüzeylerde ise, artan kaplama süresi ile bakırın nanolif yüzeyini neredeyse tamamen kapladığı görülmüştür. Bakır kaplanan alanlarda çok düşük yüzey dirençleri elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İletken nanolifler, elektro çekim, PEDOT:PSS, polikaprolakton, elektroplating

**2022, ix + 57 sayfa**

## ABSTRACT

MSc Thesis

### IMPROVEMENT OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY PROPERTIES OF NANOFIBERS FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

**Ahd JADOUH**

Bursa Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Polymer Materials

**Supervisor:** Assist. Prof. Dr. Şebnem Düzyer Gebizli

The aim of this thesis is to produce conductive and transparent nanofibrous mats by electrospinning and improve the electrical conductivity of these surfaces. Two different approaches were followed in this context. One of these approaches is to produce nanofibrous mats from intrinsically conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) with the addition of polyethylene oxide (PEO) and to enhance electrical conductivity by post-treatments.

Another approach is to make the nanofibrous mats obtained from non-conductive polycaprolactone (PCL) polymer conductive by electroplating (electrolysis) method by coating copper. After productions, surface and electrical characterization of the obtained nanofiber samples were made, their transparency properties were examined and their optoelectronic performances were determined. Surface characterizations of nanofiber samples were carried out by a scanning electron microscope (SEM), electrical characterizations were performed with a four-point device or a multimeter, optical characterizations were conducted with an ultraviolet and visible light (UV-Vis) spectrophotometer. For PEDOT:PSS/PEO nanofiber mats, the optical transparency and surface resistance values were decreased with the increasing deposition time. After post-treatments, it was seen that the optical transparencies were increased and the surface resistance values were decreased. For copper-plated nanofibers, copper covered the surface of the nanofiber mat with the increasing electroplating time. Very low surface resistance values were determined on the copper-plated areas.

**Keywords:** Conductive nanofibers, electrospinning, PEDOT:PSS, polycaprolactone, electroplating

**2022, ix + 57 pages**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü desteği esirgemeyen, tezin hazırlanmasında değerli zamanını bana ayıran, bilgi birikiminden ve tecrübesinden yararlandığım danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şebnem Düzyer Gebizli'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde görev yapmakta olan Araş. Gör. Dr. Serkan Tezel'e ve Doç. Dr. Serpil Koral Koç'a, Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü'nde görev yapmakta olan Prof. Dr. Ahmet Peksöz'e ve çalışmalarım sırasında değerli fikirlerinden yararlandığım canım eşim Omar NAJİB AGHA'ya çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında bana maddi ve manevi yönden destek olan annem başta olmak üzere, hayatımın çiçeği, çocuklarım Baylsan, Şam, Faruk'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK 118M670 nolu proje ile desteklenmiştir.

Ahd JADOUH

18/01/2022

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                                                              | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                                                                                    | i     |
| ABSTRACT.....                                                                                                                | ii    |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                                | iii   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                                            | iv    |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                                                         | v     |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                                                         | vii   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                                                      | ix    |
| 1.GİRİŞ .....                                                                                                                | 1     |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....                                                                              | 3     |
| 2.1. İletkenlik ve Saydamlık Kavramları .....                                                                                | 3     |
| 2.2. Nanolif Tanımı ve Üretim Yöntemleri.....                                                                                | 5     |
| 2.3. Elektro Çekim ile Nanolif Üretimi.....                                                                                  | 6     |
| 2.4. Elektro Çekim Prosesine Etki Eden Parametreler.....                                                                     | 10    |
| 2.5. Elektro Çekim ile Nanolif Üretiminde Kullanılan Polimerler .....                                                        | 19    |
| 2.6. Elektro Çekim ile İletken Nanolif Üretimi.....                                                                          | 21    |
| 2.6.1. Elektro çekim ile kendiliğinden iletken polimerlerden nanolif üretimi .....                                           | 21    |
| 2.6.2. Elektroplating yöntemi ile nanoliflerin iletken hale getirilmesi .....                                                | 26    |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM .....                                                                                                  | 31    |
| 3.1. Materyal .....                                                                                                          | 31    |
| 3.2. Yöntem.....                                                                                                             | 31    |
| 3.2.1. Polimer çözeltilerinin hazırlanması.....                                                                              | 31    |
| 3.2.2. Elektro çekim ile nanolifli yüzeylerin üretimi .....                                                                  | 32    |
| 3.2.3. PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin ard işlemi .....                                                                   | 33    |
| 3.2.4. PCL nanolifli yüzeylerin elektroplating ile bakır kaplanması .....                                                    | 34    |
| 3.2.5. İletken nanolifli numunelerin yüzey, elektriksel ve optik karakterizasyonu .....                                      | 35    |
| 3.2.6. İletken nanolifli numunelerin optoelektronik özelliklerinin belirlenmesi .....                                        | 36    |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                                                | 37    |
| 4.1. PEDOT:PSS/PEO Numunelerin Yüzey, Elektriksel, Optik ve Optoelektronik Karakterizasyon Sonuçları .....                   | 37    |
| 4.2. Ard İşlem Sonrası PEDOT:PSS/PEO Numunelerin Yüzey, Elektriksel, Optik ve Optoelektronik Karakterizasyon Sonuçları ..... | 39    |
| 4.3. Elektroplating ile Bakır Kaplanan PCL Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyon Sonuçları .....                              | 43    |
| 5. SONUÇ .....                                                                                                               | 48    |
| KAYNAKLAR .....                                                                                                              | 51    |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler     | Açıklama                        |
|--------------|---------------------------------|
| dk           | Dakika                          |
| °C           | Derece Celcius                  |
| R            | Elektrik direnci                |
| $\sigma$     | Elektriksel iletkenlik          |
| e            | Elektron yükü                   |
| $\Phi_{TC}$  | Figure of merit                 |
| t            | Film kalınlığı                  |
| $I_0$        | Gelen ışık demetinin şiddeti    |
| g/m          | Gram/mol                        |
| $I_T$        | İletilen ışık demetinin şiddeti |
| A            | Kesit alanı                     |
| kDa          | Kilodalton                      |
| $k\Omega/sq$ | Kiloohm/kare                    |
| kV           | Kilovolt                        |
| $V_c$        | Kritik voltaj                   |
| wt %         | Kütle kesri                     |
| l            | Malzemenin uzunluğu             |
| MPa          | Megapascal                      |
| nm           | Nanometre                       |
| W            | Numune genişliği                |
| $\Omega$     | Ohm                             |
| $\Omega.m$   | Ohm.metre                       |
| T            | Optik geçirgenlik değeri        |
| $\rho$       | Özdirenç                        |
| cm           | Santimetre                      |
| S/m          | Siemens/metre                   |
| V            | Voltaj                          |
| $\mu$        | Yük taşıyıcıların hareketliliği |
| n            | Yük taşıyıcıların yoğunluğu     |
| $R_s$        | Yüzey direnci                   |

**Kısaltmalar**

EDOT

Au/Pd

AFM

NO<sub>2</sub>

DCM

DMSO

DMF

EG

ITO

HCSA

LED

PEDOT

PAN

PANi

PSS

PPy

PVP

PCL

PA 6

PVA

PEO

LCD

SEM

TiO<sub>2</sub>WO<sub>3</sub>**Açıklama**

3,4-etilendioksitiyofen

Altın /paladyum

Atomik kuvvet mikroskobu

Azotdioksit

Diklormetan

Dimetil sülfoksit

Dimetilformamid

Etilen glikol

İndiyum tin oksit

Kamfor sülfonik asit

Organik ışıık yayan diyotlar

Poli(3,4-etilendioksitiyofen)

Poliakrilonitril

Polianilin

Polistirensülfonik asit

Polipirol

Polivinilprolidon

Poli(ε-kaprolakton)

Poliamid 6

Polivinil alkol

Poliytilen oksit

Sıvı-kristal ekranlar

Taramalı elektron mikroskobu

Titanyum dioksit

Tungsten Trioksit

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 2.1. Işığın malzeme içerisinden geçiş mekanizmaları.....                                                                                                                                                                                                                                           | 5            |
| Şekil 2.2. Bazı nanolif türleri: a) gözenekli nanolifler, b) içi boş nanolifler....                                                                                                                                                                                                                      | 5            |
| Şekil 2.3. Elektro çekim prosesinde yenilikçi yaklaşımlar: a) yakın alan elektro çekim, b) iğnesiz elektro çekim, c) çoklu jet elektro çekim.....                                                                                                                                                        | 7            |
| Şekil 2.4. Elektro çekim yöntemiyle üretilen farklı morfolojilere sahip bazı nanoliflerin görüntüleri .....                                                                                                                                                                                              | 7            |
| Şekil 2.5. Elektro çekim düzeneğinin bileşenleri .....                                                                                                                                                                                                                                                   | 8            |
| Şekil 2.6. Uygulanan elektriksel kuvvet ile polimer damlasında oluşan değişiklikler ve Taylor konisinin oluşumu.....                                                                                                                                                                                     | 9            |
| Şekil 2.7. Jetin izlediği yol.....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 9            |
| Şekil 2.8. Ağırlıkça farklı oranda polivinilalkol (PVA) içeren çözeltilerden üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri: a) %6 PVA, b) %8 PVA, c) %10 PVA, d) %12 PVA.....                                                                                                                                    | 11           |
| Şekil 2.9. Artan polimer molekül ağırlığının PA 6 nanolif yapısı üzerine etkisi: a) 17 kDa, b) 20 kDa, c) 32k Da.....                                                                                                                                                                                    | 12           |
| Şekil 2.10. Sıvı içindeki moleküllerin maruz kaldığı kuvvetlerin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                  | 13           |
| Şekil 2.11. Besleme oranı ile nanolif yapısının değişimi: a) 2 mL/saat, b) 3,5 mL/saat, c) 5,6 mL/saat, d) 9 mL/saat.....                                                                                                                                                                                | 14           |
| Şekil 2.12. Uygulanan voltajın nanoliflerin özelliklerine etkisi: a) 10 kV, b) 15 kV, c) 20 kV, d) 25 kV.....                                                                                                                                                                                            | 15           |
| Şekil 2.13. Düze-toplayıcı arasındaki mesafenin nanolif özellikleri üzerine etkisi: a) 2 cm, b) 0,5 cm .....                                                                                                                                                                                             | 15           |
| Şekil 2.14. Bazı toplayıcı türleri: a) düz plaka, b) desenli, c) davul, d) paralel elektrotlar, e) disk, f) sıvı banyolu toplayıcı.....                                                                                                                                                                  | 16           |
| Şekil 2.15. Farklı toplayıcı türleri ve elde edilen nanolif yapıları: a) bal peteği şeklindeki nanolifler, b) desenli şablon toplayıcı, c) desenli şablon toplayıcı kullanılarak elde edilen nanolifli yüzeyler, d) desenli şablon toplayıcı kullanılarak elde edilen nanoliflerin tipik bir birimi..... | 17           |
| Şekil 2.16. Farklı nem değerlerinde üretilen nanolif yüzeyinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri: a) <%25, b) %31-38, c) %40-45, d) %50-59 nem ortamında.....                                                                                                              | 18           |
| Şekil 2.17. Sıcaklığın nanolif özellikleri üzerine etkisi ve çap dağılımları: a) 32 °C, b) 88 °.....                                                                                                                                                                                                     | 18           |
| Şekil 2.18. PEDOT polimerinin kimyasal yapısı.....                                                                                                                                                                                                                                                       | 19           |
| Şekil 2.19. a) PEDOT zincirlerinin PSS zincirleri ile etkileşiminin şematik gösterimi, b) PEDOT:PSS'nin çekirdek/kabuk yapısının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                 | 20           |
| Şekil 2.20. a) PCL polimerinin kimyasal yapısı, b) PCL'in halka açma polimerizasyonu.....                                                                                                                                                                                                                | 21           |
| Şekil 2.21. Elektroplating metodunun şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                              | 26           |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.22. | Araştırmacıların çalışmalarında izlediği yöntemin şematik görüntüsü: a) Elektro çekim ile üretilen PAN nanolifler, b) elektroplating ile bakır kaplanan lifler, c) iyon değişimi ile gümüş ile donatılan lifler, d) iyon değişimi ile paladyum ile donatılan liflerin şematik görüntüsü ..... | 28 |
| Şekil 2.23. | Araştırmacıların çalışmada uyguladıkları yöntemin şematik görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                      | 29 |
| Şekil 2.24. | Araştırmacıların çalışmada uyguladıkları yöntemin şematik görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                      | 30 |
| Şekil 3.1.  | Tez çalışmasında kullanılan a) elektro çekim sisteminin, b) numune hazırlama adımlarının şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                               | 32 |
| Şekil 3.2.  | Elektroplating işlemi için hazırlanan çerçevelerin görselleri: a) çerçeve boyutları 1x1,5 cm, b) elektro çekim sonrası çerçeve üzerindeki nanolifler, c) iki çerçeve arasına yerleştirilen nanolifli yüzey.....                                                                               | 33 |
| Şekil 3.3.  | Leica EM ACE600 model kaplama cihazı.....                                                                                                                                                                                                                                                     | 34 |
| Şekil 3.4.  | Tez çalışmasında kullanılan elektroplating düzeneği.....                                                                                                                                                                                                                                      | 35 |
| Şekil 4.1.  | PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                                         | 37 |
| Şekil 4.2.  | Farklı sürelerde depozisyonu yapılan PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin görsel değerlendirmesi.....                                                                                                                                                                                           | 38 |
| Şekil 4.3.  | Farklı sürelerde depozisyonu yapılan PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin optik saydamlık grafiği.....                                                                                                                                                                                          | 38 |
| Şekil 4.4.  | Farklı depozisyon sürelerinde üretilen PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin $\Phi_{TC}$ değerleri.....                                                                                                                                                                                          | 39 |
| Şekil 4.5.  | Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                       | 40 |
| Şekil 4.6.  | PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin görsel değerlendirmesi.....                                                                                                                                                                                                                                | 41 |
| Şekil 4.7.  | Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin optik saydamlık grafiği.....                                                                                                                                                                                                             | 41 |
| Şekil 4.8.  | Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin $\Phi_{TC}$ değerleri.....                                                                                                                                                                                                               | 42 |
| Şekil 4.9.  | PCL nanolifli yüzeylerin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                                                                   | 43 |
| Şekil 4.10. | PCL nanolifli yüzeylerin, kaplama öncesi, Au/Pd kaplama sonrası ve 1-3-5-30 dk elektroplating ile bakır kaplama sonrası görsel değerlendirmesi (ep: elektroplating).....                                                                                                                      | 44 |
| Şekil 4.11. | PCL nanolifli yüzeylerin kaplama öncesi, Au/Pd kaplama sonrası ve farklı sürelerde elektroplating ile bakır kaplama sonrası optik karakterizasyonu.....                                                                                                                                       | 44 |
| Şekil 4.12. | Elektroplating ile 30 dakika bakır kaplama sonrası nanolifli yüzeyin SEM görüntüsü.....                                                                                                                                                                                                       | 45 |
| Şekil 4.13. | PCL nanolifli yüzeylerin, 1-3-5 dk elektroplating ile bakır kaplama sonrası $\Phi_{TC}$ değerleri.....                                                                                                                                                                                        | 47 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                             | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Elektro çekim prosesine etki eden parametreler.....                                                                            | 10    |
| Çizelge 4.1. Farklı depozisyon sürelerinde üretilen PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin elektiksel, optik ve optoelektronik özellikleri..... | 39    |
| Çizelge 4.2. Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin elektiksel, optik ve optoelektronik özellikleri.....                      | 42    |
| Çizelge 4.3. PCL nanolifli yüzeylerin elektroplating sonrası optik saydamlıkları.....                                                       | 45    |
| Çizelge 4.4. PCL nanolifli yüzeylerin 1-3-5-30 dk elektroplating ile bakır kaplama sonrası elektriksel karakterizasyonu.....                | 46    |
| Çizelge 4.5. PCL nanolifli yüzeylerin 1-3-5-30 dk elektroplating ile bakır kaplama sonrası $\Phi_{TC}$ değerleri.....                       | 47    |

## 1. GİRİŞ

Optoelektronik, elektrik enerjisini ışık enerjisine veya ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürme işlevini konu alan, bu aygıtların tasarım, üretim ve testlerini yapan bilim dalıdır. Optoelektronik uygulamalarda elektrik enerjisinin ışığa ve ışığın elektrik enerjisine dönüşümü yarı iletkenlerle sağlanır. “İletken ve saydam elektrotlar” bu uygulamalar için temel bileşenlerdir. İletken ve saydam elektrotlar ince-film güneş piller (organik, inorganik ve hibrit), ekranlar (sıvı-kristal ekranlar (LCD), plazma ekranlar, organik ışık yayan diyotlar (LED), dokunmatik ekranlar (rezistif ve kapasitif)), elektronik kitaplar, akıllı camlar gibi uygulamalarda kullanım bulur.

Şimdiye kadar iletken ve saydam elektrot malzemesi olarak indiyum tin oksit (ITO), metal oksitler, karbon nanotüpler ve grafen gibi karbon esaslı malzemeler, metal nanoteller gibi pek çok malzeme araştırılmıştır. Ancak bu malzemelerin kırılğan olmaları, hammaddelerinin zor bulunabilirliği ve maliyetli olmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlar göz önüne alındığında, iletken polimerlerin kullanımı ilgi çekmektedir. Literatürde polianilin (PANi), polipirol (PPy), politiyofen, poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) ve polyasitilen gibi iletken polimerlerin biyosensör, biyomedikal ve enerji depolama vb. uygulamalarda kullanımı araştırılmıştır. Ancak, bu araştırmalar çoğunlukla polimerlerin ince film olarak üretimi ve kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır.

Nanolifler, yüksek yüzey alanı/hacim oranları, esneklik ve hafiflik sağlamaları, yüksek mekanik özellikleri nedeniyle günümüzde pek çok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Nanoliflerin elektriksel iletkenlik gerektiren uygulamalarda kullanımı da önem kazanmaktadır.

Optoelektronik uygulamalar için ince film üretimi zor ve maliyetlidir. İletken nanolifli yapılar optoelektronik uygulamalar için yeni bir alternatiftir. Nanoliflerin üretiminde elektro çekim (elektrospinning) en çok bilinen ve kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin esası elektriksel kuvvetler etkisi altında polimer çözeltisinden nano boyutta lif elde edilmesine dayanır. Elektro çekim yöntemi ile iletken nanolif elde etmenin çeşitli

yöntemleri vardır. Bu yöntemler arasında iletken polimerler kullanmak, iletken olmayan polimerlere iletken partikül katmak ve iletken olmayan nanolifli yüzeyleri bir metal (gümüş, bakır vb.) ile kaplamak sayılabilir.

Bu tez çalışmasının amacı optoelektronik uygulamalar için yeterli elektriksel iletkenliğe sahip, daha hafif ve daha az maliyetli iletken ve saydam elektrotların elektro çekim (elektrospinning) yöntemi ile üretilmesidir. Tez çalışmasında nanolif üretimi için elektro çekim yöntemi kullanılmış ve iletken yüzey eldesinde iki farklı yaklaşım denenmiştir:

1. İletken polimerden (PEDOT:PSS) yüzey eldesi ve ard işlemler ile optoelektronik özelliklerin geliştirilmesi.
2. İletken olmayan polimerden (PCL) yüzey eldesi ve elektroplating yöntemi ile bu yüzeylerin bakır ile kaplanarak iletken hale getirilmesi.

Üretimlerden sonra elde edilen nanolifli yapıların yüzey, elektriksel, optik ve optoelektronik özellikleri incelenmiş, iletken ve saydam nanolifli yüzey üretimi için en uygun yöntem belirlenmiştir.

Tezin kuramsal temeller ve kaynak araştırması bölümünde; iletkenlik, saydamlık, nanoliflerin tanımı ve elektro çekim ile nanolif üretimi, elektro çekim ile iletken nanolif üretimi ve kullanılan polimerlerden bahsedilmiştir. Çalışmanın materyal ve yöntem bölümünde; kullanılan malzemeler, cihazlar ve metotlar belirtilmiştir. Tezin son bölümünde ise gerçekleştirilen deneylerin sonuçları verilmiş ve yorumlanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. İletkenlik ve Saydamlık Kavramları

Optoelektronik malzemeler, elektrik enerjisini ışığa veya ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan malzemelerdir. Optoelektronik malzemelerin performansını değerlendirmek için elektriksel iletkenlik ve saydamlık olmak üzere iki ana fiziksel büyüklük vardır. Bu kavramlar aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

**Elektriksel İletkenlik:** Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), malzemenin elektrik yüklerini aktarma yeteneğini temsil eder ve özdirencin ( $\rho$ ) tersidir. Birimi Siemens/metre (S/m)'dir (Ghorbani ve Taherian, 2018). (Formül 2.1 ve 2.2).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (2.2)$$

Burada ( $e$ ), elektron yükü; ( $n$ ) ve ( $\mu$ ) sırasıyla yük taşıyıcıların yoğunluğu ve hareketliliğidir.

**Özdirenc:** Bir malzemenin özdirenci, o malzemenin elektrik akımının akışına karşı koyma kapasitesini ifade eder ve birimi ohm.metredir ( $\Omega \cdot m$ ) (Ghorbani ve Taherian, 2018). Düzgün kesitli bir malzeme için özdirenc Formül 2.3 ve 2.4 ile ifade edilir:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (2.3)$$

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (2.4)$$

Burada; ( $R$ ) elektrik direnci, ( $A$ ) kesit alanı ve ( $l$ ) malzemenin uzunluğudur.

**Yüzey Direnci (Levha Direnci):** Yüzey direnci ( $R_s$ ), doğrudan malzemenin öz direnci ile ilgilidir ve ince tabakalar için tanımlanır. Yarı iletken katkılama, metal biriktirme gibi yöntemlerle iletken hale getirilen malzemeleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır (Ghorbani ve Taherian, 2018). Birimi  $\Omega/\square$ 'dir (Formül 2.5 ve 2.6) ile ifade edilir.

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (2.5)$$

$$R_s = R \cdot \frac{l}{W} \quad (2.6)$$

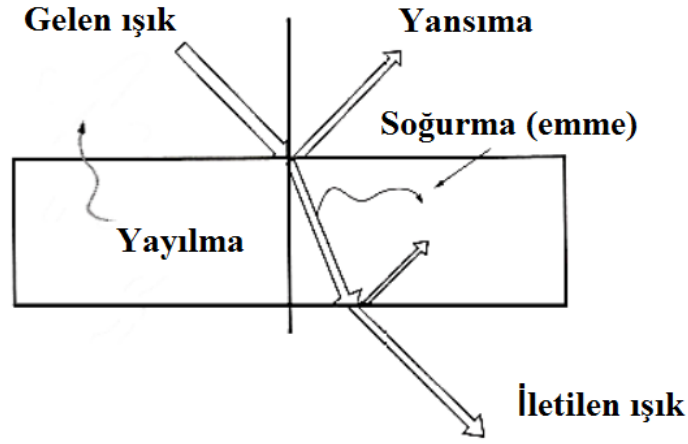
Burada; (t) film kalınlığı, (l) elektrotlar arası mesafe ve (W) numune genişliğidir.

**Saydamlık (Geçirgenlik):** Saydamlık; ışığın bir materyal üzerinden dağılmadan geçebilmesine olanak sağlayan fiziksel bir özelliktir. Işık ile herhangi bir madde karşılaştığında, bu madde ile ışık arasında birkaç olasılığa sahip birbirinden farklı etkileşimler gerçekleşebilir (Şekil 2.1). Bu etkileşimler ışığın dalga boyuna ve karşılaştığı maddenin yapısına göre değişebilir. Fotonlar bir madde ile karşılaştıklarında yansıma, soğurma (emme) ve yayılma davranışlarından bazılarını gösterirler (Wooten, 2013).

Bazı malzemeler, üzerlerine düşen ışığın çoğunun yansıtılmadan ya da soğurulmadan, malzeme içerisinden iletilmesine izin verir. Işık dalgalarının içlerinden geçmesine izin veren malzemelere optik olarak şeffaf denir. Bir malzemenin optik geçirgenlik değeri ( $T$  ( $\lambda$ )), Formül 2.7 ile hesaplanır.

$$T (\lambda) (\%) = I_T / I_0 \times 100 \quad (2.7)$$

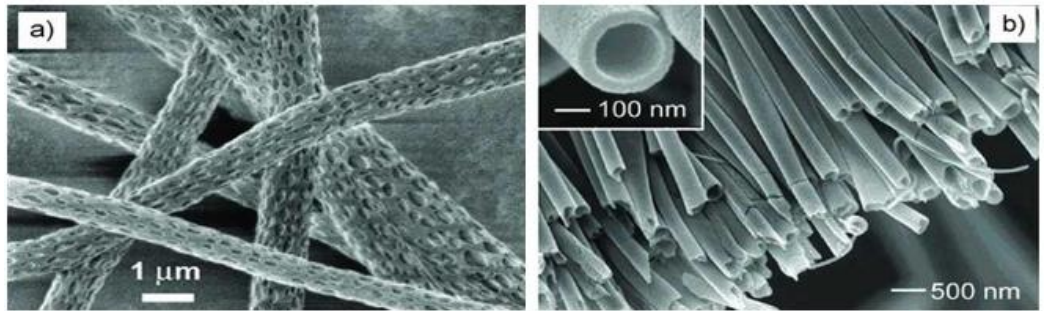
Bu formülde; ( $I_T$ ) iletilen ışık demetinin şiddeti ve ( $I_0$ ) gelen ışık demetinin şiddetidir.



**Şekil 2.1.** Işığın malzeme içerisinde geçiş mekanizmaları (Hyll, 2012)

## 2.2. Nanolif Tanımı ve Üretim Yöntemleri

Nano; birim olarak herhangi bir birimin milyarda biri anlamını taşır. Buna göre, metrik sistemde nanometre (nm), bir metrenin milyarda birini ( $10^{-9}$ ) ifade etmektedir. Nanolifler tek boyutlu lineer nano malzemelerdir. Çapları 1 mikrometreden daha küçük çapa sahip lifler nanolifler olarak kabul edilir. Çapı 5-500 nm olan lifler için yüzey alanı yaklaşık 10.000-1.000.000  $m^2/kg$ 'dır. Yüzey alanındaki artış; liflerin esnekliğini, elektrik iletkenliğini, biyolojik ve kimyasal etkileşimini büyük ölçüde etkiler. Ayrıca, yüksek yüzey alanı, daha hafif malzemelerin üretimini kolaylaştırır. Nanolifli yüzeyler; düşük çap, yüksek gözeneklilik, düşük gözenek boyutu, eksenel mukavemet, esneklik gibi özellikleri nedeniyle enerji depolama, filtrasyon, sensörler, savunma giysileri ve medikal uygulamalar gibi pek çok alanda uygulama bulurlar (Ko ve Wan, 2014). Bunun yanı sıra, nanolifler farklı uygulamaların ihtiyaçlarına göre özelleştirilebilirler (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2.** Bazı nanolif türleri: **a)** gözenekli nanolifler (Bognitzki ve diğerleri, 2001), **b)** içi boş nanolifler (Li ve Xia, 2004a)

Bir nanolifin çapı, kullanılan malzemeye ve üretim yöntemine bağlıdır. Literatürde nanolif üretimi için pek çok farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında; çekim (drawing), şablon sentezi (template synthesis), faz ayrımı (phase separation), kendiliğinden montaj (self-assembly), eriyik üfleme (meltblowing), eğirmeli bağlantı (spunbond), bikomponent ve elektro çekim (electrospinning) yöntemleri sayılabilir.

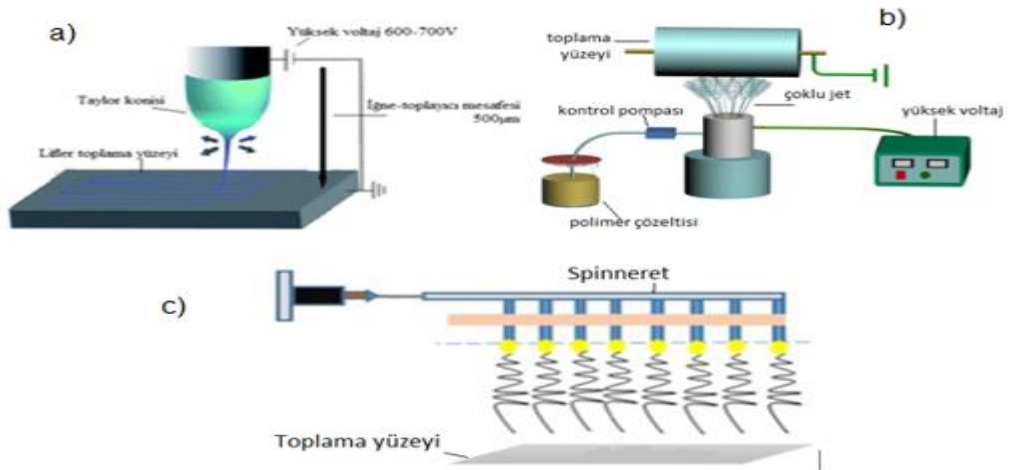
Literatürde yer alan bu yöntemlerin her birinin birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, çekim yönteminde ince lifler elde edilebilmesine rağmen, nanolifler tek tek çekilebildikleri için uzun süren bir tekniktir ve laboratuvar ölçekli bir metot olarak kalmıştır. Eriyik üfleme ve eğirmeli bağlantı yöntemleri ise endüstriyel ölçekli metotlar olmakla birlikte lif çapları diğer yöntemlere göre daha yüksek kalmaktadır.

Bu yöntemler arasında; nanolif üretiminin diğer yöntemlere göre kolay olması, az sayıda basamaktan oluşması, çok sayıda polimerden üretime imkân veren esnek bir yöntem olması gibi nedenlerle “elektro çekim yöntemi” en çok tercih edilen nanolif üretim tekniğidir.

### **2.3. Elektro Çekim ile Nanolif Üretimi**

Nanolif üretim yöntemleri arasında en çok tercih edilen yöntem elektro çekim yöntemidir. Diğer nanolif üretim yöntemlerinden farklı olarak elektro çekim yönteminde lif oluşumu için elektriksel kuvvetlerden faydalanılır.

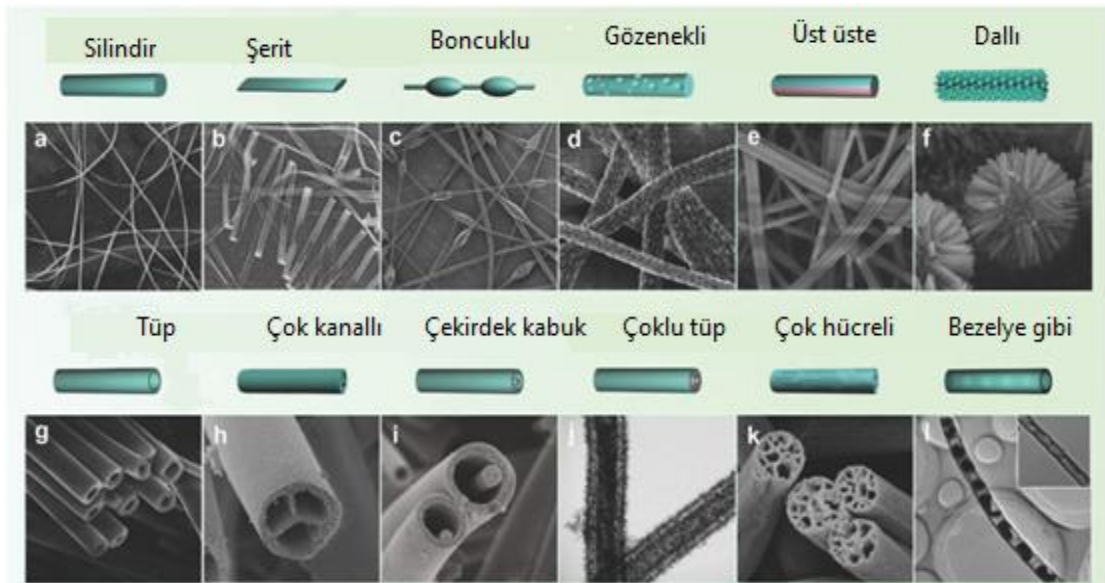
Elektro çekim yönteminin temelleri çok eski yıllara dayanmakla beraber, özellikle 2000’li yılların başından itibaren elektro çekim ve proses üzerine yenilikçi yaklaşımlar üzerine çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Pek çok araştırmacı, yakın alan elektro çekim (near-field electrospinning), iğnesiz elektro çekim (needleless electrospinning) ve çoklu jet elektro çekim (multi jet electrospinning) gibi konular üzerinde çalışmalarına devam etmektedir (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** Elektro çekim prosesinde yenilikçi yaklaşımlar: **a)** yakın alan elektro çekim (Sugimoto ve diğerleri, 2019), **b)** iğnesiz elektro çekim (Wei, Sun, Liu, Xiong, ve Qin, 2019), **c)** çoklu jet elektro çekim (Begum ve Khan, 2017)

Elektro çekim yönteminde, polimer çözeltisi veya eriğine elektrostatik kuvvetler uygulanır ve nano ölçekli lifler elde edilir (Ramakrishna, 2005). Bu işlem, doğal veya sentetik polimerlere, polimer alaşımlarına, metallere ve seramiklere uygulanabilir.

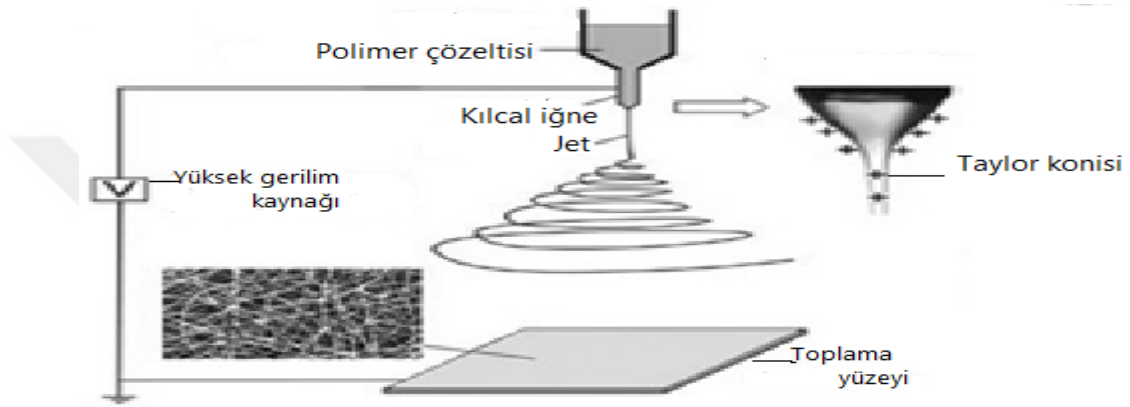
Ayrıca, elektro çekim sisteminde yapılabilen değişiklikler ile kabuk/öz (shell/core), içi boş (hollow) yapılar gibi farklı morfolojilerde nanolif üretilir (Şekil 2.4).



**Şekil 2.4.** Elektro çekim yöntemiyle üretilen farklı morfolojilere sahip bazı nanoliflerin görüntüleri (Hou ve diğerleri, 2018)

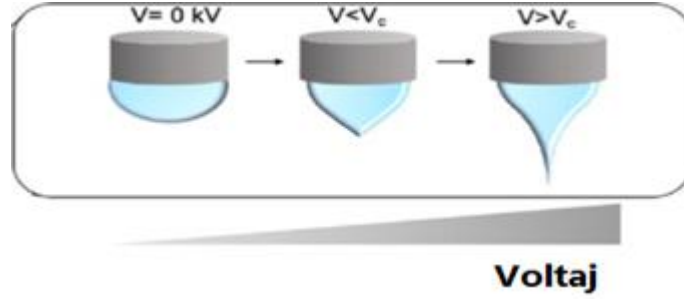
Elektro çekim yönteminin esnek bir yöntem olması ve farklı morfolojilerde nanolifler elde edilebilmesi nedeniyle, bu yöntemle üretilen nanolifler enerji, savunma, güvenlik, sağlık, biyotıp ve biyoteknoloji gibi farklı alanlarda kullanım bulurlar (Wu, Wang, Zhao, ve Jiang, 2013).

Tipik bir elektro çekim düzeneği yüksek gerilim kaynağı, besleme ünitesi ve toplayıcıdan oluşur (Şekil 2.5).



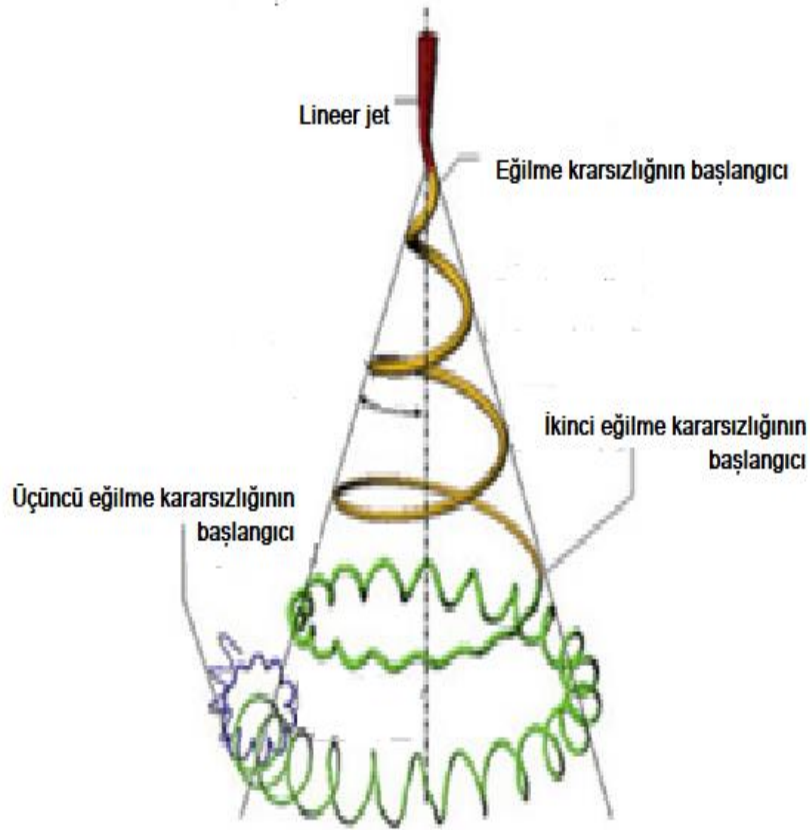
**Şekil 2.5.** Elektro çekim düzeneğinin bileşenleri (Li, ve Xia, 2004b, s. 1153'dan değiştirilerek alınmıştır)

Elektro çekim işleminde ilk adım polimer çözeltisinin hazırlanmasıdır. Hazırlanan çözelti bir şırınga içerisine alınır ve besleme pompası üzerine yerleştirilir. Besleme pompası yardımıyla, polimer çözeltisi bir iğne veya düze ucuna beslenir ve düze ucunda küresel formda bir damlacık oluşur. Daha sonra düze ucunda kendi yüzey gerilimleri ile dengede duran bu damlacığa yüksek elektrostatik kuvvet (voltaj) uygulanır. Artan voltaj ile birlikte damlacığın küresel formu bozulur ve konik bir şekil alır. Bu şekil literatürde "Taylor konisi" olarak adlandırılır. Artan voltaj, belirli bir değere ulaştığında damlacığın yüzey gerilimi aşılır ve düzenin ucundan bir polimer jeli çıkar. Bu değer "kritik voltaj ( $V_c$ )" değeridir. Artan voltaj ( $V$ ) ile birlikte düzeden çıkan polimer jeli, karşıda bulunan toplayıcıya doğru hareket eder (Li, ve Xia, 2004b; Ramakrishna, 2005; Reneker ve Yarin 2008). Şekil 2.6'da uygulanan elektriksel kuvvet ile polimer damlasında oluşan değişiklikler ve Taylor konisinin oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 2.6.** Uygulanan elektriksel kuvvet ile polimer damlasında oluşan değişiklikler ve Taylor konisinin oluşumu (Mulholland, 2020, s.5'ten değiştirilerek alınmıştır)

Polimer jetinin karşıda bulunan toplayıcıya doğru hareketi esnasında, polimer jeti gerilir, uzar ve çözücü uzaklaşır. Jet, toplayıcıya doğru hareketi esnasında önce bir miktar lineer olarak ilerler ve daha sonra kararsız bölgeye girer (Şekil 2.7). Bu kararsızlık liflerin uzamasına ve çapların nano mertebeye düşmesine neden olur (Reneker ve Yarin, 2008).



**Şekil 2.7.** Jetin izlediği yol (Reneker ve Yarin, 2008)

Elektro çekim yöntemi ile nanolif üretiminde, polimer jetinin düzeden toplayıcıya hareketi esnasında jetin kopmasını önleyen ve sürekli bir jet sağlayan kuvvet, polimer molekül zincirlerinin karışıklığıdır. Düzeden çıkan jet, elektriksel alan içerisinde hızlandıkça çözücü buharlaşır ve toplayıcı üzerinde nano ölçekli liflerden oluşan dokusuz yüzey formunda bir yüzey oluşur.

#### 2.4. Elektro Çekim Prosesine Etki Eden Parametreler

Elektro çekim yöntemi, diğer nanolif üretim yöntemlerine göre birçok yönden daha avantajlı bir yöntem olmakla birlikte, yönteme etki eden çok fazla parametre vardır. Bu parametreler hem elektro çekim prosesinin sürekliliği hem de elde edilen nanolif morfolojileri üzerinde etkilidir. Bu parametreler temel olarak çözelti parametreleri, proses parametreleri ve çevresel parametreler olmak üzere üç ana başlık altında toplanır (Çizelge 2.1).

**Çizelge 2.1.** Elektro çekim prosesine etki eden parametreler

| Çözelti parametreleri      | Proses parametreleri   | Çevresel parametreler |
|----------------------------|------------------------|-----------------------|
| Çözelti viskozitesi        | Besleme hızı           | Sıcaklık              |
| Polimer konsantrasyonu     | Voltaj                 | Nem                   |
| Polimerin molekül ağırlığı | Mesafe                 | Basınç                |
| Yüzey gerilim              | Toplayıcı tipi ve hızı | ...                   |
| Çözelti iletkenliği        | İğne/Düze çapı         |                       |
| Dielektrik katsayısı       |                        |                       |
| Kaynama noktası            |                        |                       |
| ...                        |                        |                       |

**Çözelti Parametreleri:** Elektro çekim yöntemi ile nanolif eldesinde hazırlanan çözeltinin özellikleri hem elektro çekim işleminin yapılabilirliği/sürdürülebilirliği üzerinde, hem de elde edilen nanolif yapıları üzerinde etkilidir. Çözelti parametreleri, çözelti konsantrasyonu, çözelti viskozitesi, çözeltinin yüzey gerilimi, çözelti iletkenliği, çözeltinin dielektrik katsayısı, kaynama noktası gibi parametreleri içerir.

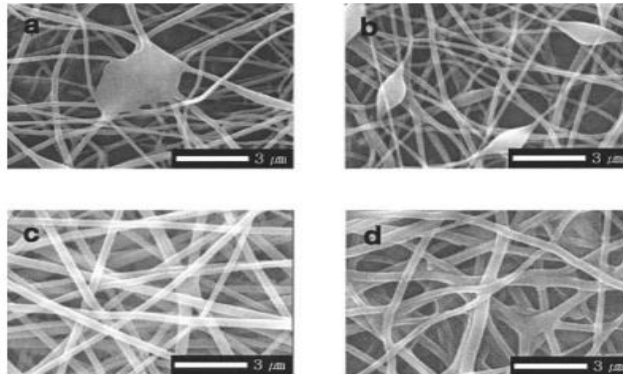
**Çözelti Viskozitesi:** Elektro çekim ile nanolif üretimi, polimer molekül zincirlerinin uzamasına ve karışıklığına bağlıdır. Bu durum çözelti viskozitesi ile yakından ilişkilidir. Çözelti içerisindeki zincir karışıklığının artması, viskozite artışına neden olur. Hazırlanan

çözeltinin konsantrasyonu ve çözelti içerisindeki polimerin molekül ağırlığı çözelti viskozitesi üzerinde doğrudan etkilidir.

Düşük viskoziteli çözeltilerde, elektro çekim esnasında polimer jeti damlacıklara ayrılır ve elektro-püskürtme (electro-spray) meydana gelir. Belirli bir viskozitenin altındaki çözeltilere uygulanan elektro çekim işleminde ince fakat boncuklu yüzeylerin elde edildiği görülmüştür. Ancak çözelti viskozitesi uygunsa sürekli bir jet oluşur, boncuk hatalarının oluşumunun önüne geçilir ve lif çaplarında artış görülür (Ramakrishna, 2005).

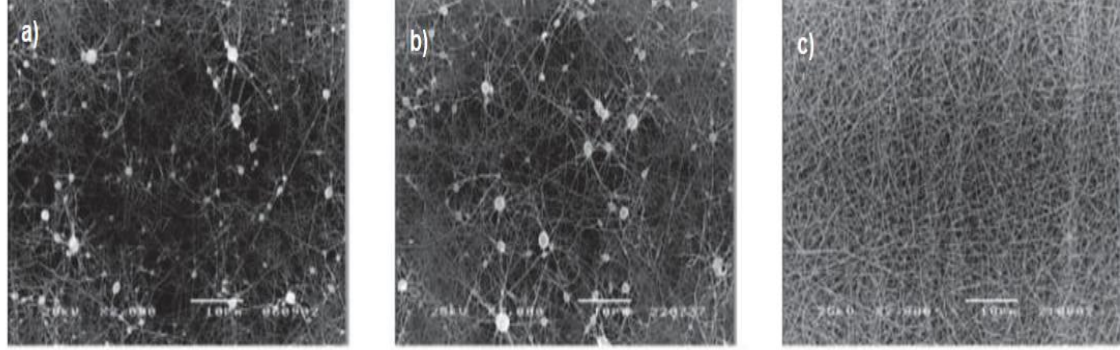
Çözelti Konsantrasyonu: Polimer çözeltisi içerisindeki polimer molekül zincir karışıklığındaki artış, elektro çekim sırasında jetin sürekliliğini korur. Yapılan araştırmalar, polimer zincir karışıklığının hem elektro çekim esnasında polimer jetinin sürekliliği üzerinde, hem de elde edilen yüzeylerin düzgünlüğü üzerinde etkili olduğunu göstermiştir.

Bir polimer çözeltisi içerisindeki polimer zincir karışıklığını çözelti içerisindeki polimer konsantrasyonu ve kullanılan polimerin molekül ağırlığı belirler. Düşük konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen nanolifli yüzeylerde boncuk hataları görülür. Polimer konsantrasyonu arttıkça, zincir karışıklığı ve viskozite artar. Dolayısıyla, daha düzgün morfolojiye sahip, boncukların azaldığı ve lif çaplarının arttığı yapılar elde edilir (Şekil 2.8) (Lee ve diğerleri, 2004).



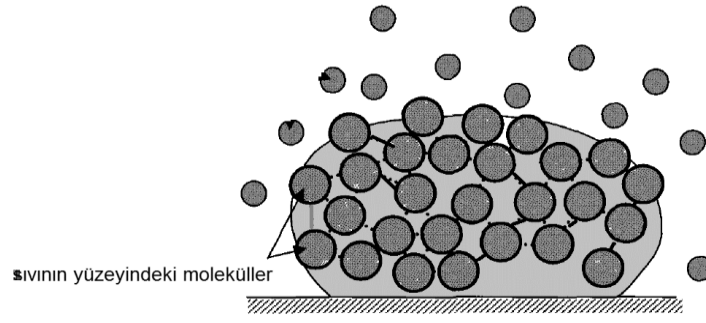
**Şekil 2.8.** Ağırlıkça farklı oranda polivinilalkol (PVA) içeren çözeltilerden üretilen nanoliflerin SEM görüntüleri: **a)** %6 PVA, **b)** %8 PVA, **c)** %10 PVA, **d)** %12 PVA (Lee ve diğerleri, 2004)

Polimerin Molekül Ağırlığı: Bir çözelti içerisinde yüksek molekül ağırlığına sahip polimer kullanmak, uzun molekül zincirleri ve yüksek zincir karışıklığı anlamına gelir. Örneğin, Mit-Uppatham, Nithitanakul ve Supaphol 2004 yılında yaptıkları çalışmada Poliamid 6 (PA 6) polimerinden elde edilen nanoliflerin morfolojisi üzerine polimer molekül ağırlığının etkisini incelemişler ve düşük molekül ağırlıklı polimer çözeltilerinden elde edilen yapılarda boncuklar oluştuğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.9).



**Şekil 2.9.** Artan polimer molekül ağırlığının PA 6 nanolif yapısı üzerine etkisi: **a)** 17 kDa, **b)** 20 kDa, **c)** 32k Da (Mit-Uppatham ve diğerleri, 2004, s. 2333'dan değiştirilerek alınmıştır)

Yüzey Gerilimi: Sıvı içerisindeki bir molekül, kendini çevreleyen öteki molekülünün etkisine uğramış olduğundan simetri nedeniyle bu kuvvetlerin bileşkesi sıfırdır. Bunun sonucu olarak molekül hiçbir kuvvetin etkisinde değildir. Ama sıvının yüzeyindeki bir molekül ele alınırsa, buhar fazdaki birim hacme düşen molekül sayısı, sıvı fazdakinden çok daha az olduğundan sıvı yüzeyinde denkleşmemiş kuvvet alanları bulunur ve molekül sıvının içerisine doğru çekilir. Sıvının yüzü gergin bir zar biçimini alır. Yüzey geriliminin etkisi altındaki sıvı yüzeyi, sıvının öteki kısımlarından farklı özellikler taşır. Elektro çekim prosesinde yüzey gerilimi ve diğer hidrostatik kuvvetler, polimer jetinin başlamasını engeller. Nanolif çekiminin başlayabilmesi için uygulanan Coulomb kuvvetlerinin, çözeltinin yüzey gerilimini yenmesi gerekir. Kritik voltaj değerinin üzerinde, düzeden polimer jeti çıkar ve karşıdaki toplayıcıya doğru hızlanır (Ramakrishna, 2005).



**Şekil 2.10.** Sıvı içindeki moleküllerin maruz kaldığı kuvvetlerin şematik gösterimi (Ramakrishna, 2005)

Polimer çözeltisi hazırlanırken, yüksek yüzey gerilimi değerlerine sahip çözücüler kullanıldığında, oluşan jetin kararsızlığından dolayı, boncuklu lifler oluşur. Düşük yüzey gerilimli çözücü, elektro çekim için daha az elektrostatik alana ihtiyaç duyar ve bu durum elektro çekimi kolaylaştırır.

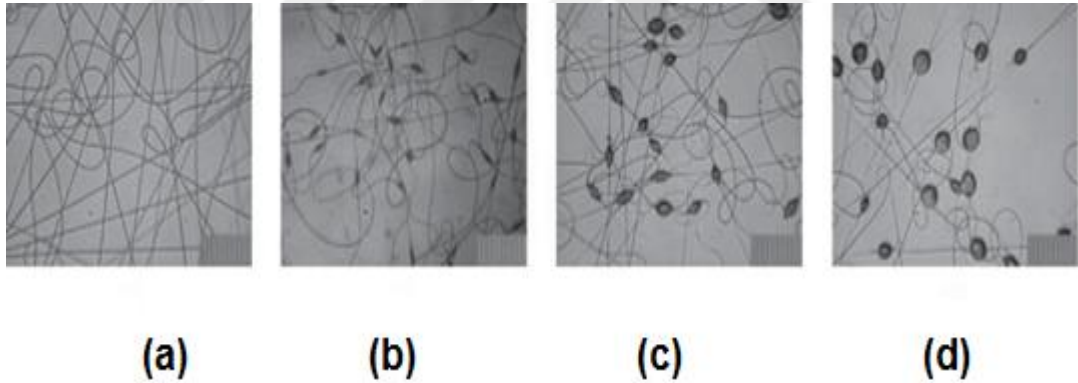
**Çözelti İletkenliği:** Bir çözelti içerisinde yük taşıyıcıların taşınması çözelti iletkenliği ile gerçekleşir. Artan çözelti iletkenliği ile jet üzerinde daha büyük bir çekim kuvveti oluşur ve bu nedenle daha kararlı elektro çekim gerçekleşir. Çok yüksek elektriksel iletkenliğe sahip çözelti kullanılması daha büyük kararsızlığa neden olur. Sonuç olarak, liflerin birikme alanı artar. Bu durum neticesinde, jet yolu fazla artacağı için daha ince lifler elde edilir (Ramakrishna, 2005). Eğer hazırlanan çözelti yeterli iletkenliğe sahip değilse; seyreltilmiş asitler, bazlar ve iyonik tuzlar eklenerek çözelti iletkenliği artırılabilir (Ramakrishna, 2005).

**Çözeltinin Dielektrik Katsayısı:** Çözeltinin dielektrik katsayısı arttıkça, polimer jetinin kararsızlığı ve liflerin birikme alanı artar. Aynı zamanda, polimer jetinin alacağı yolun artması nedeniyle, lif çapının azalması da kolaylaşabilir. Genel olarak, daha büyük bir dielektrik özelliği olan bir çözelti, boncuk oluşumunu azaltır. Yapılan araştırmalar dimetil formamid (DMF) gibi çözücülerin çözelti içerisine eklenmesiyle, çözeltinin dielektrik özellikleri artırılabilir ve lif morfolojisini iyileştirilebildiğini göstermiştir (Hsu ve Shivkumar, 2004).

**Kaynama Noktası:** Düşük kaynama noktası, oda sıcaklığı koşulları altında çözücünün buharlaşmasını ve polimer liflerinin kuru halde birikmesini teşvik eder. Bu nedenle, elektro çekim uygulamalarında arzu edilen bir özelliktir.

**Proses Parametreleri:** Elektro çekim işleminde polimer jetinin besleme hızı, jete uygulanan voltaj, iğne/düze ile toplayıcı arasındaki mesafe, iğne/düze çapı ve toplayıcı tipi/hızı nanolif çapları ve morfolojisi üzerinde etkilidir. Bu parametreler aşağıda açıklanmıştır.

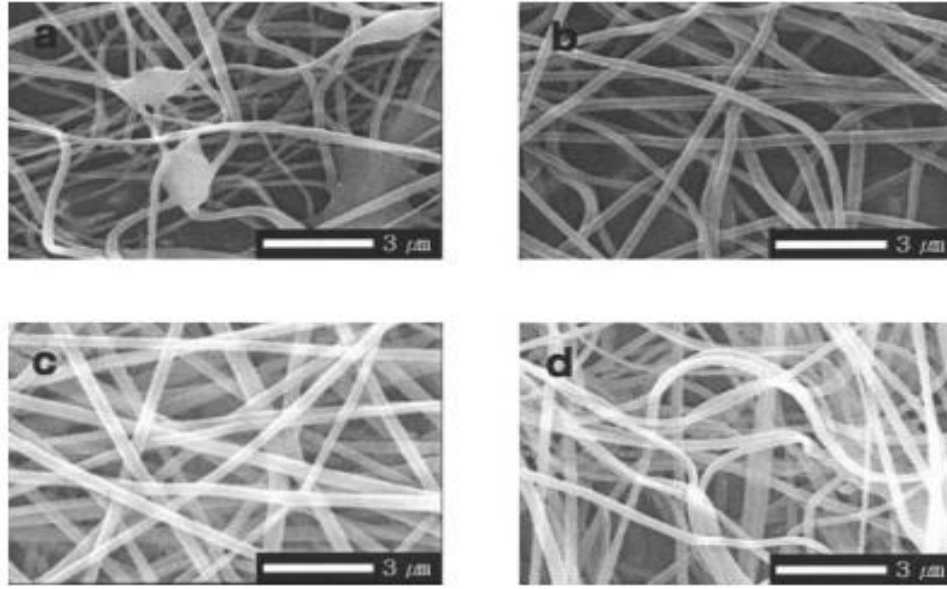
**Besleme Hızı:** Kontrollü besleme hızı, “Taylor konisi”nin ideal konfigürasyonunu sağlar. Artan akış, iğneden daha fazla miktarda polimer çözeltisinin çıkmasına neden olur, "Taylor konisi" büyür ve iğne ucundaki polimer çözeltisi çekime uğramadan akabilir. Bu durum sonucunda lif çekimi geçici olarak durabilir veya lif çapında artış olur. Ayrıca çözücü buharlaşamayabilir ve boncuklar oluşabilir (Şekil 2.11) (Zuo ve diğerleri, 2005).



**Şekil 2.11.** Besleme oranı ile nanolif yapısının değişimi: **a)** 2 mL/saat, **b)** 3,5 mL/saat, **c)** 5,6 mL/saat, **d)** 9 mL/saat (Zuo ve diğerleri 2005)

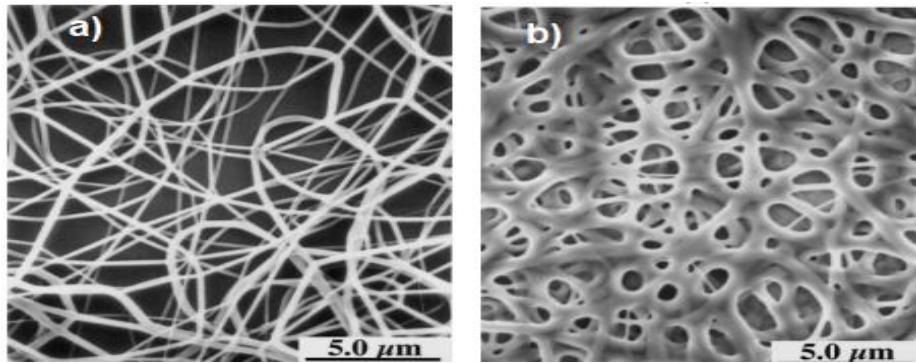
**Voltaj:** Elektro çekim esnasında polimer çözeltisine uygulanan voltaj en önemli parametrelerden biridir. Uygulanan voltaj kritik değerine ulaştığında, Taylor, konisinden yüklü bir jet çıkar. Jetin toplayıcıya hareketi esnasında, çözücü buharlaşır ve polimer jeti toplayıcıya doğru ilerledikçe jet çapı incelir. Elektrostatik kuvvetler altında plastik deformasyon oluşur, uygulanan voltaj arttıkça lif çapı azalır. Yüksek voltaj değerleri, bazı durumlarda jetin daha fazla kararsızlığına sebep olur ve boncuklu liflerin oluşumuna yol açabilir. Bununla birlikte yüksek gerilim söz konusu olduğunda lif çapının varyasyonu da

yüksek olmaktadır (Şekil 2.12) (Buchko, Chen, Shen, ve Martin, 1999). Voltaj arttıkça, polimer jeti daha fazla ivmelenir. Bu durumda polimer jetinin elektriksel alanda kalma süresi azalır ve polimer molekülleri yeterince kristallenmeden toplayıcı üzerine yerleşir.



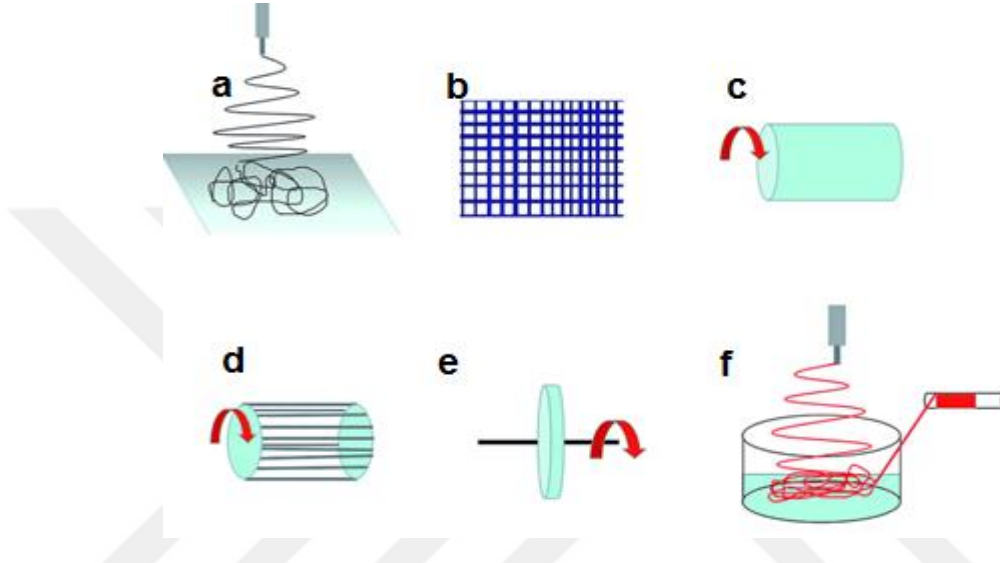
**Şekil 2.12.** Uygulanan voltajın nanoliflerin özelliklerine etkisi: **a)** 10 kV, **b)** 15 kV, **c)** 20 kV, **d)** 25 kV. (Lee ve diğerleri, 2004)

Mesafe: Düze ile toplayıcı arasındaki mesafe değiştirilerek, polimer jetinin elektriksel alanda kalma süresi ve elektriksel alanın gücü değiştirilir. Mesafe azaltıldığında, jetin hızlanması artar ve çözücünün uzaklaşması için yeterli süre sağlanamaz. Toplayıcı üzerinde ıslak, büyük çaplı, liflerin birbirine yapıştığı yüzeyler elde edilir (Şekil 2.13) (Buchko ve diğerleri, 1999). Artan mesafe ile boncuksuz ve ince çaplı lifler elde edilir.



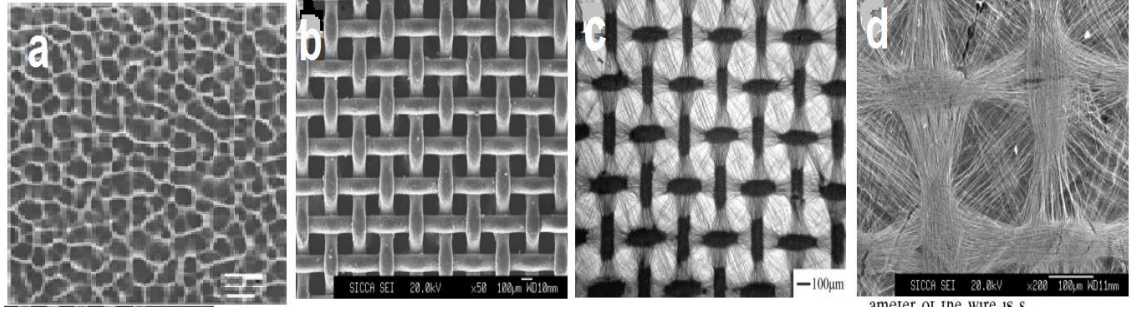
**Şekil 2.13.** Düze-toplayıcı arasındaki mesafenin nanolif özellikleri üzerine etkisi: **a)** 2 cm, **b)** 0,5 cm (Buchko ve diğerleri, 1999)

Toplayıcı: Elektro çekim işleminde kullanılan toplayıcılar çok çeşitli formlarda olabilir (Şekil 2.14). Kullanılan toplayıcının tipi ve hızı nanolif çap ve morfolojisi üzerinde etkilidir. Döner toplayıcılar kullanıldığında, lifler bir miktar çekime uğrar ve daha fazla incelir. Ayrıca liflerin yüzey içerisindeki yerleşimi düzene girer (Wannatong, Sirivat ve Supaphol, 2004). Hareketsiz toplayıcılar kullanıldığında, nanolifler toplayıcı yüzey üzerine rastgele yerleşim gösterir.



**Şekil 2.14.** Bazı toplayıcı türleri: **a)** düz plaka, **b)** desenli, **c)** davul, **d)** paralel elektrotlar, **e)** disk, **f)** sıvı banyolu toplayıcı (Sun ve diğerleri, 2019)

Literatürde farklı toplayıcı tasarımları üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır. Örneğin, poliüretan liflerin toplayıcı yüzey üzerinde bal peteği şeklini oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 2.15.a). Bu durumun, toplayıcı üzerindeki ıslak liflerin yüzey gerilimleri ile elektrostatik itme etkileri nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir (Thandavamoorthy, Gopinath ve Ramkumar, 2006). Ayrıca, elektro çekim yöntemi ile desenli nanoliflerin elektriksel olarak iletken şablon şeklinde bir toplayıcı kullanılarak elde edilebileceği bildirilmiştir. Toplayıcının üzerinde desenli bir şekilde elektriksel yüklerin dağılmasıyla, nanolifler bu desenli yüzeyler üzerine toplanmış ve kullanılan şablonun desenine benzer şekilde yerleşmişlerdir (Şekil 2.15.b-d) (Zhang ve Chang, 2007).



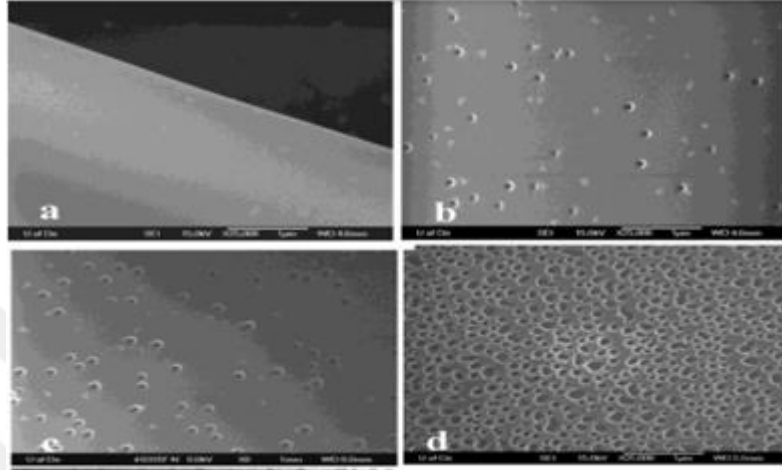
**Şekil 2.15.** Farklı toplayıcı türleri ve elde edilen nanolif yapıları: **a)** bal peteği şeklindeki nanolifler (Thandavamoorthy ve diğerleri, 2006 s.3122 'dan değiştirilerek alınmıştır), **b)** desenli şablon toplayıcı, **c)** desenli şablon toplayıcı kullanılarak elde edilen nanolifli yüzeyler, **d)** desenli şablon toplayıcı kullanılarak elde edilen nanoliflerin tipik bir birimi (Zhang ve Chang, 2007, s. 3665'dan değiştirilerek alınmıştır)

**İğne/Düze Çapı:** İğne çapının azalması ile hem lif çapları ve nanolifli yapı üzerindeki boncukların, hem de tıkanmaların azaldığı bildirilmiştir. Tıkanmadaki azalmanın sebebi, elektro çekim sırasında çözeltinin atmosfere daha az maruz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İğnenin ucundaki damlacık boyutu küçüldüğünde, damlacık daha yüksek yüzey gerilimine sahip olur ve aynı voltaj değerinde, jetin başlaması için daha büyük bir Coulomb kuvveti gerekir. Sonuç olarak, jetin ivmesi azalır, lifin uzaması ve incilmesi için daha fazla zaman sağlanmış olur (Ramakrishna, 2005). Fakat, iğnenin çapı çok küçük olursa, çözeltiyi düze ucuna pompalamak mümkün olmayabilir (Zhao, Wu, Wang ve Huang, 2004).

**Çevresel Parametreler:** Elektro çekim işleminin gerçekleştiği ortam hem nanolif çekilebilirliğini hem de nanolif morfolojilerini etkiler. Aşağıda prosese etki eden sıcaklık, nem ve basınç gibi bazı parametreler açıklanmıştır.

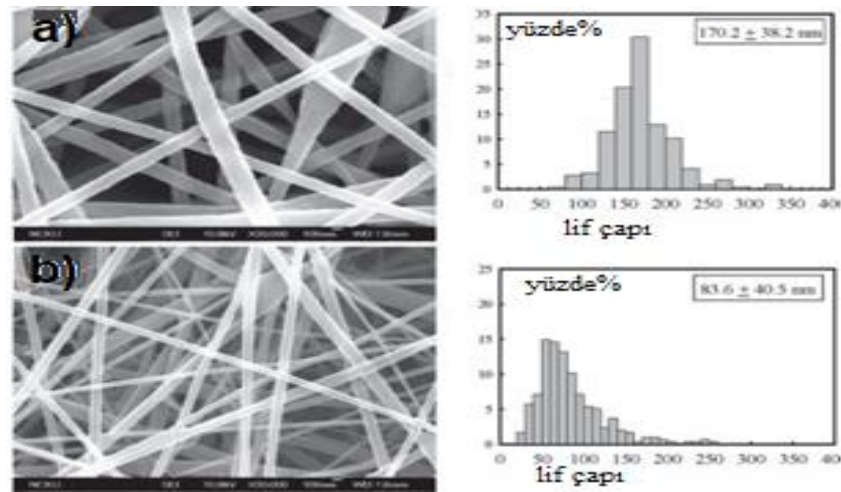
**Nem:** Ortamın nemi, çözeltideki çözücünün buharlaşma hızını belirler. Çok düşük nem değerlerinde, uçucu bir çözücü çok hızlı kuruyabilir ve iğne/düze ucunun tıkanmasına neden olur. Daha yüksek nem değerlerinde ise, polimer jeti içindeki çözücünün buharlaşma oranını azalır, böylece polimer jeti toplayıcıya ulaştığında, içinde bir miktar çözücü kalır. Çözücü daha sonra buharlaşmaya devam eder ve nanolifi gözenekli bir yapı haline getirir. Nem arttıkça, gözeneklerin boyutu artar. Örneğin, polistren (PS)'in sulu çözeltilerinden yapılan elektro çekim işleminde yüksek nem değerlerinde, lif ekseninde boyunca çok sayıda gözenek oluştuğu ve homojen olmayan lif çaplarının elde edildiği

görülmüştür (Şekil 2.16) (Casper, Stephens, Tassi, Chase ve Rabolt, 2004). Bazı durumlara, yüksek nem değerlerinde elektro çekim işlemi yerine elektro-püskürtme meydana gelebilir. Bu durumda, nanolif yapısı yerine toplayıcı üzerinde boncuklardan oluşan bir yapı elde edilir.



**Şekil 2.16.** Farklı nem değerlerinde üretilen nanolif yüzeyinin alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri: **a)** <%25, **b)** %31-38, **c)** %40-45, **d)** %50-59 nem ortamında (Casper ve diğerleri, 2004, s. 574 'dan değiştirilerek alınmıştır)

**Sıcaklık:** Viskozite, çözücünün buharlaşması gibi pek çok parametre ortam sıcaklığı ile ilişkilidir. Wang ve diğerleri 2007 yılında yaptıkları çalışmada poliakrilonitril nanolifleri elektro çekim ile farklı sıcaklıklarda üretmişlerdir. Artan sıcaklık ile birlikte çözelti viskozitesinde ve ortalama lif çaplarında düşüş elde etmişlerdir (Şekil 2.17).



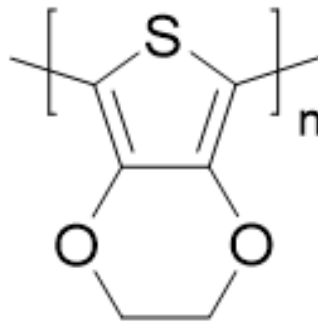
**Şekil 2.17.** Sıcaklığın nanolif özellikleri üzerine etkisi ve çap dağılımları: **a)** 32 °C, **b)** 88 °C (Wang ve diğerleri, 2007)

**Basınç:** Elektro çekimin gerçekleştiği kapalı alan içindeki basınç, atmosfer basıncının altına düştüğünde, polimer çözeltisi düzeden daha fazla çıkma eğilimi gösterir ve bu durum kararsız jet başlangıcına neden olur. Basınç düşmeye devam ettikçe, düzenin ucunda çözelti baloncuk yapmaya başlar ve elektriksel yüklerin aniden boşalması nedeniyle, elektro çekim mümkün olmaz (Ramakrishna, 2005).

## 2.5. Elektro Çekim ile Nanolif Üretiminde Kullanılan Polimerler

Elektro çekim yöntemi; doğal, sentetik, biyolojik olarak bozunan ve bozunmayan, kendiliğinden iletken ve iletken olmayan pek çok polimerden nanolif üretimine imkân verir. Aşağıda kendiliğinden iletken ve iletken olmayan polimerlere ve özelliklerine değinilmiştir.

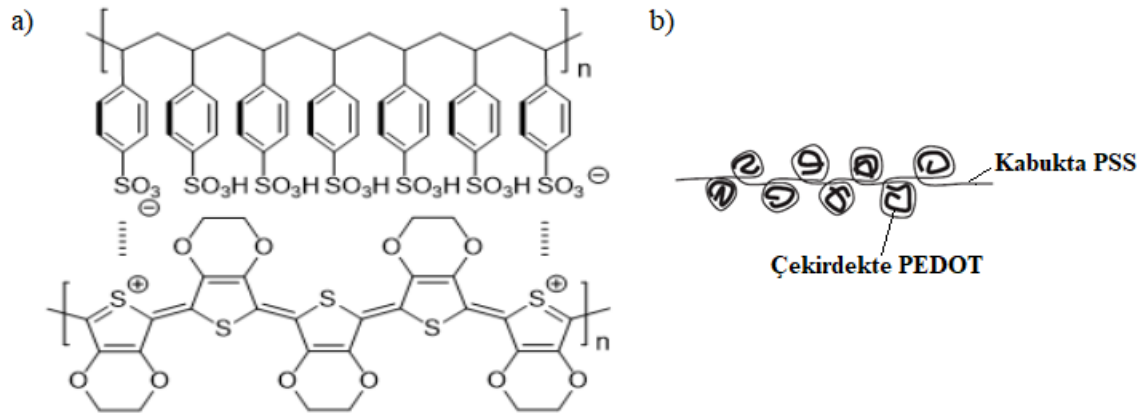
**Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT):** PEDOT kendiliğinden iletken bir polimerdir (Şekil 2.18). Monomeri 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)'dir. İlk olarak 1988 yılında Bayer AG tarafından Baytron ticari adı altında ticarileştirilen sulu bir dispersiyondur. PEDOT polimerinin doğal durumda elektriksel iletkenliği 1-10 S/cm aralığındadır ve opak mavi renktedir. Ancak dop edildiği durumda daha yüksek elektriksel iletkenlik gösterir, orta derecede şeffaf ve gök mavisi renge dönüşür. İletkenlik ve şeffaflık özellikleri nedeniyle optoelektronik uygulamalarda önemli bir aday olarak öne çıkar (Gueye, Carella, Faure-Vincent, Demadrille ve Simonato, 2020).



**Şekil 2.18.** PEDOT polimerinin kimyasal yapısı (Gueye ve diğerleri, 2020)

PEDOT, suda çözünürlük göstermez. Çözünürlük sorunu, polimerizasyon sırasında yük sağlayan suda çözünür bir polielektrolit olan poli (stiren-sülfonik asit) (PSS) kullanılarak aşılmıştır. PSS; PEDOT'un suda dağılmasını sağlar. PSS hidrofilik, uzun zincirlere ve yaklaşık 400.000 g/mol moleküler ağırlığa sahiptir. PSS polimerizasyon sırasında, PEDOT'un katyonik yükünü dengeleyen elektriksel yük ve aynı zamanda PEDOT'un suda disperse olmasını sağlar. Kısa, hidrofobik PEDOT zincirleri, aralarındaki kulombik etkileşim nedeniyle uzun hidrofil PSS zincirlerine bağlanır (Gueye ve diğerleri, 2020) (Şekil 2.19a). PSS segmentleri; su ile PEDOT arasındaki etkileşimi azaltmak için, özde (çekirdek) PEDOT'un olduğu, kabukta PSS olan kabuk/öz (çekirdek) yapılı küçük damlalar oluşturur (Şekil 2.19.b).

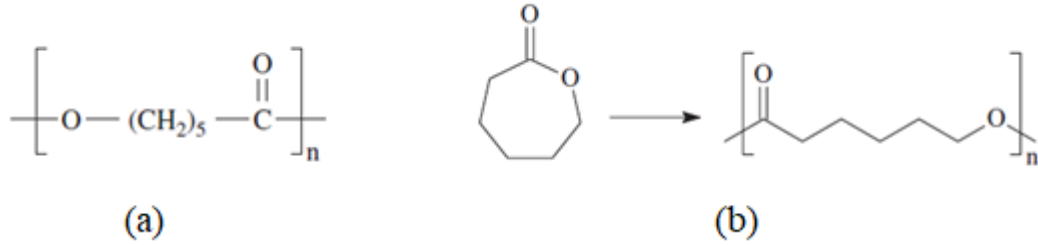
PEDOT:PSS; piyasada farklı viskozite, saydamlık, katı madde içeriği (surfaktantlar, stabilizatörler, çapraz bağlama ajanlar vb.) veya farklı PEDOT:PSS oranları gibi formülasyonlarda bulunabilir.



**Şekil 2.19. a)** PEDOT zincirlerinin PSS zincirleri ile etkileşiminin şematik gösterimi (Gueye ve diğerleri, 2020), **b)** PEDOT:PSS'nin çekirdek/kabuk yapısının şematik gösterimi (Xia ve Ouyang, 2011)

**Poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL):** PCL; poliester ailesinden iletken özellik göstermeyen, biyolojik olarak bozunabilen, doğrusal bir polimerdir.  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu ile üretilir (Şekil 2.20). Yaklaşık %50 kristallığe sahip yarı kristal bir polimerdir. PCL polimer zincirleri esnektir ve kopma anında yüksek uzama ve düşük modül sergiler. PCL filmleri için kopma uzamasının %450-1100 ve çekme mukavemetinin 25-33 MPa aralığında olduğu bildirilmiştir. Oldukça düşük camsı geçiş

sıcaklığına (~ -60 °C) ve erime noktasına (~65 °C) sahiptir. Bundan dolayı, en büyük dezavantajı düşük erime noktasıdır. Bu durumun üstesinden diğer polimerlerle karıştırılarak veya radyasyon çapraz bağlama işlemleriyle gelinebilir (Ray ve Bousmina, 2005).



**Şekil 2.20. a)** PCL polimerinin kimyasal yapısı (Ray ve Bousmina, 2005), **b)** PCL'in halka açma polimerizasyonu (Stridsberg, Ryner ve Albertsson, 2002)

PCL, Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olmayan bir malzeme olarak onaylanmıştır. Bu nedenle, kontrollü ilaç salınımı ve uzun süreli ilaç taşıma sistemleri gibi medikal uygulamalarda kullanımları dikkat çekmektedir. İlaç taşıma uygulamaları dışında, PCL polimeri, biyolojik olarak bozunur şişeler, torbalar ve filmler, termoplastik poliüretanlar, sentetik deri ve yara örtüleri, ortopedik alçılar, yapıştırıcılar gibi uygulamalarda kullanım alanı bulur (Rudnik, 2008).

## 2.6. Elektro Çekim ile İletken Nanolif Üretimi

### 2.6.1. Elektro çekim ile kendiliğinden iletken polimerlerden nanolif üretimi

Kendiliğinden iletken polimerler, polimerlere ait mekanik özellikler, işlenebilirlik vb. özellikleri korurken, metallerin elektriksel, elektronik, manyetik ve optik özelliklerini de gösteren organik polimerlerdir.

Polianilin (PANi), kendiliğinden iletken polimerler arasında en çok çalışılan ve ilgi çeken polimerlerden biridir. PANi polimerinin pek çok farklı sentez yöntemi bulunmaktadır. İletken olmalarından dolayı çoğunlukla elektriksel iletkenlik gerektiren uygulamalarda kullanım bulmalarının yanı sıra, özellikle iletken yapılarından dolayı nöronlar arasındaki

iletişimi sağlamaları nedeniyle medikal alanda biyosensör, doku iskelesi ve yara örtüsü uygulamaları üzerine de çalışmalar bulunmaktadır (Dong, Ma ve Guo, 2020).

Amand ve Esmaeili (2020) kitosan/polivinilalkol/poliüretan/ polianilin/Zingiber officinal ve heparin nanolifli yüzeyleri elektro çekim yöntemi ile üretmişlerdir. Burada kullanılan elektro çekim sistemi iki iğnelidir. Bir iğneden poliüretan çözeltisi beslenirken, diğer iğneden diğer polimerler beslenerek kompozit bir yüzey oluşturulmuştur. Bu çalışmanın amacı heparin ve zingiber officinal gibi ilaçları taşıyan bir doku iskelesi yapımıdır.

PANi polimerleri iletkenlik ve hafiflikleri nedeniyle elektrot olarak süperkapasitörlerde de kullanılabilir. Örneğin, Ghanatian, Rahmanifar, ve Mosavi (2010) PANi nanolif ve aktif karbon ile hibrit elektrokimyasal süperkapasitör üretmişlerdir. Li ve diğerleri (2019), ise in situ polimerizasyon yöntemi ile anilin monomerinden PANi nanolif ve nanotüp sentezlemişlerdir. Çalışmada sentezlenen PANi'nin iletkenliği 25 S/cm'ye kadar çıkmıştır.

Kashyap ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışmada oda sıcaklığında uçucu organik bileşenlerin tespitinde gaz sensörü olarak PANi nanoliflerin kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Araştırmacılar polianilin nanoliflerini silikon substratlar üzerine yerleştirmişlerdir. Bu çalışmada PANi nanolifleri, anilini monomer olarak kullanarak in situ kimyasal okidatif polimerizasyon ile üretmişlerdir. Daha sonra üretilen yüzeylerin sensör performansları incelenmiştir.

Xiong ve diğerleri (2020) PANi nanolif, nanotüp ve nanoküre yapıları polimerizasyon, hızlı karıştırma reaksiyonu ve hidrotermal metotlarla üretmişlerdir. Daha sonra bu yapıları karakterize ederek farklı sentez yöntemlerinin PANi nanoyapıların morfolojisi ve süperkapasitör özelliklerine olan etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak PANi nanotüplerin diğer nanoyapılara göre daha yüksek performans gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Lapkin, Malakhov, Demin, Chvalun ve Feigin (2019) kayıp devre elemanı olarak bilinen memristörleri iletken nanolif yüzeylerden üretmişlerdir. Araştırmacılar PA 6 nanolifli

yüzeyler üzerinde PANi polimerize etmişler ve 1 S/cm civarında bir elektriksel iletkenlik elde etmişlerdir. PANi polimerinin elektro çekim ile üretimi ilk olarak MacDiarmid (2001) tarafından ortaya konmuştur. Daha sonra PANi ve elektro çekim ile üretilebilirliği ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır.

Kızıldağ ve diğerleri (2015) PANi'nin lif olarak çekilebilirliğini arttırmak amacıyla Poliakrilonitril (PAN) yardımcı polimer olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada, farklı dopant ve çözücülerin PAN/PANi nanoliflerin morfolojisi, iletkenliği ve mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırılmıştır. Çözücü olarak DMF'nin kullanıldığı sistemde  $5,38 \times 10^{-9}$  S/cm, dimetilsulfoksit (DMSO) kullanılan sistemde ise  $4,82 \times 10^{-6}$  S/cm iletkenlik elde etmişlerdir. Çalışma sonunda dopant olarak kamfor sülfonik asit (HCSA) ve çözücü olarak DMF kullanıldığında en küçük lif çapı elde edildiğini görmüşlerdir. Çözücü DMSO kullanıldığında ise daha kalın çaplı lifler elde edilmiştir.

Garrudo ve diğerleri (2019) PCL/PANi nanolifleri elektro çekim yöntemi ile üretmişlerdir. Araştırmacılar HCSA kullanarak PANi'yi dop etmişler ve  $10^{-4}$  -  $10^{-1}$  S/cm aralığında iletkenliğe sahip lifler elde etmişlerdir. Liu ve Zhang (2019) bikomponent düze ile HCSA ile dop edilmiş PANi ve PEO kompozit lif üreterek  $10^{-6}$  ve  $10^{-4}$  S/cm iletkenliğe sahip yüzeyler elde etmişlerdir.

Eslah ve Nouri (2019) ise elektro çekimle üretilmiş PAN/PANi nanolifler üzerinde Tungsten Trioksit ( $WO_3$ ) nanopartiküller oluşturarak boya duyarlı güneş pilleri için elektrotlar üretmişlerdir.

Literatürde PEDOT polimerinin EDOT monomerinden sentezi, EDOT/polimer karışımlarından elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimi üzerine çalışmalar bulunmasına rağmen (Feng ve diğerleri, 2013), genellikle polistren sulfonat (PSS) ile dop edildiklerinden, ticari olarak bulunan formları çoğunlukla sulu çözelti içindeki PEDOT:PSS'dir. Ancak bu formda elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimi düşük viskozite nedeniyle mümkün olmadığından, viskoziteyi ve lif çekilebilirliğini arttırmak amacıyla genellikle suda çözünen bir yardımcı polimer kullanılır. Örneğin, Huang, Batra, Miyoshi, ve Cakmak (2013) yaptıkları çalışmada farklı PEDOT:PSS çözeltilisine farklı

molekül ağırlıklarında PEO ekleyerek elektro çekim yöntemiyle PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeyler üretmişlerdir. Daha sonra PEO ve PEDOT:PSS arasında bir çapraz bağlama işlemi gerçekleştirerek yüzeylerin suda çözünürlüğünü kısıtlamışlardır. Çapraz bağlamanın elektriksel iletkenlik üzerinde etkilerini 4-nokta yöntemi ile ölçmüşlerdir. Çapraz bağlama işleminin amacı PEDOT:PSS/PEO nanoliflerin ıslak durumdaki stabilitelerini arttırmaktır.

Zhao, Yalcin ve Cakmak (2015) yaptıkları çalışmada elektro çekim yöntemi ile farklı molekül ağırlığındaki PEO katkısı ile farklı iletkenliğe sahip PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeyler üretmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada PEDOT:PSS çözeltisinin iletkenliğini arttırmak için çözelti içerisine bir miktar etilen glikol eklemişlerdir. Bu çalışmada yüksek molekül ağırlıklı PEO kullanımı ile çözelti içerisine eklenen PEO miktarı azaltılmış böylece daha yüksek iletkenlikte nanolifler elde edilmiştir. Çalışmada tek bir nanolif için iletkenlik maksimum 35,5 S/cm olarak bulunmuştur.

Zampetti ve diğerleri (2013) titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) nanolifleri elektro çekim yöntemiyle PEDOT:PSS film yüzeyler üzerine üretmişler ve azotdioksit ( $\text{NO}_2$ ) gaz sensörü olarak performansını değerlendirmişlerdir.

Massaglia, Chiodoni, Marasso, Pirri, ve Quaglio (2018) yılında yaptıkları araştırmada PEDOT:PSS/PEO nanoliflerin elektro çekim yöntemi ile üretilebilirliğini incelemişlerdir. Ayrıca nanolifli yüzeylerin yüzey içerisinde düzenli yerleşimini sağlamışlar, böylelikle iyonlar akışı için düzgün bir yol oluşturarak direnci azaltmışlardır. Ayrıca, yapıların suda çözünürlüğünü kısıtlamak için çapraz bağlama yapmışlardır.

Bessaire ve diğerleri (2017) ise optoelektronik uygulamalar için PEDOT:PSS nanolifleri elektro çekim yöntemi ile üretmişlerdir. Burada yardımcı polimer olarak PEO, çözeltinin iletkenliğini arttırmak amacıyla etilen glikol (EG) kullanmışlardır. Park, Oh, Hwang ve Lee (2016) ise, PEDOT:PSS nanolifleri PEO ve PVA yardımcı polimerlerini kullanarak elektro çekim yöntemiyle üretmişlerdir. Çalışmada çözeltilere iletkenliği arttırmak için DMSO ve EG eklemişlerdir. Farklı karışım oranlarında PEDOT:PSS/PVA, PEDOT:PSS/PEO ve PEDOT:PSS/PEO/PVA nanolifleri elektro çekim yöntemiyle

üretmişlerdir. Çalışmada PEDOT:PSS/PEO nanoliflerin PEDOT:PSS/PVA nanoliflere göre ve EG karıştırılan çözeltilerden üretilen PEDOT:PSS/PEO nanoliflerin DMSO eklenenlere göre daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatür incelendiğinde, PEDOT:PSS dispersiyonlarına ve nanoliflerine uygulanan prosedür ve ard işlemlerle iletkenliğin ve saydamlığın artırılabilirdiği görülmüştür. Örneğin, Kim ve diğerleri (2011) yılında yaptıkları çalışmada PEDOT:PSS dispersiyonlarına ard işlem uygulamış ve bunun sonucu olarak fazla PSS'in uzaklaştığı ve iletkenliğin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca yapılan çalışmalar, organik çözücülerin eklenmesiyle iletkenliklerin arttığını göstermiştir (Lee ve diğerleri, 2014). Organik çözücülerin eklenmesi ve ard işlemler genel olarak literatürde kabul gören aşamalardır ve bu konudaki çalışmalar halen devam etmektedir (Kroon ve diğerleri, 2016; Nardes, Janssen, ve Kemerink, 2008; Niu ve diğerleri, 2018).

Bunların dışında iyonik sıvıların, aniyonik surfaktantların ve tuzların da PEDOT:PSS dispersiyonlarına eklenmesinin iletkenliği arttırdığı literatürde bulunmaktadır (Badre, Marquant, Alsayed, ve Hough, 2012; Döbbelin ve diğerleri, 2008).

Ayrıca literatürde, yapılan işlemler ile ince filmlerde yapının bozulmadığını, iletkenliğin ve saydamlığın arttığını gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Gadisa ve diğerleri, 2006; Ouyang, Chu, Chen, Xu ve Yang, 2005; Xia, Sun ve Ouyang, 2012; Xia ve Ouyang, 2012).

Bessaire ve diğerleri (2017) yılında yaptıkları çalışmada PEDOT:PSS/PEO nanolifleri elektro çekim yöntemiyle üretmişlerdir. Araştırmacılar yapılan ard işlem ile yüzey direnci düşük yüzeyler elde edilebileceğini göstermişlerdir. Çalışmalarında öncelikle elde ettikleri yüzeyleri 70 °C'de 10 dakika stabilizasyon ardından çözücü ile muamele etmişler, böylece PEO'yu uzaklaştırarak yüzey direncini düşürmüşlerdir.

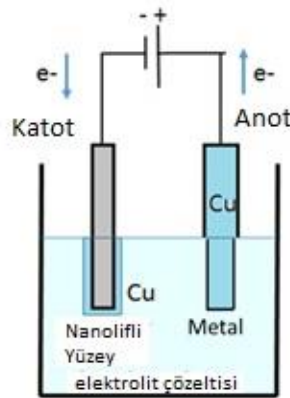
Bir başka çalışmada, (Cárdenas-Martínez, España-Sánchez, Esparza, Ávila-Niño, 2020). PEDOT:PSS/PEO nanoliflerinden PEO'yu uzaklaştırmak için EG ile muamele

etmişlerdir. Araştırmacılar, elde ettikleri yüzeyleri 120 °C’de 30 dakika bekletmişler ve işlem sonrası yüzey karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir.

Literatürdeki bazı çalışmalar PEDOT:PSS/PEO nanoliflerine yapılan ard işlem ile PEO’yu uzaklaştırmak üzerine iken, bir kısmı da PEDOT:PSS/PEO nanoliflerde çapraz bağlanma ile yapının stabilizasyonunu sağlamak üzerinedir. Örneğin, Massaglia ve diğerleri (2018) yılında yaptıkları çalışmada iki farklı şekilde PEDOT:PSS/PEO nanoliflerinde PEO zincirleri ve PEDOT:PSS arasında çapraz bağlanma yaparak, PEO’nun sudaki çözünürlüğünü yok etmeye çalışmışlardır. Bu amaçla uyguladıkları ilk yöntemde PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeyleri önce 130 °C’de azot atmosferinde 6 saat boyunca tavlama işlemi yapmışlardır. İkinci bir yöntem olarak benzofen gibi bir fotoinhibitör eşliğinde yüzeyleri UV iridasyonuna tabi tutmuşlardır. Sonuç olarak, her iki yönteminde etkin çapraz bağlanma oluşturduğunu ve yüzeylerin su ile muamele sonrası halen iyi elektriksel iletkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir.

### 2.6.2. Elektroplating yöntemi ile nanoliflerin iletken hale getirilmesi

Elektroplating metodu, kolay, ucuz ve uygulanabilir olduğu için yüzeylerin metallerle kaplanmasında çok kullanılan ve bilinen bir yöntemdir. Bu yöntemde kaplanacak olan yüzey katot olarak, yüzey üzerine kaplanacak olan metal ise anot olarak kullanılır. Elektron geçişini sağlayacak olan bir elektrolit çözeltisi içindeki anot ve katoda bir miktar gerilim uygulanır ve anottaki metaller katoda doğru hareket etmeye başlar (Şekil 2.21).

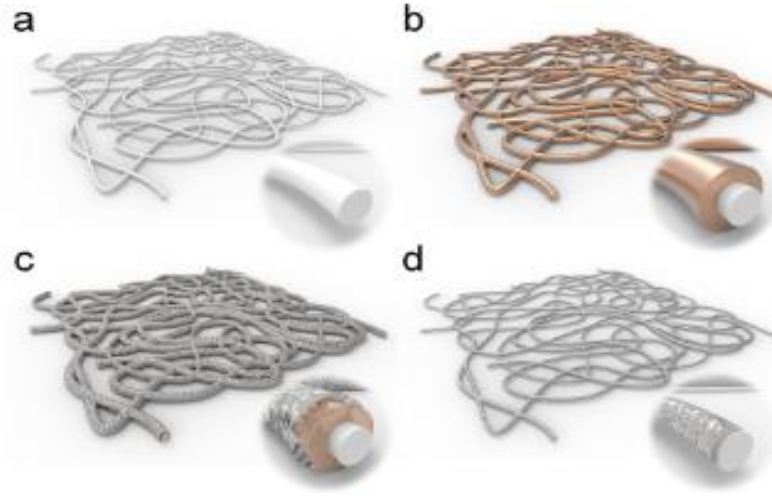


**Şekil 2.21.** Elektroplating metodunun şematik gösterimi

Elektroplating metodu çok bilinen bir yöntem olmasına rağmen, nanoliflerin bu yöntemle metaller ile kaplanabilirliği konusundaki çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Örneğin, Arai ve Endo (2004) yılında yaptıkları çalışmada karbon nanolif-bakır kompozit yapıları elektroplating metodu kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında, karbon nanolifler için etkili bir dispersiyon maddesi içeren bir elektroplating banyosu kullanmışlardır. SEM ile yapılan analiz sonucu bakırın matris içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığını gözlemlemişlerdir. Elektrodpozisyon parametreleri değiştirilerek denizkestanelerine benzeyen mikro yapılara sahip kompozitler elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

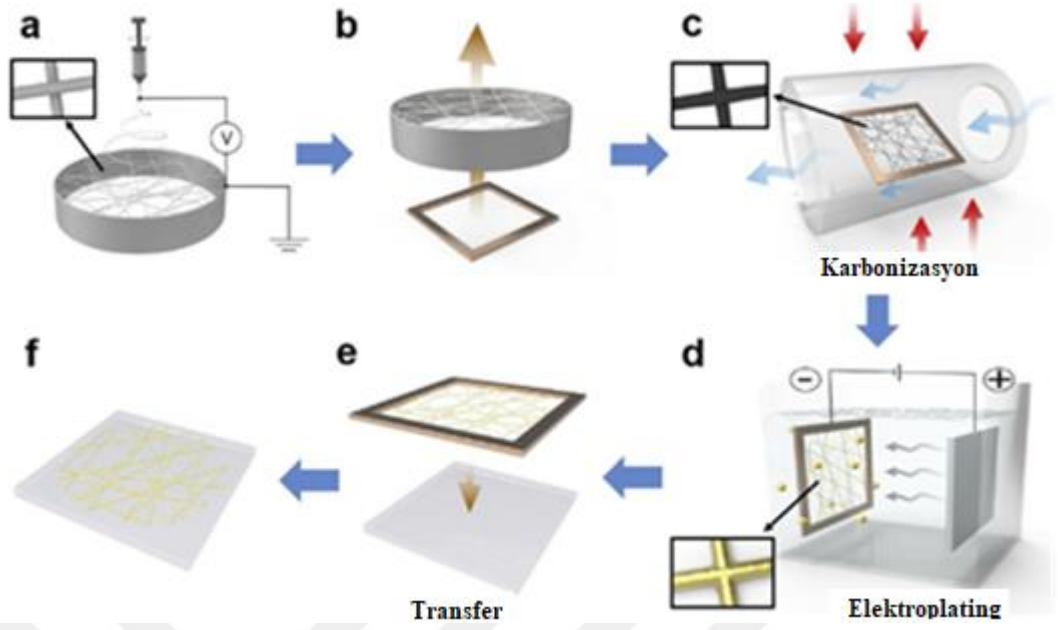
An, Jo, Al-Deyab, Yarin, ve Yoon, (2016a) yaptıkları çalışmada nano-yapılı bakır oksit nanoliflerin etkin hava soğutma için kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Bu çalışmadaki amaç, mikroelektronik cihazların aşırı ısınmasını engellemek için, ısının uzaklaştırılmasını kolaylaştıran, yüksek yüzey-hacim oranına sahip bakır oksit kaplı polimer nanolif katmanlardan oluşan yüksek verimli ısı uzaklaştırma kaplamaları üretmektir. Çalışma kapsamında elektroplating metodu kullanılarak PAN nanolifleri bakır oksit veya bakır kaplama yapılmıştır. Burada elektroplating süresi ve voltajı değiştirilerek farklı morfolojilerde kaplamalar yapılmış ve bu liflerin soğutma performansı analiz edilerek, birbiri ile kıyaslanmıştır.

An ve diğerleri (2017) yaptıkları bir diğer çalışmada elektro çekim, elektroplating ve iyon değiştirme tekniklerinin kombinasyonu ile gümüş ve paladyum lifleri oluşturma yeni bir yöntemini ortaya koymuşlardır. Çalışmada, elektroplating metodu ile bakır kaplanmış PAN nanolifler üzerine iyon değişimi yöntemi ile gümüş ve paladyum depozisyonu yapılmıştır. Şekil 2.22’de kullanılan yöntem ve üretilen liflerin şematik görüntüsü verilmiştir.



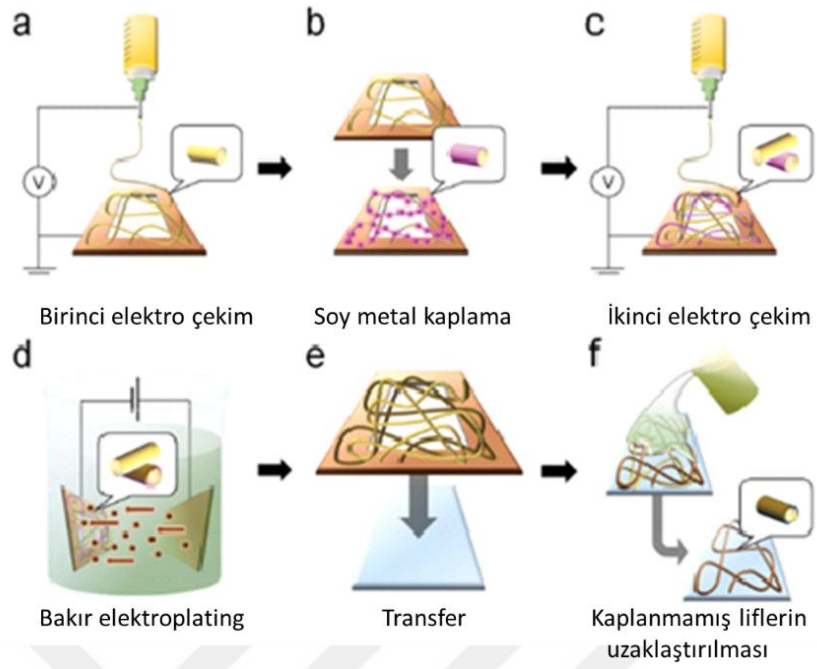
**Şekil 2.22.** Araştırmacıların çalışmalarında izlediği yöntemin şematik görüntüsü: **a)** Elektro çekim ile üretilen PAN nanolifler, **b)** elektroplating ile bakır kaplanan lifler, **c)** iyon değişimi ile gümüş ile donatılan lifler, **d)** iyon değişimi ile paladyum ile donatılan lifler (An ve diğerleri, 2017)

Huh, Jeon ve Ahn (2017) yılında yaptıkları çalışma esnek ve saydam yapıların üretilmesi üzerinedir. Bu kapsamda araştırmacılar; elektrospinning ve elektroplating metodlarını kullanarak karbon/metal hibrit nanolifli yüzeyler üretmişlerdir. Çalışmada PAN nanolifler prekürsör olarak kullanılmış ve karbonize edilerek karbon nanolifler oluşturulmuştur. Daha sonra elektroplating ile yüzeylerin altın kaplanması gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.23). Çalışma sonunda yüksek saydamlık ve düşük yüzey direncine sahip yapılar oluşturulmuştur.



**Şekil 2.23.** Araştırmacıların çalışmada uyguladıkları yöntemin şematik görüntüsü (Huh, Jeon ve Ahn, 2017)

Hem esnek ve saydam; hem de iletken nanolifli yüzeylerin elektroplating yöntemi kullanılarak elde edilmesine yönelik bulunan bir diğer çalışma An ve diğerleri (2016b) yaptıkları çalışmadır. Şekil 2.24’de çalışmada izlenen yöntem şematik olarak gösterilmiştir. Bu kapsamda öncelikle PAN nanolifleri bakır çerçeveler üzerine elektro çekim yöntemi ile üretilmiştir. Daha sonra, yüzeyler üzerine soy metal (platinyum) ekilmesi ile yüzeyler iletken hale getirilmiştir. Bu aşamadan sonra yüzeyler üzerine ikinci bir elektro çekim işlemi gerçekleştirilmiş ve elektroplating ile bakır kaplama aşamasına geçilmiştir. Elektroplating aşamasında sadece üzeri soy metal ile kaplanan lifler bakır kaplanmıştır. Elektroplating sonrası elde edilen yüzeyler saydam bir substrat üzerine transfer edilmiştir. Son olarak, elektroplating işleminde bakır kaplanmayan yüzeyler uygun çözücü kullanılarak yapıdan uzaklaştırılmıştır (Şekil 2.24).



**Şekil 2.24.** Araştırmacıların çalışmada uyguladıkları yöntemin şematik görüntüsü (An ve diğerleri, 2016b)

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, nanolifli yüzeylerin optoelektronik özelliklerini geliştirmek amacıyla iki farklı yaklaşım denemiştir. İlk yaklaşımda; kendiliğinden iletken polimerler içerisine yardımcı polimer katkısı yapılarak elektro çekim ile nanolif üretimleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen yüzeylere ard işlem uygulanmıştır. Diğer yaklaşımda ise; iletken olmayan polimerden elektro çekim ile nanolif üretimi yapılmış ve daha sonra bu yüzeyler elektrolating yöntemi kullanılarak farklı sürelerde bakır ile kaplanmıştır. Bu kapsamda kullanılan materyal ve yöntemler aşağıda detaylı olarak sunulmuştur.

#### 3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında, kendiliğinden iletken polimer olarak PEDOT:PSS (%1.3 dispersion H<sub>2</sub>O-Sigma Aldrich); yardımcı polimer olarak PEO (Mw 900 kDa, Sigma-Aldrich); iletken olmayan polimer olarak PCL (Mw: 80 kDa, Sigma Aldrich); çözücü olarak dimetil formamid (DMF), diklor metan (DCM), etilen glikol (EG); ard işlemler için etanol; elektrolating çözeltisi için bakır sülfat, sitrik asit ve saf su kullanılmıştır.

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. Polimer çözeltilerinin hazırlanması

**PEDOT:PSS/PEO Çözeltilerin Hazırlanması:** PEDOT:PSS polimerinin elektro çekim sisteminde lif olarak çekilebilirliğini arttırmak için PEO polimeri yardımcı polimer olarak kullanılmıştır. Polimer çözeltisi hazırlanırken, 9,3 g PEDOT:PSS sulu çözeltisi içerisine 0,23 g PEO ve 0,5 g EG eklenmiştir. Homojen bir çözelti elde edebilmek için çözelti, 70 °C manyetik karıştırıcıda 12 saat boyunca karıştırılmıştır.

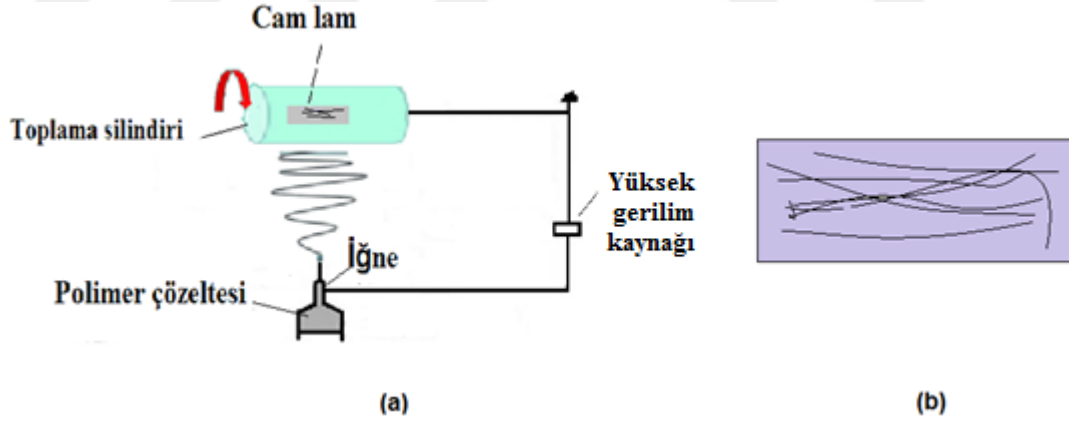
**Elektrolating için PCL çözeltilerin hazırlanması:** Elektrolating ile bakır kaplanacak nanolifli yüzeyler PCL polimerinden hazırlanmıştır. Bu amaçla, ağırlıkça %10 oranında PCL polimeri DMF:DCM (60:40) içerisine eklenmiş ve 40°C sıcaklıktaki karıştırıcıda tamamen çözününceye kadar bekletilmiştir.

### 3.2.2. Elektro çekim ile nanolifli yüzeylerin üretimi

Tez çalışmasında nanolifli yüzeylerin üretimi Inovenso marka elektro çekim cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elektro çekim düzeneği; besleme pompası, yüksek gerilim kaynağı ve silindir şeklinde döner toplayıcıdan oluşmaktadır.

Toplama yüzeyi olarak nanoliflerin paralel olarak toplanmasını ve kısmen incelmelerini sağlamak amacıyla döner silindir kullanılmıştır. Polimer çözeltisi elektriksel olarak yüklenmiş ve çekilmiştir.

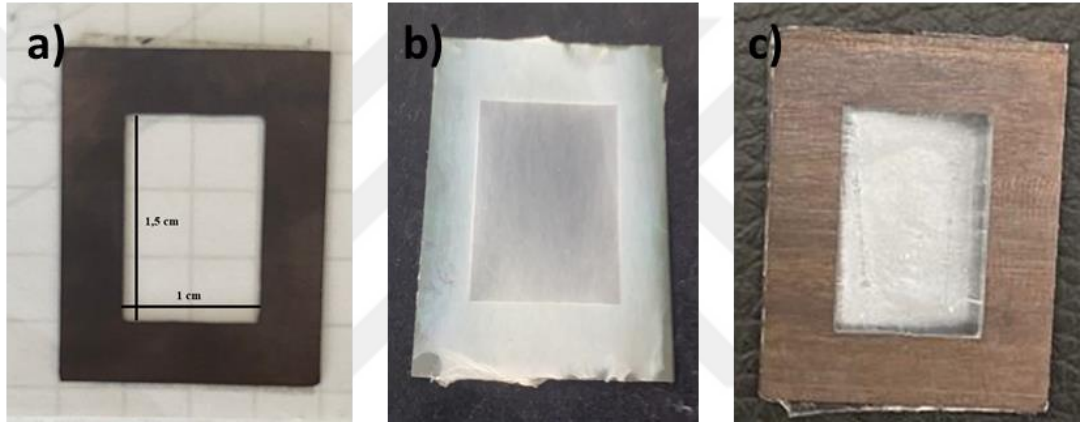
Tez çalışmasında, kendiliğinden iletken polimerlerden yapılan üretimlerde, elde edilen nanoliflerin saydamlık özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla, toplama silindiri üzerine bir cam lam yerleştirilerek (Şekil 3.1) farklı depozisyon sürelerinde (30-60-90-120 dk) üretimler yapılmıştır. PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin üretimi; 0,3 ml/saat besleme hızı, 21 kV voltaj, 14 cm iğne/toplayıcı mesafesi ve 300 devir/dk döner silindir hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.1.** Tez çalışmasında kullanılan **a)** elektro çekim sisteminin, **b)** numune hazırlama adımlarının şematik gösterimi

Elektroplating ile bakır kaplanacak olan PCL nanoliflerin üretiminde; numunelerin, iç ölçüleri 1x1,5 cm olan metal çerçeveler üzerine depozisyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2.a).

Elektroplating ile bakır kaplama esnasında, nanoliflerin elektroplating çözeltisi içerisine daldırıldığında, lifler çerçeveden sıyrılmasını ve çözelti içerisine karışmasını engellemek amacıyla; çerçeve üzerine depozisyonu yapılan nanolifli yüzeylerin bulunduğu çerçeve üzerine bir çerçeve daha yapıştırılmış ve nanolifler iki çerçeve arasında sıkıştırılmıştır (Şekil 3.2.b ve c). Elektroplating ile bakır kaplama yapılacak olan PCL nanoliflerin üretimlerinde, iletken olmayan PCL nanoliflerin 10 dakika boyunca metal çerçeveler üzerine depozisyonu yapılmıştır. Nanoliflerin üretimi esnasında; 0,7 ml/saat besleme hızı, 19 kV voltaj, 15 cm iğne/toplayıcı mesafesi ve 300 devir/dk döner silindir hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



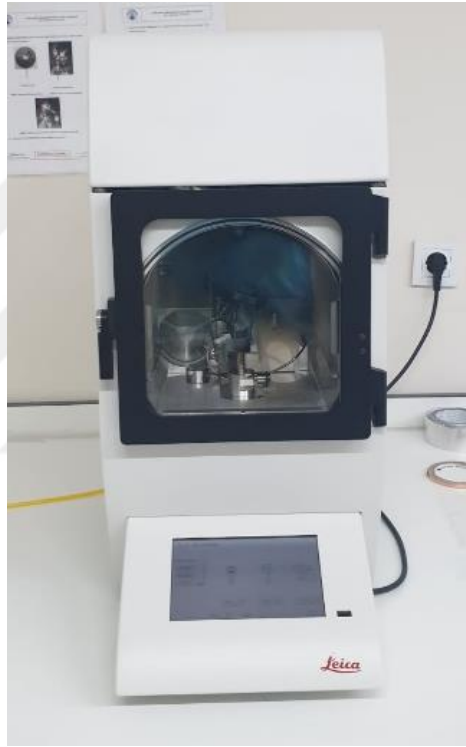
**Şekil 3.2.** Elektroplating işlemi için hazırlanan çerçevelerin görselleri: **a)** çerçeve boyutları 1x1,5 cm, **b)** elektro çekim sonrası çerçeve üzerindeki nanolifler, **c)** iki çerçeve arasına yerleştirilen nanolifli yüzey

### 3.2.3. PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin ard işlemi

PEDOT:PSS/PEO kullanılarak, 30-60-90-120 dakika sürelerinde cam lam üzerine elektro çekim yöntemi ile nanolif üretimi sonrası, yüzeylerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve elde edilen yüzeylerden PEO'yu uzaklaştırarak, saydamlığı arttırmak ve yüzey direncini düşürmek amacı ile ard işlem uygulanmıştır. Yüzeyler öncelikler 60 °C'de 10 dakika etüvde stabilizasyona tabi tutulmuştur. Sonrasında yüzeyler 3 mL etanol ile muamele edilmiş ve ardından tekrar 60 °C'de 10 dakika etüvde kurutulmuştur. Yapılan ard işlem sonrasında numunelerin yüzey, optik, elektriksel ve optoelektronik özellikleri tekrar incelenmiştir.

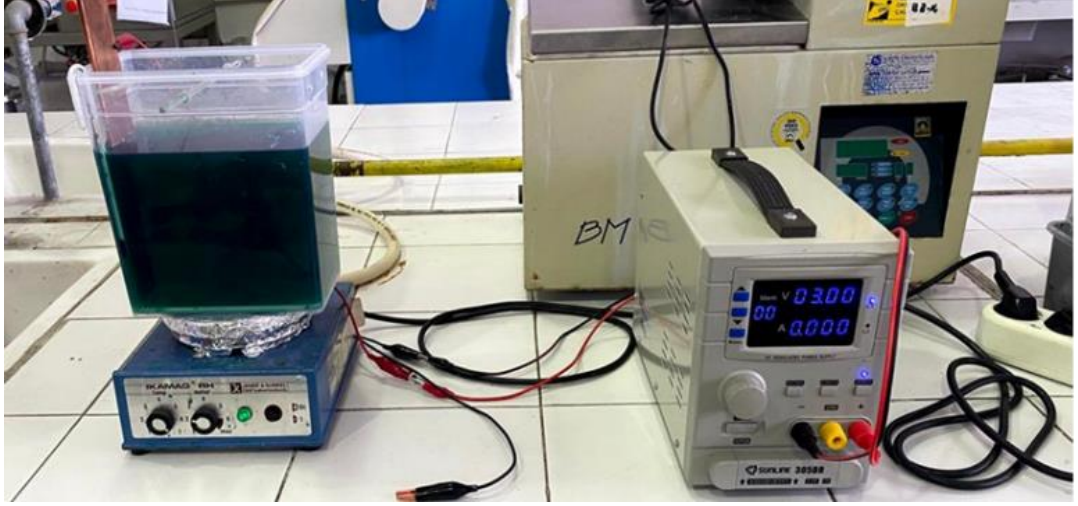
#### 3.2.4. PCL nanolifli yüzeylerin elektroplating ile bakır kaplanması

Elektroplating işlemi ile yüzeylerin bakır kaplanabilmesi için, PCL nanolifli yüzeylerin bir miktar iletken olması gerekmektedir. Bu nedenle elektroplating işlemine geçilmeden önce yüzeyler Au/Pd karışımı ile kaplanmış, daha sonra elektroplating işlemine geçilmiştir. Bu çalışma kapsamında kaplama işlemi Bursa Teknik Üniversitesi (B.T.Ü.) Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Leica EM ACE600 model kaplama cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3.** Leica EM ACE600 model kaplama cihazı

Elektroplating öncesi yapılan Au/Pd kaplama, yüzeylerin saydamlığında etkili olacağından bu aşamada, çerçeve üzerindeki nanolifli yüzeyler 5 nm kalınlığında Au/Pd ile kaplanmıştır. Daha sonra, 700 ml saf su içerisine 100 g bakır sülfat ve 50 g sitrik asit eklenerek elektroplating çözeltisi hazırlanmıştır ve metal çerçeve üzerine depozisyonu yapılan nanolifli yüzey Şekil 3.4'te gösterilen elektroplating çözeltisi içerisine yerleştirilmiştir. Elektroplating çözeltisi içerisine yerleştirilen nanolifli yüzeylere 1-3-5 ve 30 dakika boyunca 3 V voltaj ve 0,5 A akım uygulanarak bakır kaplama yapılmıştır.



**Şekil 3.4.** Tez çalışmasında kullanılan elektroplating düzeneği

### **3.2.5. İletken nanolifli numunelerin yüzey, elektriksel ve optik karakterizasyonu**

İletken ve saydam nanolifli yüzeylerin optik karakterizasyonu, saydamlık ölçümleri yardımı ile yapılmıştır. Farklı depozisyon sürelerinde üretilen numuneler, UV-vis spektrofotometresi ile (Shimadzu-UV2600 / B.U.Ü Fizik Böl.) incelenmiş ve her bir numune için görünür bölge olan 380-750 nm aralığı değerlendirilmiştir. Ayrıca, farklı depozisyon sürelerinde üretilen numunelerin geçirgenliklerini (optik saydamlık) görsel olarak göstermek adına, yüzeyler B.U.Ü logosu üzerine konularak bir kamera yardımıyla görüntülenmiştir.

Nanoliflerin çapı ve yüzeylerin morfolojisi B.U.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi'nde bulunan Carl Zeiss Evo 40 marka SEM ile incelenmiştir. Elektroplating ile bakır kaplanan PCL nanolifli yüzeylerin, elektroplating sonrası morfolojisi B.T.Ü'nde bulunan Carl Zeiss / Gemini 300-marka SEM ile incelenmiştir.

Numunelerin elektriksel karakterizasyonu, B.U.Ü Tekstil Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Entek Elektronik marka FPP470 model dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı veya Fluke 115 model multimetre ile gerçekleştirilmiştir. Multimetre ile yapılan ölçümlerde, karbon boya ile cam lam üzerinde 5 mm ara ile kontakt noktaları oluşturulmuş ve üzerine depozisyonu yapılan nanoliflerin direnç ölçümleri

gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, prob mesafesi nanoliflerin kalınlığından çok daha büyük olduğu için, okunan değerler yüzey direnci olarak alınmıştır.

### 3.2.6. İletken nanolifli numunelerin optoelektronik özelliklerinin belirlenmesi

Numunelerin optoelektronik özellikleri “figure of merit” ( $\Phi_{TC}$ ) değerlerinin hesaplanması ile belirlenmiştir. Numunelerin direnç ve saydamlık değerleri arasında iyi bir denge olmalıdır. Bu denge, “figure of merit” ( $\Phi_{TC}$ ) ile tanımlanır. “Figure of merit”, saydam ve iletken elektrotların performansını anlamak açısından önemlidir ve Formül 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

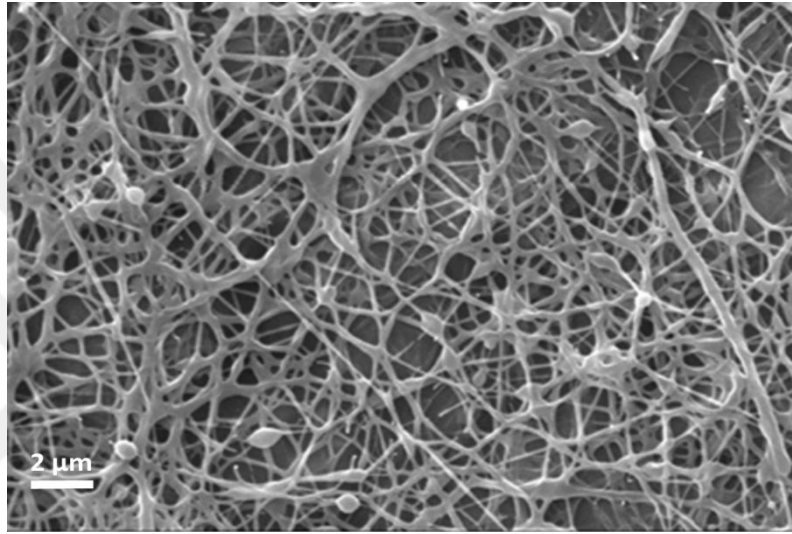
$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (4.1)$$

Burada  $\Phi_{TC}$  “figure of merit” değerini; T, 550 nm’deki saydamlık (geçirgenlik) değerini,  $R_s$  ise yüzey direncini ifade etmektedir (Haacke, 1976).  $\Phi_{TC}$  değeri ile üretilen nanolifli yüzeylerin optoelektronik performansı belirlenebilir. Yüksek  $\Phi_{TC}$  değeri, performansı yüksek saydam ve iletken elektrotu ifade eder.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

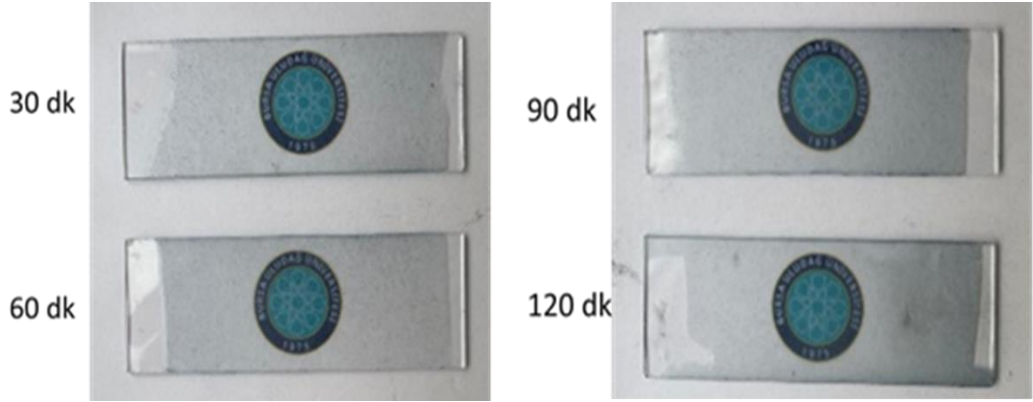
### 4.1. PEDOT:PSS/PEO Numunelerin Yüzey, Elektriksel, Optik ve Optoelektronik Karakterizasyon Sonuçları

Şekil 4.1’de PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin SEM görüntüsü gösterilmektedir. Elde edilen nanoliflerin ortalama çapları  $207\pm61$  nm olarak belirlenmiştir.

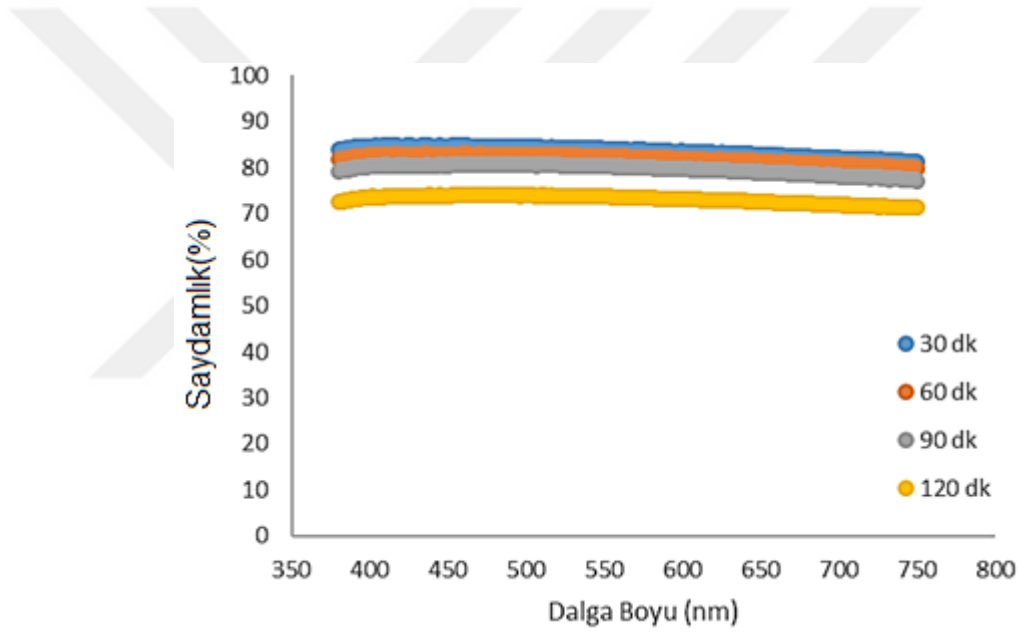


**Şekil 4.1.** PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin SEM görüntüsü

Şekil 4.2’de 30-60-90 ve 120 dakika boyunca depozisyon yapılarak üretilen nanolifli yüzeylerin görsel değişimi gösterilmektedir. Şekil 4.3 ve Çizelge 4.1’de ise yüzeylerin optik saydamlık grafiği ve değerleri verilmektedir. Beklendiği üzere artan depozisyon süresi ile birim alandaki lif miktarı artmış ve yüzeylerin saydamlığı (geçirgenlik) azalmıştır. En yüksek saydamlık 30 dakika depozisyonunda ( $\sim 83$ ), en düşük saydamlık ise 120 dakika depozisyonunda ( $\sim 73$ ) elde edilmiştir. Nanolif çaplarının çok düşük olması, optik saydamlık değerlerinin aynı depozisyon sürelerinde üretilen diğer numunelere göre yüksek olmasını sağlamıştır. Lif çaplarının çok düşük olması nedeniyle, depozisyon süresindeki artışa rağmen bütün saydamlık değerleri %70’in üzerinde kalmıştır.



**Şekil 4.2.** Farklı sürelerde depozisyonu yapılan PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin görsel değerlendirmesi



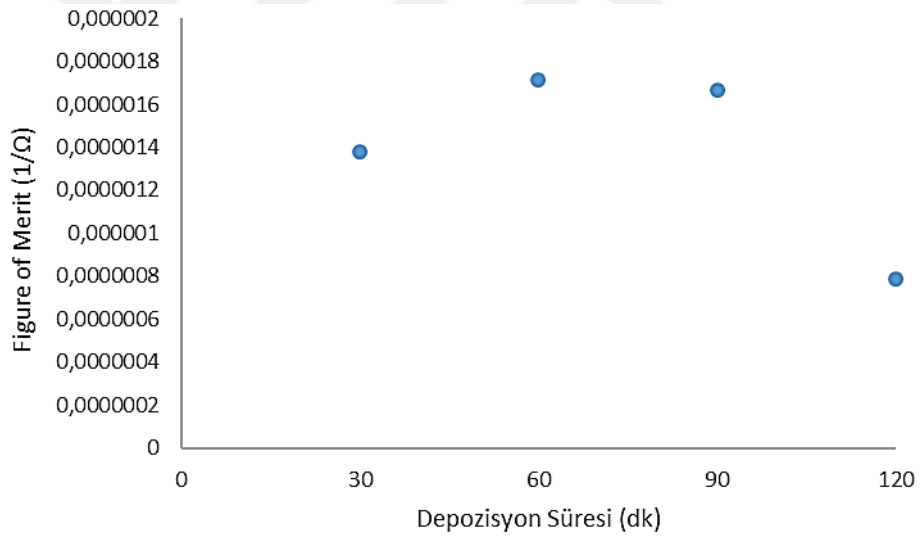
**Şekil 4.3.** Farklı sürelerde depozisyonu yapılan PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin optik saydamlık grafiği

PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin yüzey direnci değerleri incelendiğinde en yüksek direnç 120,27 k $\Omega$ /sq değeri ile 30 dakika boyunca depozisyon yapılan yüzeylerde görülmüştür. Depozisyon süresinin artışı beklenildiği üzere dirençlerde azalmaya neden olmuş ve en düşük direnç değerine 55,63 k $\Omega$ /sq değeri ile 120 dakika boyunca depozisyon yapılan yüzeylerde ulaşılmıştır (Çizelge 4.1).

**Çizelge 4.1.** Farklı depozisyon sürelerinde üretilen PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin elektiksel, optik ve optoelektronik özellikleri

| Depozisyon Süresi (dk) | Yüzey Direnci ( $R_s$ ) ( $k\Omega/sq$ ) | Optik Saydamlık (T) (%) | Figure of Merit ( $\Phi_{TC}$ ) ( $1/\Omega$ ) |
|------------------------|------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|
| 30                     | 120,27                                   | 83,55                   | $1,38 \times 10^{-6}$                          |
| 60                     | 87,99                                    | 81,92                   | $1,72 \times 10^{-6}$                          |
| 90                     | 61,36                                    | 79,62                   | $1,67 \times 10^{-6}$                          |
| 120                    | 55,63                                    | 73,12                   | $0,78 \times 10^{-6}$                          |

Farklı depozisyon sürelerinde üretilen numunelerin optoelektronik karakterizasyonu yapıldığında, en yüksek  $\Phi_{TC}$  değerine 60 dakika boyunca depozisyon yapılan numunelerle ulaşılmıştır (Şekil 4.4, Çizelge 4.1). Bu durum, saydamlık ve yüzey direnci göz önüne alındığında en iyi performansa 60 dakika boyunca depozisyon yapılan numunelerin sahip olduğunu göstermektedir.



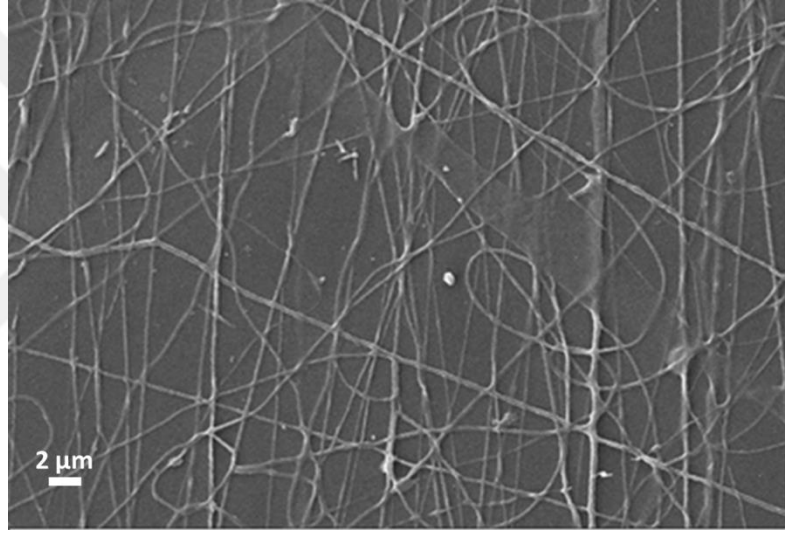
**Şekil 4.4.** Farklı depozisyon sürelerinde üretilen PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin  $\Phi_{TC}$  değerleri

#### 4.2. Ard İşlem Sonrası PEDOT:PSS/PEO Numunelerin Yüzey, Elektriksel, Optik ve Optoelektronik Karakterizasyon Sonuçları

30-60-90-120 dakika depozisyon süreleri sonunda üretilen nanolifli yüzeylerin yüzey direnç değerlerini düşürmek amacıyla, yüzeylere ard işlem uygulanmıştır. PEO suda çözünen ve iletken olmayan bir polimerdir. Polimer çözeltisi içerisinde PEO olması

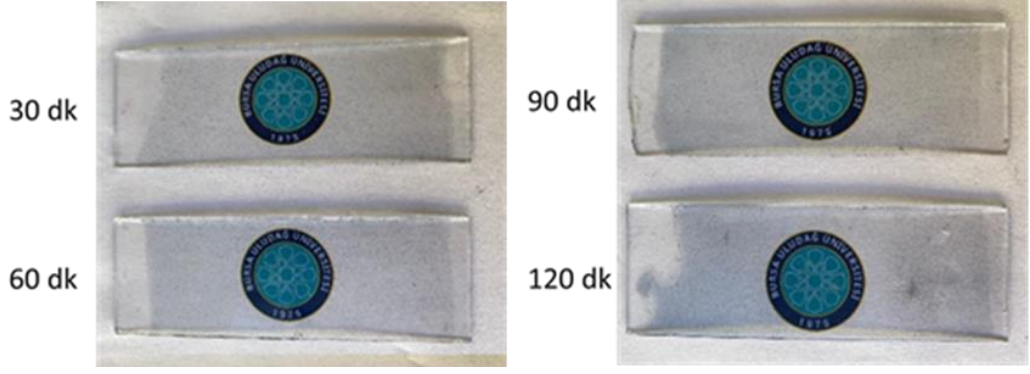
elektro çekilebilirliği arttırmakla beraber, direnç değerlerinde yükselmeye neden olmaktadır. Bu nedenle yapılan ard işlem ile nanolif yapısı bozulmadan PEO'nun bir miktarı uzaklaştırılarak direnç değerlerinde düşüş elde edilmeye çalışılmıştır.

Şekil 4.5'te yapılan ard işlem sonrası nanoliflerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Ard işlem sonrası nanolif çaplarında düşüş görülmüş ve ortalama nanolif çapları  $181 \pm 49$  nm olarak belirlenmiştir. Çaplardaki bu düşüş PEO'nun uzaklaşması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca nanolif yapılarında herhangi bir bozulma görülmemiş, düzgün yapıda nanolifler elde edilmiştir.

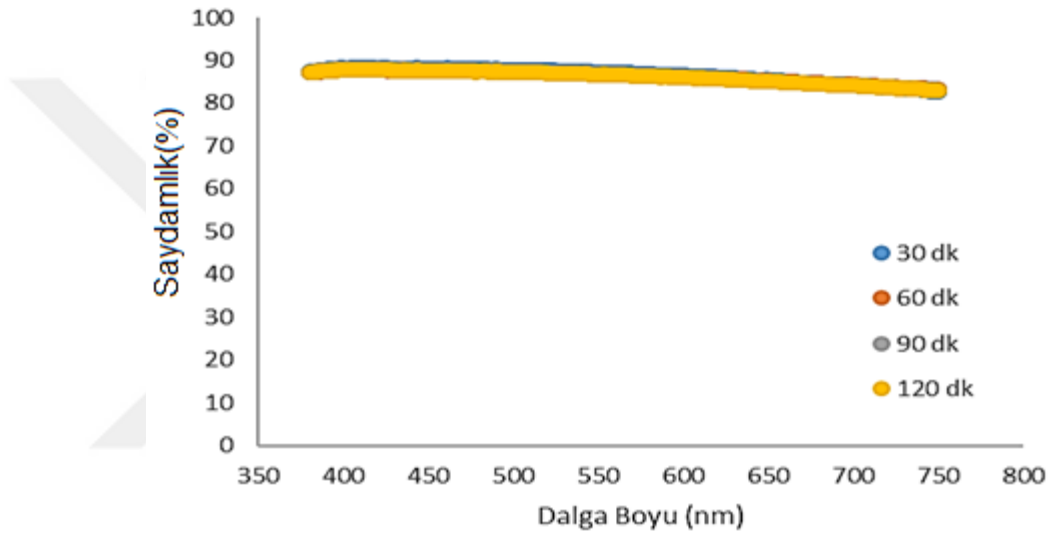


**Şekil 4.5.** Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin SEM görüntüsü

Şekil 4.6'da 30-60-90 ve 120 dakika boyunca depozisyon yapılarak üretilen nanolifli yüzeylerin görsel değişimi, Şekil 4.7'de yüzeylerin optik saydamlık grafikleri gösterilmektedir. Çizelge 4.2'de ise bu yüzeylerin optik saydamlık değerleri verilmektedir. Görüldüğü üzere bütün yüzeylerin optik saydamlık değerleri %86 civarındadır.



**Şekil 4.6.** PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin görsel değerlendirmesi



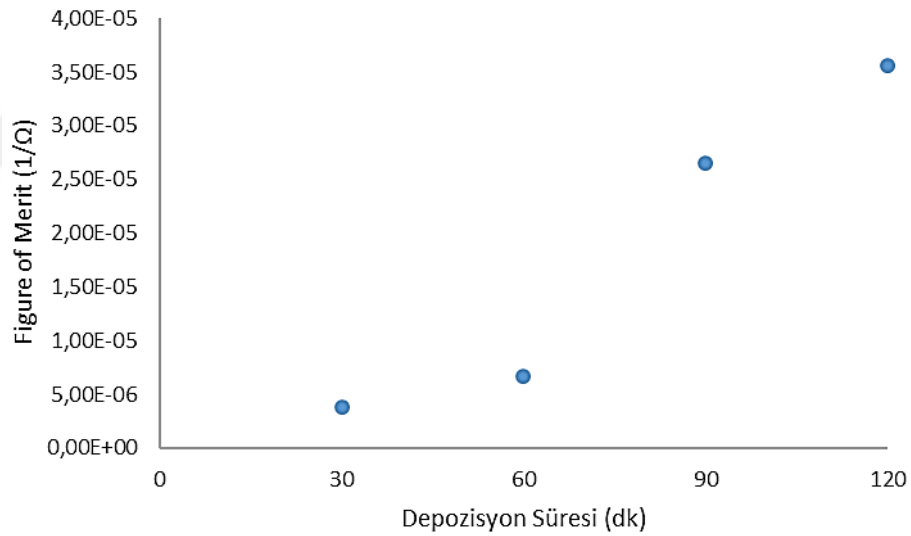
**Şekil 4.7.** Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin optik saydamlık grafiği

Ard işlem sonrası bütün yüzeylerin dirençlerinde azalma görülmüştür. Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin yüzey direnci değerleri incelendiğinde en yüksek direnç 68,12 k $\Omega$ /sq değeri ile 30 dakika boyunca depozisyon yapılan yüzeylerde görülmüştür (Çizelge 4.2). En düşük direnç değerine 6,77 k $\Omega$ /sq değeri ile 120 dakika boyunca depozisyon yapılan yüzeylerde ulaşılmıştır.

**Çizelge 4.2.** Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin elektiksel, optik ve optoelektronik özellikleri

| Depozisyon Süresi (dk) | Yüzey Direnci ( $R_s$ ) ( $k\Omega/sq$ ) | Optik Saydamlık (T) (%) | Figure of Merit ( $\Phi_{TC}$ ) ( $1/\Omega$ ) |
|------------------------|------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|
| 30                     | 68,12                                    | 86,49                   | $3,75 \times 10^{-6}$                          |
| 60                     | 36,06                                    | 86,19                   | $6,72 \times 10^{-6}$                          |
| 90                     | 9,24                                     | 86,25                   | $2,65 \times 10^{-5}$                          |
| 120                    | 6,77                                     | 86,07                   | $3,56 \times 10^{-5}$                          |

30-60-90 ve 120 dakika depozisyon sürelerinde üretilen nanolifli yüzeylere uygulanan ard işlem sonrası, yüzeylerin optoelektronik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Figure of merit değerleri incelendiğinde en yüksek  $\Phi_{TC}$  değerine 120 dakika boyunca depozisyon yapılan yüzeylere yapılan ard işlem sonrası ulaşılmıştır (Şekil 4.8, Çizelge 4.2). Bu durum, saydamlık göz önüne alındığında en iyi performansa, ard işlem yapılmış 120 dakika depozisyon yapılan numunelerin sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.8.** Ard işlem sonrası PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerin  $\Phi_{TC}$  değerleri

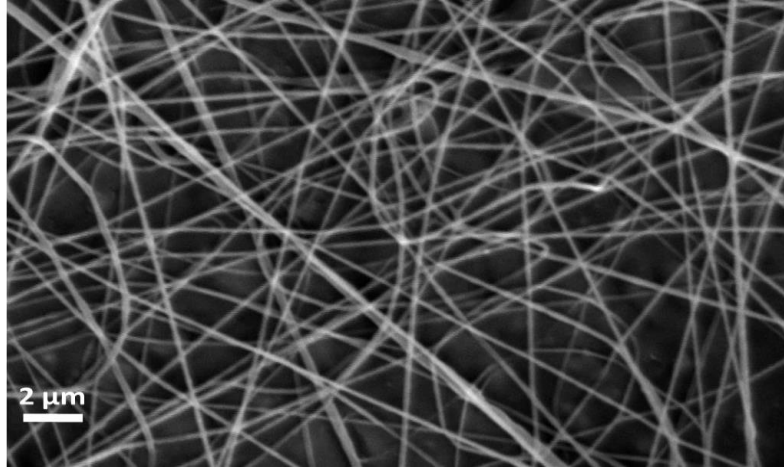
PEDOT:PSS/PEO ile yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde; artan depozisyon süresi ile yüzey dirençlerinin ve saydamlığın azaldığı gözlenmiştir. Yapılan ard işlemler sonrası nanolif yapısında bozulma olmadan, yüzey dirençlerinde belirgin bir düşüş ve saydamlıklarda belirgin bir artış görülmüştür.

Ard işlemler sonrası PEO'nun yapıdan uzaklaşmasıyla, hem direnç hem de saydamlık değerlerinde iyileşme görülmüştür. Dolayısıyla PEDOT:PSS/PEO'den üretilen nanolifli yüzeylerin optoelektronik uygulamalar için iyi bir aday olduğu sonucuna varılmıştır.

#### **4.3. Elektroplating ile Bakır Kaplanan PCL Nanolifli Yüzeylerin Karakterizasyon Sonuçları**

İletken olmayan PCL nanoliflerin, elektroplating ile bakır kaplaması esnasında izlenen prosedür; metal çerçeve üzerine 10 dakika boyunca nanolif depozisyonu, elde edilen yüzeylerin Au/Pd karışımı ile kaplanması ve Au/Pd kaplanan numunelerin 1-3-5-30 dakika boyunca elektroplating ile bakır kaplanmasıdır.

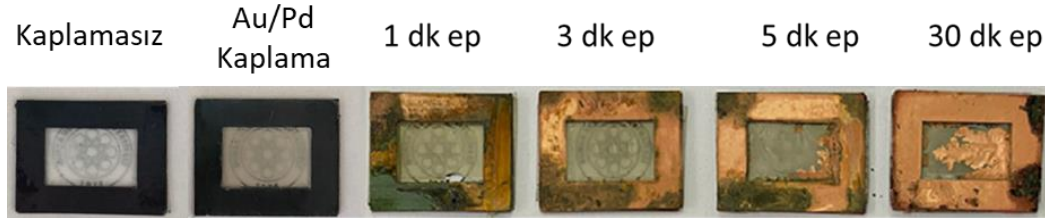
PCL ile hazırlanan çözeltilerden nanolifli yüzeyler, elektro çekim 10 dakika depozisyon süresince metal çerçeveler üzerine başarılı olarak üretilmiştir. Şekil 4.9 bu çözeltiden elde edilen nanoliflerin SEM görüntüsünü göstermektedir. Liflerin ortalama çapı  $223 \pm 71$  nm olarak belirlenmiştir. Lifler düzgün yüzeylidir.



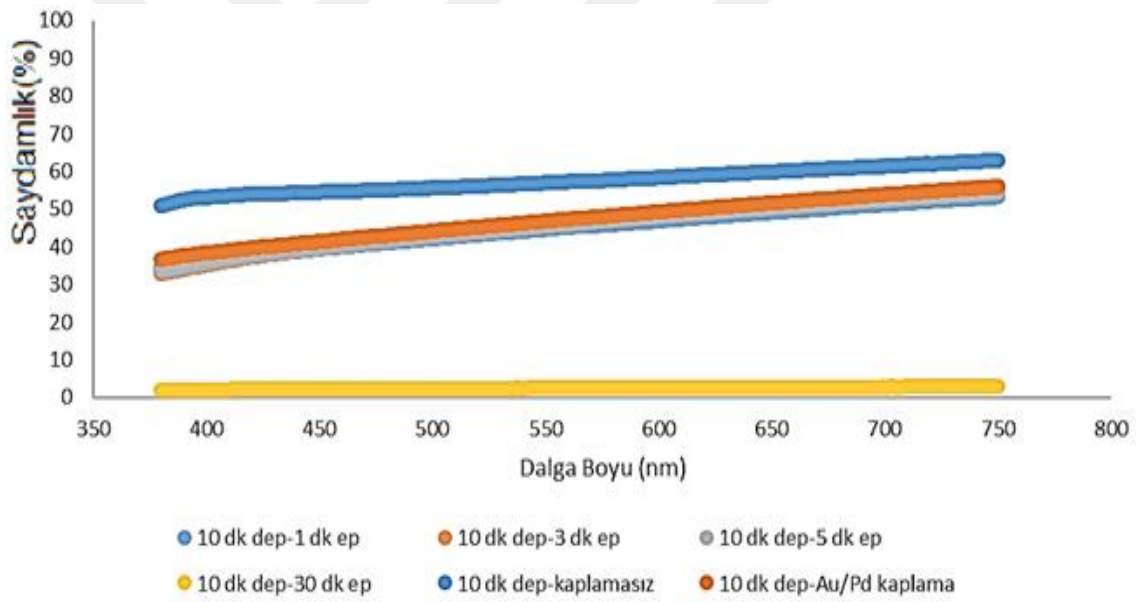
**Şekil 4.9.** PCL nanolifli yüzeylerin SEM görüntüsü

Daha sonra, Au/Pd karışımı ile kaplanan; 10 dakika boyunca metal çerçeveler üzerine depozisyonu yapılan PCL nanolifli yüzeyler üzerine, 1-3-5-30 dakika boyunca elektroplating çözeltisi içerisinde bakır kaplanmıştır. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 numunelerin kaplama öncesi, Au/Pd kaplama sonrası ve bakır ile kaplama sonrası görüntülerini ve optik saydamlık grafiklerini göstermektedir.

Şekil 4.10, 4.11 ve Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi artan süre ile yüzeylerde bakır birikmesi olmuştur. Ancak bakır kaplaması öncelikle çerçeve kenarlarından başlamakta ve artan süre ile kaplama ilerlemektedir. Özellikle elektroplating süresi 30 dakikaya çıkarıldığında yüzeyin tamamı kaplanmakta ve saydamlık tamamen yok olmaktadır.



**Şekil 4.10.** PCL nanolifli yüzeylerin, kaplama öncesi, Au/Pd kaplama sonrası ve 1-3-5-30 dk elektroplating ile bakır kaplama sonrası görsel değerlendirmesi (ep: elektroplating)

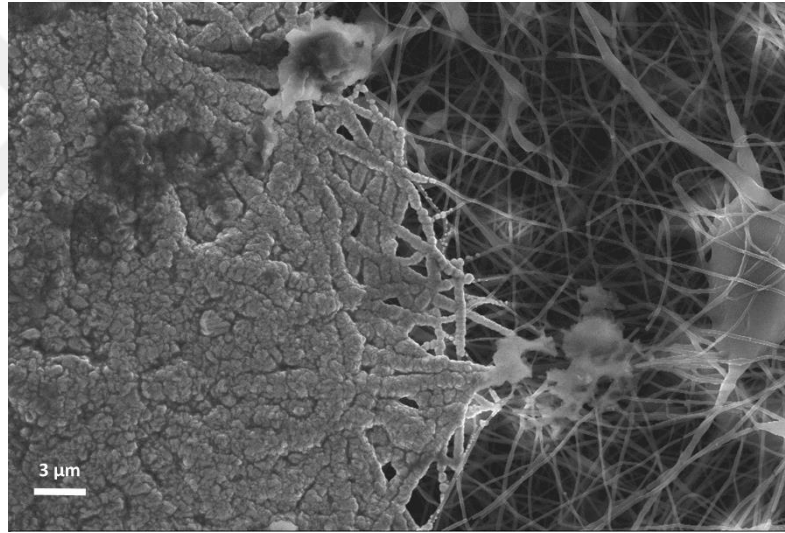


**Şekil 4.11.** PCL nanolifli yüzeylerin kaplama öncesi, Au/Pd kaplama sonrası ve farklı sürelerde elektroplating ile bakır kaplama sonrası optik karakterizasyonu

**Çizelge 4.3.** PCL nanolifli yüzeylerin elektroplating sonrası optik saydamlıkları

| Elektroplating Süresi (dk) | Optik saydamlık (T) (%) |
|----------------------------|-------------------------|
| Kaplamasız                 | 57,52                   |
| Au/Pd Kaplama Sonrası      | 47,12                   |
| 1                          | 44,85                   |
| 3                          | 46,18                   |
| 5                          | 45,56                   |
| 30                         | 2,51                    |

Yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.12), PCL nanolifli yüzeylerin üzerinde yer yer bakır kaplamaların olduğu görülmektedir. Bakır kaplanan liflerin ortalama çapları  $444 \pm 191$  nm'dir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere bakır kaplanırken lifler üzerine adım adım kaplanmakta ve nanolif yüzeyi boyunca ilerlemektedir.



**Şekil 4.12.** Elektroplating ile 30 dakika bakır kaplama sonrası nanolifli yüzeyin SEM görüntüsü

Elektroplating işlemi ile üretilen yüzeylerin optik karakterizasyonları tamamlandıktan sonra, yüzeylerin elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır. Elektro çekim işlemi ile üretilen PCL nanolifli yüzeyler iletken değildir. Ancak elektroplating öncesi yapılan Au/Pd kaplama sonrasında yüzeyler bir miktar iletken hale gelmektedir. Numunelerin yüzey direnç değerleri Çizelge 4.4'te görülmektedir. Elektroplating sonrası yüzeylerde yer yer bakır kaplamalar görüldüğü için numunelerin bakır kaplı alanlardan ve bakır kaplı olmayan alanlardan yüzey direnç ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bakır kaplı olmayan

alanlarda yüzey dirençleri halen megaohm seviyelerindedir. Ancak bakır kaplı alanlarda yapılan ölçümlerde yüzey direnç değerleri miliohm seviyelerine düşmüş ve yüzeyler çok iletken hale gelmiştir (Çizelge 4.4).

**Çizelge 4.4.** PCL nanolifli yüzeylerin 1-3-5-30 dk elektroplating ile bakır kaplama sonrası elektriksel karakterizasyonu

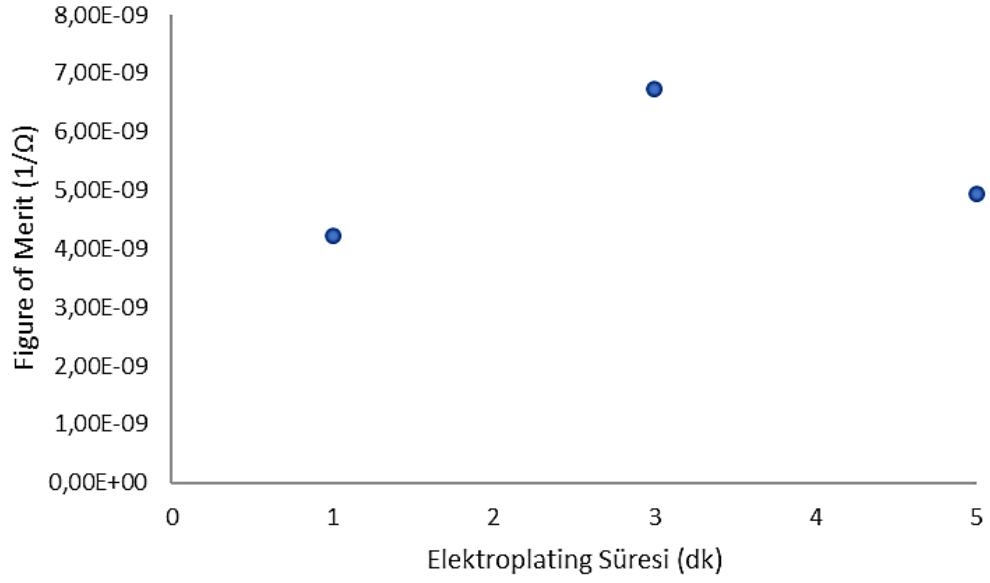
| Numune (PCL)              | Elektroplating Öncesi (5 nm Au/Pd kaplama) ( $R_s$ ) ( $M\Omega/sq$ ) | 1 dk ep                                  |                                         | 3 dk ep                                  |                                         | 5 dk ep                                  |                                         | 30 dk ep                                |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                           |                                                                       | Bakırsız alan ( $R_s$ ) ( $M\Omega/sq$ ) | Bakırlı alan ( $R_s$ ) ( $m\Omega/sq$ ) | Bakırsız alan ( $R_s$ ) ( $M\Omega/sq$ ) | Bakırlı alan ( $R_s$ ) ( $m\Omega/sq$ ) | Bakırsız alan ( $R_s$ ) ( $M\Omega/sq$ ) | Bakırlı alan ( $R_s$ ) ( $m\Omega/sq$ ) | Bakırlı Alan ( $R_s$ ) ( $m\Omega/sq$ ) |
| 10 dk nanolif depozisyonu | 0,34                                                                  | 0,42                                     | -                                       | 0,33                                     | -                                       | 0,41                                     | 7,34                                    | 5,98                                    |

\* Bakır kaplama olmayan yüzeylerde ölçüm yapılamamıştır. 30 dk elektroplating yapılan yüzey tamamen bakır kaplandığı için tek sonuç verilmiştir.

Optik ve elektriksel karakterizasyonlar sonrası yüzeylerin optoelektronik özelliklerini ve en iyi elektrot performansına sahip nanolifli yüzeyi belirlemek amacı ile “figure of merit ( $\Phi_{TC}$ )” hesaplaması yapılmıştır. Figure of merit hesaplanırken, bakırsız alanların direnç değerleri kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Bakır kaplama işlemi, süre bazında malzemenin tamamında homojen olmadığı için ve tamamen kaplandığı durumda da saydamlık oluşmadığı için bu değerlerin kullanılması mümkün olmamıştır. Hesaplanan  $\Phi_{TC}$  değerlerinde bakır kaplama olmayan alanlar, direkt olarak Au/Pd kaplamanın direnç değerleridir. Yapılan  $\Phi_{TC}$  hesaplaması Au/Pd kaplamanın optoelektronik özelliklerini göstermektedir.

Bakır kaplı alanlar üzerinde,  $\Phi_{TC}$  hesaplaması 30 dakika boyunca elektroplating yapılan numuneler üzerinde hesaplandığında, bu numunelerde saydamlık neredeyse yok olduğu için  $\Phi_{TC}$  değeri sıfıra yakın çıkmıştır (Çizelge 4.5).

En yüksek  $\Phi_{TC}$  değerine ise 3 dakika boyunca elektroplating ile bakır kaplama yapılan numunelerle ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 4.13, Çizelge 4.5). Bu durum, saydamlık ve yüzey direnci göz önüne alındığında en iyi performansa 3 dakika boyunca elektroplating ile bakır kaplama yapılan numunelerin sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.13.** PCL nanolifli yüzeylerin, 1-3-5 dk elektroplating ile bakır kaplama sonrası  $\Phi_{TC}$  değerleri

**Çizelge 4.5.** PCL nanolifli yüzeylerin 1-3-5-30 dk elektroplating ile bakır kaplama sonrası  $\Phi_{TC}$  değerleri

| Elektroplating Süresi (dk) | Figure of Merit ( $\Phi_{TC}$ ) (1/ohm) |
|----------------------------|-----------------------------------------|
|                            | 10 dk dep                               |
| 1                          | $4,23 \times 10^{-9}$                   |
| 3                          | $6,72 \times 10^{-9}$                   |
| 5                          | $4,94 \times 10^{-9}$                   |
| 30                         | $0,0000101 \times 10^{-9}$              |

## 5. SONUÇ

Bu tez çalışmasının amacı elektriksel olarak iletken ve saydam nanolifli yüzeylerin elektro çekim (elektrospinning) yöntemi ile üretilmesi ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesidir. Tez çalışmasında elektro çekim yöntemi kullanılmış ve iletken yüzey eldesinde iki farklı yaklaşım denemiştir. Bu yaklaşımlardan biri; kendiliğinden iletken poli (3,4-etilendioksitiofen):polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) polimerlerden polietilen oksit (PEO) katkısı ile nanolifli yüzeylerin yüzey eldesi ve ard işlemler ile elektriksel iletkenliğin geliştirilmesidir.

Bir diğer yaklaşım ise, iletken olmayan polikarolakton (PCL) polimerinden elde edilen nanolifli yüzeylerin elektroplating (elektroliz) yöntemi ile farklı sürelerde bakır kaplanarak iletken hale getirilmesidir. Üretimlerden sonra, elde edilen nanolifli numunelerin yüzey ve elektriksel karakterizasyonu yapılmış, saydamlık özellikleri incelenerek optoelektronik performansları belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca verilmiştir.

**Kendiliğinden iletken polimerlerden üretilen nanolifli yüzeyler:** PEDOT:PSS kendiliğinden iletken olan bir polimer grubudur ve sulu çözelti halinde temin edilmektedir. Tez çalışması kapsamında PEO yardımcı polimeri kullanılarak farklı depozisyon sürelerinde (30-60-90-120 dk) cam lamalar üzerine, elektro çekim yöntemi kullanılarak PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Artan depozisyon süresi ile 55 k $\Omega$ /sq'a kadar düşen bir direnç elde edilmiştir.

Artan depozisyon süresi ile birlikte yüzey saydamlıklarının da düştüğü gözlenmiştir. Yüzeylerin elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek amacıyla bu yüzeylere ard işlem uygulanmıştır. PEDOT:PSS literatürde saydamlığı ile bilinen bir malzemedir ve yapıya PEO eklenmesi saydamlık ve direnç özelliklerini etkilemektedir.

Uygulanan ard işlem ile yüzeyden nanolif yapısı bozulmadan PEO uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Ard işlemler sonrası yüzey direnci değerleri 6,77 k $\Omega$ /sq'a kadar düşürülmüştür. Aynı zamanda bu yüzeylerde %86,07'lik saydamlık değeri elde

edilmiştir. Bu değerler PEO'nun yapıdan başarı ile uzaklaştığını göstermektedir. Aynı zamanda yapılan yüzey karakterizasyonları ard işlem sonrası nanolif yapısının bozulmadığını ortaya koymaktadır.

**Elektroplating ile bakır kaplanan PCL nanolifli yüzeyler:** Tez çalışmasında izlenen ikinci yöntem, iletken olmayan nanolifli yüzeylerin elektroplating yöntemi ile farklı sürelerde bakır kaplanarak iletken hale getirilmesidir. Bu aşamada öncelikle metal çerçeveler üzerine iletken olmayan PCL nanoliflerin 10 dakika boyunca depozisyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, elektroplating işlemi öncesi numuneleri bir miktar iletken hale getirmek amacıyla Au/Pd (5 nm) kaplama yapılmıştır. Au/Pd kaplama işleminden sonra ise metal çerçeveler üzerine 10 dakika boyunca depozisyonu yapılan nanolifli yüzeyler, elektroplating çözeltisi içerisinde 1-3-5-30 dakika boyunca bakır ile kaplanmıştır.

Elektroplating sonrası yapılan yüzey incelemelerinde; elektroplating işlemlerinin yüzeylere zarar vermediği, lif yapısının korunduğu görülmüştür. Elektroplating işlemlerinde bakırın yüzeylerin kenarlarından kaplanmaya başladığı, artan süre ile bakır kaplamanın yüzeye yayıldığı görülmüştür. Elektroplating ile 30 dakika boyunca bakır kaplanan yüzeylerde, yüzeylerin tamamen bakır ile kaplandığı görülmüştür. SEM görüntüleri, liflerin tek tek bakır ile kaplanabildiğini göstermektedir. Ancak bakır kaplama süresinin artması ile bakır, nanolifli yüzeylerin gözeneklerini kapatmakta ve bu durumda saydamlık neredeyse tamamen kaybolmaktadır. Bakır ile kaplanan bölgelerde yapılan yüzey direnci ölçümlerinde miliohm/sq seviyelerinde yüzey dirençleri elde edilmiştir. Bu durumda numuneler çok iletken hale gelmekte, ancak optik saydamlık özelliklerini kaybetmektedir. Elektroplating ile bakır kaplama işleminde en iletken nanolif yapısının elde edildiği, ancak saydamlığın kaybolduğu görülmektedir.

Tez kapsamında yapılan bütün çalışmalar ve uygulanan yaklaşımlar değerlendirildiğinde; PEDOT:PSS/PEO nanolifli yüzeylerde düşük yüzey direnci değerlerine ulaşılabildiği görülmektedir. Bu yüzeylerde artan depozisyon süresi ile yüzey dirençlerinde büyük miktarda düşüş tespit edilmiştir. Bu değerleri daha da düşürmek

adına, yüzeylere ard işlem uygulanmıştır. Ard işlemler sonrası numune dirençlerinde büyük miktarda düşüş elde edilebilmiştir.

En düşük yüzey direnci değerlerine ise elektroplating ile bakır kaplanan numunelerde ulaşılmıştır. Bu numunelerde miliohm seviyelerinde değerler elde edilmiştir. Ancak burada saydamlıkta büyük kayıplar yaşanmıştır. Bu numuneler, optik saydamlık gerektirmeyen, yüksek iletkenlik gerektiren numunelerde kullanım alanı bulabilir.

Optoelektronik uygulamalar denildiğinde, telefon, elektronik okuyucular, tablet ve bilgisayar ekranları gibi dokunmatik ekranlar akla gelmektedir. Ayrıca, özellikle kış aylarında araba camlarında veya kayak sporu ile uğraşan insanların taktığı gözlüklerde buğu problemi yaşanmaktadır. İletken ve saydam yüzeylerin kullanımı ile bu tip problemlerin önüne geçilebilmektedir. Bu uygulamalarda, yüzeylerin belirli direnç ve saydamlığa sahip olması beklenir. Tez kapsamında araştırılan farklı yaklaşımların denemesi ile üretilen nanolifli yüzeyler, sahip oldukları farklı iletkenlik ve saydamlık özellikleri sebebiyle birçok farklı uygulamada kullanım imkânı bulacaktır. Optoelektronik uygulamalar için gerekli olan optik saydamlık ve yüzey direnci değerlerini sağlayan polimer grubu PEDOT:PSS olmakla birlikte, elektroplating ile bakır kaplanan yüzeylerin de optoelektronik uygulamalar dışında çeşitli uygulamalarda kullanım potansiyelinin olabileceği ön görülmektedir.

Bütün sonuçlar değerlendirildiğinde optoelektronik uygulamalar için yeterli iletkenlik ve saydamlık değerlerini sağlayan nanoliflerin üretimi için en uygun yaklaşımın; kendiliğinden iletken olan PEDOT:PSS grubunun kullanımı ve bu yüzeylere ard işlem uygulanması olduğu sonucuna varılabilir.

Elde edilen bilgiler ışığında, üretilen numunelerin iletkenlik değerlerinin arttırılması için numunelere farklı ard işlemlerin uygulanması, elektroplating ile bakır kaplanan yüzeylerin saydamlıklarının geliştirilmesi gibi konuların bundan sonraki çalışmalar için uygun konular olabileceği ön görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Amand, F. K., & Esmaili, A. (2020). Investigating the properties of electrospun nanofibers made of hybride polymer containing anticoagulant drugs. *Carbohydrate polymers*, 228, 115397. doi:10.1016/j.carbpol.2019.115397
- An, S., Jo, H. S., Al-Deyab, S. S., Yarin, A. L., & Yoon, S. S. (2016a). Nano-textured copper oxide nanofibers for efficient air cooling. *Journal of Applied Physics*, 119(6), 065306. doi:10.1063/1.4941543
- An, S., Jo, H. S., Kim, D. Y., Lee, H. J., Ju, B. K., Al-Deyab, S. S., ... & Yoon, S. S. (2016b). Self-junctioned copper nanofiber transparent flexible conducting film via electrospinning and electroplating. *Advanced Materials*, 28(33), 7149-7154. doi:10.1002/adma.201506364
- An, S., Kim, Y. I., Jo, H. S., Kim, M. W., Lee, M. W., Yarin, A. L., & Yoon, S. S. (2017). Silver-decorated and palladium-coated copper-electroplated fibers derived from electrospun polymer nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, 327, 336-342. doi:10.1016/j.cej.2017.06.076
- Arai, S., & Endo, M. (2004). Carbon nanofiber-copper composites fabricated by electroplating. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(3), C25. doi:10.1149/1.1644354
- Badre, C., Marquant, L., Alsayed, A. M., & Hough, L. A. (2012). Highly conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) films using 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ionic liquid. *Advanced Functional Materials*, 22(13), 2723-2727. doi:10.1002/adfm.201200225
- Begum, H. A., & Khan, K. R. (2017). Study on the various types of needle based and needleless electrospinning system for nanofiber production. *Int. J. Text. Sci*, 6, 110-117. doi:10.5923/j.textile.20170604.03
- Bessaire, B., Mathieu, M., Salles, V., Yeghoyan, T., Celle, C., Simonato, J. P., & Brioude, A. (2017). Synthesis of continuous conductive PEDOT: PSS nanofibers by electrospinning: A conformal coating for optoelectronics. *ACS applied materials & interfaces*, 9(1), 950-957. doi:10.1021/acsami.6b13453
- Bognitzki, M., Czado, W., Frese, T., Schaper, A., Hellwig, M., Steinhart, M., .. & Wendorff, J. H. (2001). Nanostructured fibers via electrospinning. *Advanced materials*, 13(1), 70-72. doi:10.1002/1521-4095(200101)13:1<70::AID-ADMA70>3.0.CO;2-H
- Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., & Martin, D. C. (1999). Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 40(26), 7397-7407. doi:10.1016/S0032-3861(98)00866-0
- Cárdenas-Martínez, J., España-Sánchez, B. L., Esparza, R., & Ávila-Niño, J. A. (2020). Flexible and transparent supercapacitors using electrospun PEDOT: PSS electrodes. *Synthetic Metals*, 267, 116436. doi:10.1016/j.synthmet.2020.116436

- Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (2004). Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, 37(2), 573-578. doi:10.1021/ma0351975
- Dong, R., Ma, P. X., & Guo, B. (2020). Conductive biomaterials for muscle tissue engineering. *Biomaterials*, 229, 119584. doi:10.1016/j.biomaterials.2019.119584
- Döbbelin, M., Marcilla, R., Salsamendi, M., Pozo-Gonzalo, C., Carrasco, P. M., Pomposo, J. A., & Mecerreyes, D. (2007). Influence of ionic liquids on the electrical conductivity and morphology of PEDOT: PSS films. *Chemistry of materials*, 19(9), 2147-2149. doi:10.1021/cm070398z
- Eslah, S., & Nouri, M. (2019). Synthesis and characterization of tungsten trioxide/polyaniline/polyacrylonitrile composite nanofibers for application as a counter electrode of DSSCs. *Russian Journal of Electrochemistry*, 55(4), 291-304. doi:10.1134/S1023193519030054
- Feng, Z. Q., Wu, J., Cho, W., Leach, M. K., Franz, E. W., Naim, Y. I., ... & Martin, D. C. (2013). Highly aligned poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)(PEDOT) nano-and microscale fibers and tubes. *Polymer*, 54(2), 702-708. doi:10.1016/j.polymer.2012.10.057
- Gadisa, A., Tvingstedt, K., Admassie, S., Lindell, L., Crispin, X., Andersson, M. R., ... & Inganäs, O. (2006). Transparent polymer cathode for organic photovoltaic devices. *Synthetic metals*, 156(16-17), 1102-1107. doi:10.1016/j.synthmet.2006.07.006
- Garrudo, F. F., Chapman, C. A., Hoffman, P. R., Udangawa, R. W., Silva, J. C., Mikael, P. E., ... & Linhardt, R. J. (2019). Polyaniline-polycaprolactone blended nanofibers for neural cell culture. *European Polymer Journal*, 117, 28-37. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.04.048
- Ghanatian, H. R., Rahmanifar, M. S., & Mosavi, M. F. (2011, September). High Performance Electrochemical Supercapacitor Based on Self-doped Polyaniline and Polypyrrole Nanofibers. In *The 62st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. The 62st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Erişim adresi: [http://research.shahed.ac.ir/WSR/SiteData/PaperFiles/5520\\_613305120.pdf](http://research.shahed.ac.ir/WSR/SiteData/PaperFiles/5520_613305120.pdf)
- Ghorbani, M. M., Taherian, R. (2018). *Method of measuring electrical properties of material*. Taherian, R., & Kausar, A. (Ed.), Electrical conductivity in polymer-based composites experiments, modelling, and applications (s. 365-393). Chennai, India: William Andrew.
- Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R., & Simonato, J. P. (2020). Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science*, 108, 100616. doi:10.1016/j.pmatsci.2019.100616

- Haacke, G. (1976). New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics*, 47(9), 4086-4089. doi:10.1063/1.323240
- Hou, L., Wang, N., Wu, J., Cui, Z., Jiang, L., & Zhao, Y. (2018). Bioinspired superwettability electrospun micro/nanofibers and their applications. *Advanced Functional Materials*, 28(49), 1801114. doi:10.1002/adfm.201811140
- Hsu, C. M., & Shivkumar, S. (2004). N, N-Dimethylformamide Additions to the Solution for the Electrospinning of Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) Nanofibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(4), 334-340. doi:10.1002/mame.200300224
- Huang, T. M., Batra, S., Hu, J., Miyoshi, T., & Cakmak, M. (2013). Chemical cross-linking of conducting poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate)(PEDOT: PSS) using poly (ethylene oxide)(PEO). *Polymer*, 54(23), 6455-6462. doi:10.1016/j.polymer.2013.09.046
- Huh, J. W., Jeon, H. J., & Ahn, C. W. (2017). Flexible transparent electrodes made of core-shell-structured carbon/metal hybrid nanofiber mesh films fabricated via electrospinning and electroplating. *Current Applied Physics*, 17(11), 1401-1408. doi:10.1016/j.cap.2017.07.016
- Hyll, C. (2012). *Infrared Emittance of Paper: Method Development, Measurements and Application* (Doctoral dissertation, KTH Royal Institute of Technology). doi:10.13140/RG.2.1.3457.8965
- Kashyap, R., Kumar, R., Kumar, M., Tyagi, S., & Kumar, D. (2019). Polyaniline nanofibers based gas sensor for detection of volatile organic compounds at room temperature. *Materials Research Express*, 6(11), 1150d3. doi:10.1088/2053-1591/ab4e43
- Kızıldag, N., Ucar, N., Demirsoy, N., Sezer, E., Ustamehmetoğlu, B., Eren, O., ... & Guner, S. (2015). The effects of dopant and solvent on morphology, conductivity and mechanical properties of polyacrylonitrile/polyaniline composite nanofibers. *Tekstil ve Mühendis*, 22(97). doi:10.7216/130075992015229701
- Kim, Y. H., Sachse, C., Machala, M. L., May, C., Müller-Meskamp, L., & Leo, K. (2011). Highly conductive PEDOT: PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 21(6), 1076-1081. doi:10.1002/adfm.201002290
- Ko, F. K., & Wan, Y. (2014). *Introduction to nanofiber materials*. (s. 7). New York: Cambridge University Press.
- Kroon, R., Mengistie, D. A., Kiefer, D., Hynynen, J., Ryan, J. D., Yu, L., & Müller, C. (2016). Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure-property relationships. *Chemical Society Reviews*, 45(22), 6147-6164. doi:10.1039/C6CS00149A

- Lapkin, D. A., Malakhov, S. N., Demin, V. A., Chvalun, S. N., & Feigin, L. A. (2019). Hybrid polyaniline/polyamide-6 fibers and nonwoven materials for assembling organic memristive elements. *Synthetic Metals*, 254, 63-67. doi:10.1016/j.synthmet.2019.05.016
- Lee, J. S., Choi, K. H., Ghim, H. D., Kim, S. S., Chun, D. H., Kim, H. Y., & Lyoo, W. S. (2004). Role of molecular weight of atactic poly (vinyl alcohol)(PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1638-1646. doi:10.1002/app.20602
- Lee, S. H., Park, H., Kim, S., Son, W., Cheong, I. W., & Kim, J. H. (2014). Transparent and flexible organic semiconductor nanofilms with enhanced thermoelectric efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(20), 7288-7294. doi:10.1039/c4ta00700j
- Li, D., & Xia, Y. (2004a). Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano letters*, 4(5), 933-938. doi:10.1021/nl049590f
- Li, D., & Xia, Y. (2004b). Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. *Advanced materials*, 16(14), 1151-1170. doi:10.1002/adma.200400719
- Li, T., Wang, X., Liu, P., Yang, B., Diao, S., & Gao, Y. (2019). Synthesis of feather fan-like PANI electrodes for supercapacitors. *Synthetic Metals*, 258, 116194. doi:10.1016/j.synthmet.2019.116194
- Liu, W., Zhang, J., & Liu, H. (2019). Conductive bicomponent fibers containing polyaniline produced via side-by-side electrospinning. *Polymers*, 11(6), 954. doi:10.3390/polym11060954
- MacDiarmid, A. G. (2001). "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40(14), 2581-2590. doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2
- Massaglia, G., Chiodoni, A., Marasso, S. L., Pirri, C. F., & Quaglio, M. (2018). Electrical conductivity modulation of crosslinked composite nanofibers based on PEO and PEDOT: PSS. *Journal of Nanomaterials*, 2018. doi:10.1155/2018/3286901
- Mit-Uppatham, C., Nithitanakul, M., & Supaphol, P. (2004). Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(17), 2327-2338. doi:10.1002/macp.200400225
- Mulholland, E. J. (2020). Electrospun biomaterials in the treatment and prevention of scars in skin wound healing. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, 481. doi:10.3389/fbioe.2020.00481
- Nardes, A. M., Janssen, R. A., & Kemerink, M. (2008). A morphological model for the solvent-enhanced conductivity of PEDOT: PSS thin films. *Advanced Functional Materials*, 18(6), 865-871. doi:10.1002/adfm.200700796
- Niu, Q., Huang, W., Tong, J., Lv, H., Deng, Y., Ma, Y., ... & Huang, W. (2018). Understanding the mechanism of PEDOT: PSS modification via solvent on the

morphology of perovskite films for efficient solar cells. *Synthetic Metals*, 243, 17-24. doi:10.1016/j.synthmet.2018.05.012

Ouyang, J., Chu, C. W., Chen, F. C., Xu, Q., & Yang, Y. (2005). High-conductivity poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials*, 15(2), 203-20. doi.org/10.1002/adfm.200400016

Park, S. W., Oh, T. H., Hwang, J. S., & Lee, Y. J. (2016). Effect of solvent and blended polymer on electrical conductivity of PEDOT: PSS/polymer blended nanofibers. *Fibers and Polymers*, 17(8), 1171-1174. doi: 10.1007/s12221-016-6468-x

Ramakrishna, S. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Singapore: World scientific.

Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*, 50(8), 962-1079. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.05.002

Reneker, D. H., & Yarin, A. L. (2008). Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49(10), 2387-2425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002

Rudnik, E. (2008). *Compostable polymer materials' technology & engineering*. (s. 58). Chennai, India: Charon Tec.

Stridsberg, K. M., Ryner, M., & Albertsson, A. C. (2002). Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture. *Degradable aliphatic polyesters*, 41-65. doi: 10.1007/3-540-45734-8\_2

Sugimoto, R., Lee, J. H., Lee, J. H., Jin, H. E., Yoo, S. Y., & Lee, S. W. (2019). Bacteriophage nanofiber fabrication using near field electrospinning. *RSC Advances*, 9(67), 39111-39118. doi: 10.1039/C9RA07510K

Sun, Y., Cheng, S., Lu, W., Wang, Y., Zhang, P., & Yao, Q. (2019). Electrospun fibers and their application in drug controlled release, biological dressings, tissue repair, and enzyme immobilization. *RSC advances*, 9(44), 25712-25729. doi: 10.1039/C9RA05012D

Thandavamoorthy, S., Gopinath, N., & Ramkumar, S. S. (2006). Self-assembled honeycomb polyurethane nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(5), 3121-3124. doi: 10.1002/app.24333

Wang, C., Chien, H. S., Hsu, C. H., Wang, Y. C., Wang, C. T., & Lu, H. A. (2007). Electrospinning of polyacrylonitrile solutions at elevated temperatures. *Macromolecules*, 40(22), 7973-7983. doi: org/10.1021/ma070508n

Wannatong, L., Sirivat, A., & Supaphol, P. (2004). Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*, 53(11), 1851-1859. doi: 10.1002/pi.1599

Wei, L., Sun, R., Liu, C., Xiong, J., & Qin, X. (2019). Mass production of nanofibers from needleless electrospinning by a novel annular spinneret. *Materials & Design*, 179, 107885. doi: 10.1016/j.matdes.2019.107885

- Wooten, F. (2013). *Optical properties of solids*. (s. 5). New York: Academic press.
- Wu, J., Wang, N., Zhao, Y., & Jiang, L. (2013). Electrospinning of multilevel structured functional micro-/nanofibers and their applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(25), 7290-7305. doi: 10.1039/c3ta10451f
- Xia, Y., & Ouyang, J. (2011). PEDOT: PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13), 4927-4936. doi: 10.1039/c0jm04177g
- Xia, Y., & Ouyang, J. (2012). Highly conductive PEDOT: PSS films prepared through a treatment with geminal diols or amphiphilic fluoro compounds. *Organic electronics*, 13(10), 1785-1792. doi: 10.1016/j.orgel.2012.05.039
- Xia, Y., Sun, K., & Ouyang, J. (2012). Highly conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(1), 5325-5332. doi: 10.1039/C1EE02475B
- Xiong, S., Zhang, Y., Wang, Y., Wu, B., Chu, J., Wang, X., ... & Chen, Z. (2020). Comparative study on the supercapacitive properties of PANI nanofibers, nanotubes, and nanospheres. *High Performance Polymers*, 32(5), 600-608. doi: 10.1177/0954008319890644
- Zampetti, E., Pantalei, S., Muzyczuk, A., Bearzotti, A., De Cesare, F., Spinella, C., & Macagnano, A. (2013). A high sensitive NO<sub>2</sub> gas sensor based on PEDOT–PSS/TiO<sub>2</sub> nanofibres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 390-398. doi: 10.1016/j.snb.2012.10.005
- Zhang, D., & Chang, J. (2007). Patterning of electrospun fibers using electroconductive templates. *Advanced Materials*, 19(21), 3664-3667. doi: 10.1002/adma.200700896
- Zhao, S., Wu, X., Wang, L., & Huang, Y. (2004). Electrospinning of ethyl–cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1), 242-246. doi:10.1002/app.13196
- Zhao, W., Yalcin, B., & Cakmak, M. (2015). Dynamic assembly of electrically conductive PEDOT: PSS nanofibers in electrospinning process studied by high speed video. *Synthetic Metals*, 203, 107-116. doi 10.1016/j.synthmet.2015.02.018
- Zuo, W., Zhu, M., Yang, W., Yu, H., Chen, Y., & Zhang, Y. (2005). Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning. *Polymer Engineering & Science*, 45(5), 704-709. doi: 10.1002/pen.20304